

Estudio de la corrosión isotérmica en ambientes simulados de refinería: oxidación, oxidación-carburización y oxidación-nitridación, considerando el efecto de vapor de agua sobre el acero ASTM A335 P92 a altas temperaturas

Juan Carlos Orozco Agamez

Trabajo de grado para optar el título de: Magister en Ingeniería Química

Director

Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov

Doctor en Ciencias Técnicas

Codirector

Ph.D. Dario Yesid Peña

Doctor en corrosión

M.Sc. Anibal Alviz Meza

Magister en Ingeniería Química

Universidad industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A ti Gretel, gracias por darme amor, apoyo y acompañarme a tomar este riesgo de vida que hoy encuentra este resultado materializado.

A mis padres y hermanos, que son y serán por siempre mi mayor inspiración.

A mi amada abuela María, la cual desde el cielo se regocija al ver como su nieto va cumpliendo sueños e ilusiones.

A Ian y Lola, por ser mis mejores acompañantes en medio de noches llenas de artículos, libros y lápices.

Agradecimientos

Inicialmente me gustaría agradecer a Dios, por brindarme salud y vida para poder llevar a cabo el desarrollo de esta investigación.

Al Doctor Viatcheslav Kafarov, por aceptarme en el Centro de Investigación para el Desarrollo Sostenible en Industria y Energía (CIDES), y toda la confianza depositada en mí.

Al Doctor Darío Yesid Peña Ballesteros, por aceptarme en el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), así como por su invaluable apoyo constante e incondicional.

A mis amigos y compañeros de los grupos de investigación CIDES y GIC, los cuales siempre estuvieron dispuestos a ayudarme en todo momento, en verdad muchas gracias.

A los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, Microscopia, Ciencia de superficies y Difracción de Rayos X de la Universidad Industrial de Santander, por toda la colaboración brindada.

Tabla de contenido

Introducción	23
1. Marco teórico y estado del arte	26
1.1. Corrosión en la industria	26
1.2. Aceros ferríticos, evolución y aplicaciones en procesos a altas temperaturas	27
1.3. Generalidades del acero ASTM A335 P92.....	29
1.4. Oxidación a altas temperaturas	32
1.5. Oxidación- nitridación a altas temperaturas	35
1.6. Oxidación-carburización a altas temperaturas	37
1.7. Cinética y termodinámica de corrosión	40
2. Hipótesis.....	43
3. Objetivos	44
3.1. Objetivo general.....	44
3.2. Objetivos específicos	44
4. Metodología	45
4.1. Etapa 1: Obtención de atmósferas de estudio y determinación de variables	46
4.1.1 Actividades.	46
4.2. Etapa 2: Diseño del experimento, calibraciones del experimento y pruebas preliminares	47
4.2.1 Actividades	47
4.3. Etapa 3: Preparación de cupones y cálculos de gravimetría discontinua.....	50

4.3.1 Actividades.	52
4.4. Etapa 4: Exposición del material con los diferentes ambientes	53
4.4.1 Actividades	53
4.5. Etapa 5: Estudio cinético.....	54
4.5.1 Actividades.	54
4.6. Etapa 6: Caracterización del acero y análisis físicos	55
4.6.1 Actividades.	55
4.7. Etapa 7: Simulación de productos de corrosión.....	57
4.7.1 Actividades	57
4.8. Etapa 8: Elaboración de artículos e informes.....	57
4.8.1 Actividades	58
5. Resultados	58
5.1. Obtención de la mezcla modelo	58
5.2. Ambiente Oxidación-Vapor de Agua	61
5.2.1 Cinética química para el ambiente oxidación-vapor de agua	61
5.2.2 Determinación de productos de corrosión para la atmósfera oxidación-vapor de agua.	67
5.2.3 Análisis del material para la atmósfera oxidación-vapor de agua	74
5.3. Ambiente oxidación-nitridación-vapor de Agua.....	89
5.3.1 Cinética química.	90

5.3.2 Determinación de productos de corrosión para la atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua.....	95
5.3.3 Análisis del material para la atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua.....	102
5.4. Ambiente oxidación-carburización-vapor de agua.	116
5.4.1 Cinética química	117
5.4.2 Determinación de productos de corrosión para la atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua	121
5.4.3 Análisis morfológico del material para la atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua	128
6. Conclusiones	142
7. Divulgación de resultados	143
Referencias bibliográficas.....	146
Apéndices.....	152

Lista de tablas

Tabla 1. Evolución de los aceros ferríticos-martensíticos 9-12 % Cr-Mo.....	29
Tabla 2. Composición química acero ASTM A335 P92.	30
Tabla 3. Mezclas combustibles representativas del gas natural y del gas de refinería.	58
Tabla 4. Condiciones de proceso de las corrientes de entrada.....	59
Tabla 5. Mezcla de productos de combustión resultante.	60
Tabla 6. Composición molar atmósfera oxidación-vapor de agua.	61
Tabla 7. Leyes cinéticas del acero ASTM A335 P92 expuesto a el ambiente oxidación-vapor. .	63
Tabla 8. Composición molar atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua.....	90
Tabla 9. Leyes cinéticas del acero ASTM A335 P92 expuesto a el ambiente de oxidación-nitridación-vapor.....	91
Tabla 10. Composición molar atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua.	117
Tabla 11. Leyes cinéticas del acero ASTM A335 P92 expuesto a el ambiente oxidación-carburización-vapor.	118

Lista de Figuras

Figura 1. Simultanea nitrificación y oxidación de una aleación Ni-Cr-Al expuesta a aire a 1100°C (D. Young, 2015).	36
Figura 2. a) Carburización interna y oxidación de un acero inoxidable 304 expuesto a CO-CO ₂ -Ar a 700°C. b) Carburización interna de un acero Fe-7.5Cr expuesto 1000°C donde se observa la presencia de precipitados M ₇ C ₃ (D. Young, 2015).	39
Figura 3. Ataque ocasionado por metal dusting sobre el acero tipo 310SS utilizado para la manufactura de fibras de carbono. Vista general (D. J. Young, 2007).	40
Figura 4. Ataque ocasionado por Metal dusting sobre el acero tipo 310SS utilizado para la manufactura de fibras de carbono. Sección transversal de la muestra (D. J. Young, 2007).	40
Figura 5. Leyes cinéticas de corrosión a altas temperaturas.	41
Figura 6 .Etapas para el desarrollo de los objetivos planteados.	46
Figura 7.Montaje experimental.	51
Figura 8. Forma y dimensiones de los cupones.	52
Figura 9. Simulación del proceso de combustión.	60
Figura 10. Graficas ganancia de masa vs tiempo de exposición para la atmósfera oxidación – vapor de agua.	64
Figura 11. Graficas de velocidad de corrosión vs tiempo de exposición para el ambiente oxidación-vapor de agua.	66

Figura 12. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.	67
Figura 13. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.	68
Figura 14. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.	69
Figura 15. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.	70
Figura 16. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.	71
Figura 17. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.	71
Figura 18. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.	72
Figura 19. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750°C.	73
Figura 20. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación-vapor de agua a 750 °C y 200 h.	74
Figura 21. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h y 450 °C.	76

Figura 22. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h de exposición y 550 °C.....	77
Figura 23. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h de exposición y 650 °C.....	78
Figura 24. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h de exposición y 750 °C.....	79
Figura 25. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 450 °C.....	80
Figura 26. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 550 °C.....	81
Figura 27. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 650°C.....	83
Figura 28. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 750°C.....	84
Figura 29. Micrografías del acero ASTM A335 P92 antes de la exposición a los ambientes corrosivos.....	85
Figura 30. Micrografías del acero ASTM A335 P92 después de 200 h de exposición al ambiente oxidación-vapor de agua a)750 °C b)650 °C c)550 °C d)450 °C.....	87
Figura 31. Microdureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-vapor de agua.....	88

Figura 32. Dureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-vapor de agua.	89
Figura 33. Graficas ganancia de masa vs tiempo de exposición para el ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua.	92
Figura 34. Graficas de velocidad de corrosión vs tiempo de exposición para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua.	94
Figura 35. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.....	96
Figura 36. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450°C.....	97
Figura 37. Espectro de alta resolución N1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.....	97
Figura 38. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.....	98
Figura 39. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.....	99
Figura 40. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua a 650 °C y 200 horas.	100
Figura 41. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.....	101

Figura 42. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua a 750 °C y 200 horas.	102
Figura 43. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 450 °C.....	103
Figura 44. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 550 °C.....	105
Figura 45. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 650 °C.....	106
Figura 46. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 750 °C.....	107
Figura 47. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450°C.....	108
Figura 48. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.....	109

- Figura 49. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C..... 111
- Figura 50. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C..... 112
- Figura 51. Micrografías del acero ASTM A335 P92 después de 200 horas de exposición al ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua a)750 °C b)650 °C c)550 °C d)450 °C..... 114
- Figura 52. Microdureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua. 115
- Figura 53. Dureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua. 116
- Figura 54. Graficas ganancia de masa vs tiempo de exposición para la ambiente oxidación – carburización-vapor de agua. 119
- Figura 55. Graficas de velocidad de corrosión vs tiempo de exposición para el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua..... 121
- Figura 56. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C. 122
- Figura 57. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C. 123

- Figura 58. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C. 124
- Figura 59. Espectro de alta resolución C1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C. 125
- Figura 60. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C. 125
- Figura 61. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C. 126
- Figura 62. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C. 127
- Figura 63. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) de la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación- carburización-vapor de agua a 750 °C y 200 horas..... 127
- Figura 64. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 450 °C..... 129
- Figura 65. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 550 °C..... 130

- Figura 66. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 650 °C..... 131
- Figura 67. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 750 °C..... 132
- Figura 68. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C..... 134
- Figura 69. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C..... 135
- Figura 70. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C..... 136
- Figura 71. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C..... 138
- Figura 72. Micrografías del acero ASTM A335 P92 después de 200 horas de exposición al ambiente de oxidación- carburización-vapor de agua a) 750 °C b) 650 °C c)550 °C d) 450 °C..... 139

Figura 73. Microdureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-carburización-vapor de agua..... 141

Figura 74. Dureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-carburización-vapor de agua. 141

Lista de apéndices

Apéndice A. Obtención de la atmósfera de oxidación-vapor de agua.....	152
Apéndice B. Calibración humidificador mezcla oxidación- vapor de agua.	154
Apéndice C. Determinación de la ganancia de masa para el ambiente Oxidación-Vapor de agua.	154
Apéndice D. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para el ambiente de oxidación- vapor de agua.	157
Apéndice E. Cálculo De La Velocidad De Corrosión para el ambiente de oxidación-vapor de agua.	160
Apéndice F. Obtención de la atmosfera de oxidación-nitridación-vapor de agua.....	162
Apéndice G. Calibración humidificador mezcla oxidación-nitridación- vapor de agua.	163
Apéndice H. Determinación de la ganancia de masa para el ambiente Oxidación-Nitridación- Vapor de agua.	163
Apéndice I. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para el ambiente de oxidación- nitridación-vapor de agua.	166
Apéndice J. Cálculo de la velocidad de corrosión para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua.	170
Apéndice K. Obtención de la atmosfera de oxidación-carburización-vapor de agua.....	172
Apéndice L. Calibración humidificador mezcla oxidación-carburización- vapor de agua.	174
Apéndice M. Determinación de la ganancia de masa para el ambiente Oxidación-Carburización- Vapor de agua.	174

Apéndice N. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua.	177
Apéndice O. Cálculo De La Velocidad De Corrosión para el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua.	180
Apéndice P. Simulación de productos de corrosión teóricos por medio del software HSC Chemistry 6.0.....	182

Resumen

Título: Estudio de la corrosión isotérmica en ambientes simulados de refinería: oxidación, oxidación-carburización y oxidación-nitridación, considerando el efecto de vapor de agua sobre el acero ASTM A335 P92 a altas temperaturas ¹

Autor: Juan Carlos Orozco Agamez ²

Palabras claves: Refinería, corrosión, oxidación, carburización, nitridación, acero ASTM A335 P92.

Descripción:

La necesidad permanente que involucra mantener y mejorar la eficiencia en los procesos de producción a nivel industrial promueve el uso de altas temperaturas, lo que favorece la presencia de ambientes corrosivos más severos sobre los materiales con los que trabajan los diferentes equipos. En esta investigación se estudió el comportamiento corrosivo del acero ASTM A335 P92 en ambientes simulados de refinería: oxidación, oxidación-carburización y oxidación-nitridación, considerando el efecto de vapor de agua a escala de laboratorio. Se observó el efecto del vapor de agua para los tres (3) ambientes de estudio, el cual contribuyó al desarrollo de fenómenos de volatilización y desprendimiento de las capas formadas sobre el sustrato metálico, principalmente para temperaturas iguales y superiores a 650 °C. El fenómeno de carburización en el material fue evidenciado especialmente para las condiciones de temperatura de trabajo de 650 °C y 200 horas de exposición. De igual manera, el fenómeno de nitridación se observó principalmente para la temperatura de trabajo de 750°C y 200 horas de exposición. En lo relacionado a la cinética química del material de estudio, fue posible observar un carácter logarítmico para los ambientes corrosivos oxidación-vapor de agua (450 °C) y oxidación-nitridación-vapor de agua (450 y 550 °C); asimismo, para las atmósferas corrosivas de oxidación-carburización-vapor de agua (450, 550, 650 y 750 °C), oxidación-nitridación-vapor de agua (650 y 750 °C) y oxidación-vapor de agua (550,650 y 750 °C), se obtuvieron cinéticas de carácter parabólico en el material.

¹ Trabajo de grado de Maestría.

² Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ph.D. Dario Yesid Peña. Codirector: M.Sc. Anibal Alviz.

Abstract

Title: Study of isothermal corrosion in simulated refinery environments: oxidation, oxidation-carburization and oxidation-nitridation, considering the effect of steam vapor on ASTM A335 P92 steel at high temperatures ³

Author: Juan Carlos Orozco Agamez ⁴

Keywords: Refinery, corrosion, oxidation, carburization, nitridation, ASTM A335 P92 steel.

Description:

The permanent need that involves maintaining and improving efficiency in industrial production processes promotes the use of high temperatures, allowing the presence of more severe corrosive environments on the materials with which the different equipment works. In this research the corrosive behavior of ASTM A335 P92 steel in simulated refinery environments was studied: oxidation, oxidation-carburization, and oxidation-nitridation, considering the effect of water vapor at laboratory scale. The effect of water vapor was observed for the study environments, which contributed to the development of volatilization phenomena of the layers formed on the metallic substrate, mainly for temperatures above 650 ° C. The carburization phenomenon in the material was evidenced especially for the conditions of working temperature of 650 ° C and 200 hours of exposure. Likewise, the nitridation phenomenon was observed mainly for the working temperature of 750 ° C and 200 hours of exposure. It was possible to observe a logarithmic character for the corrosive environments oxidation-steam of water (450 ° C) and oxidation-nitridation-steam of water (450 and 550 ° C); also, for the corrosive atmospheres of oxidation-carburization-steam (450, 550, 650 and 750 ° C), oxidation-nitridation-water vapor (650 and 750 ° C) and oxidation-steam of water (550,650 and 750) ° C, parabolic kinetics were obtained in the material.

³ Master's Degree Work.

⁴ Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Dr.Sc. Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ph.D. Dario Yesid Peña. Codirector: M.Sc. Anibal Alviz.

Introducción

La necesidad permanente que involucra mantener y mejorar la eficiencia en los procesos de producción a nivel industrial promueve el uso de altas temperaturas, lo que favorece la presencia de ambientes corrosivos más severos sobre los materiales con los que trabajan los diferentes equipos. En un complejo industrial más del 70% de los materiales constructivos son metales, y dependiendo de las características y usos de dicha locación, la mayoría de los metales utilizados son aceros al carbono, es decir, se trata de materiales ferrosos de baja aleación y muy susceptibles al ataque por corrosión debido a la interacción con las diferentes atmósferas predominantes (Casallas Salinas, 2011). Para el año 2015 el costo directo anual aproximado de la corrosión para los Estados Unidos se estimó en USD 500000 millones, lo que representa alrededor de 3.1 % del producto interno bruto de ese país (Nausha Arar, Bruce Mackay, Oystein Birketveit, Marko Stipanicev, 2016).

El deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales implica una reducción en su resistencia a la termofluencia, fatiga térmica, esfuerzos internos y diferencias de expansión térmica entre el material base y los productos de corrosión formados (Dario Yesid Peña B., Hugo Estupiñán D, José Chacón Nava, Danaies Infanzon, 2014). Estas disminuciones en las propiedades del material traen como consecuencia fallas en los equipos, causando grandes pérdidas económicas en la industria, principalmente por las paradas inesperadas de producción. Además, esta situación implica una alta frecuencia de mantenimiento correctivo y de protección a corto plazo, así como la sustitución completa de los materiales expuestos a condiciones atmosféricas agresivas. Según Gil, de todas las fallas operacionales en la industria, la más importante es la corrosión con el 33% de los casos (Gil De Fuentes, 2013). Asimismo, se estima que los países industrializados gastan

alrededor de un 5% de su producto interno bruto en prevenir y corregir problemas relacionados con la corrosión (Gómez de León Hijes, F. C, Alcaraz Lorente, 2004).

Para contrarrestar esta situación se han desarrollado materiales como los aceros ferríticos, los cuales son una serie de aleaciones que favorecen el aumento de la vida de los componentes metálicos de los equipos, además de poder operar cada vez a temperaturas más elevadas para lograr una mayor eficiencia en la conversión de las materias primas, lo que se traduce en mayor rentabilidad en los procesos (Peña-Ballesteros, Vásquez-Quintero, Laverde-Cataño, & Serna G, 2012). Se ha demostrado que, a pesar de las temperaturas altas, estos aceros se comportan muy bien en ambientes corrosivos durante operaciones en atmósferas con presencia de aire.

El acero Ferrítico ASTM A335 P92, es un material ampliamente utilizado en la industria petroquímica, en equipos como: calderas, supercalentadores e intercambiadores de calor. Específicamente, el uso de estos materiales se concentra en transportar el vapor a su temperatura más alta en las modernas centrales eléctricas, desde los sobrecalentadores a la turbina de vapor y de esta a los recalentadores (Dario Yesid Peña B., Hugo Estupiñán D, José Chacón Nava, Danaies Infanzon, 2014). Este material además de ser una aleación con excelentes propiedades estructurales (fundamentalmente aportadas la presencia de elementos como V, Mo, Nb y W, entre otros), presenta una mejor resistencia a la termofluencia que la mayoría de los aceros ferríticos, debido al fortalecimiento de la solución sólida y al endurecimiento ofrecido por la adición de Wolframio (Barbadikar et al., 2015).

No obstante, cuando los aceros ferríticos se someten a altas temperaturas y largos periodos de tiempo, comienzan a aparecer las fallas en los materiales y estructuras (Gond, Chawla, Puri, & Prakash, 2010; Jones, 1993). Se cree que una de las principales razones por la que los aceros con

nueve por ciento de cromo (9% Cr) presentan velocidades de corrosión altas en presencia de gases de combustión, es debido a la presencia de vapor de agua, hecho bien registrado en la literatura (Galerie et al., 2011; Othman, Othman, Zhang, & Young, 2009; D. Young, 2015).

En estos aceros, el efecto negativo del vapor de agua en la oxidación es mayor, ya que durante la oxidación seca se produce una fina capa de cromita (Cr_2O_3), que es continua y adherente, siendo esta una capa protectora. Sin embargo, en ambientes con vapor de agua no se produce la formación de una capa con las mismas características, debido a que el agua reduce la estabilidad de la película de cromita, favoreciendo la difusión de los átomos de hierro (Fe) a través de la capa de óxido, aumentando la formación de óxidos de hierro. Además, el vapor de agua genera la formación de especies volátiles en forma de hidróxidos, lo cual puede conllevar a la reducción o pérdida total de elementos formadores de estas capas (Othman et al., 2009; D. Young, 2015). Por lo que en definitiva la presencia de vapor de agua favorece la presencia de diferentes tipos de corrosión además de la oxidación.

Los fenómenos de carburización y nitrificación son dos de los fenómenos corrosivos más importantes que se presentan en ambientes de combustión a altas temperaturas. En aleaciones severamente carburizadas, se ha podido evidenciar la formación de efectos internos en el material que pueden conllevar a la aparición de *cracking* en las aleaciones (D. Young, 2015). Por su parte, se ha podido registrar los graves efectos negativos que trae consigo la nitrificación en los materiales, debido a la posibilidad de penetrar más lejos dentro del metal que la oxidación, afectando la aleación por la aceleración del crecimiento de ataque por *creep* (Lai, 2007; Pettit, 2011).

En ese orden de ideas, el presente documento muestra inicialmente una descripción del estado

del arte de los estudios realizados con la familia de aceros de la serie ASTM A335 y específicamente el acero ASTM A335 P92 sobre ambientes corrosivos a altas temperaturas, enfocándose en los fenómenos de oxidación, nitrificación y carburización. Luego de contextualizar acerca de los últimos estudios realizados en el acero ASTM A335 P92, se presentan los objetivos planteados, seguidos de la metodología llevada a cabo para su cumplimiento, en la cual se describen cada una de las etapas y actividades realizadas en el presente trabajo. Por último, se presentan los resultados obtenidos en el estudio a escala de laboratorio de los fenómenos de oxidación, nitrificación, carburización y vapor de agua sobre el acero ASTM A335 P92, considerando cuatro temperaturas de servicio (450, 550, 650 y 750 °C) y cinco tiempos de exposición (1, 20, 50, 100 y 200 h), al igual que sus respectivos análisis, para finalizar con las conclusiones generales.

1. Marco teórico y estado del arte

1.1. Corrosión en la industria

La corrosión es uno de los factores más decisivos para determinar la vida útil de los materiales (Hallama Maroš, Tkáč Ján, Monbaliu Ornella, 2015). En la industria, los materiales utilizados para los equipos expuestos a altas temperaturas, como en procesos de generación de energía, procesamiento químico y turbinas, se ven afectados constantemente por la magnitud de los daños por corrosión, generando pérdidas económicas elevadas de aproximadamente miles de millones de dólares (Casallas Salinas, 2011).

Todos los materiales metálicos expuestos son susceptibles a cambios en su integridad física debido a los efectos de su entorno. La extensión de los procesos de corrosión puede predecirse cuando se conocen los parámetros que afectan y los mecanismos de los procesos (Katerina

Kreislova, Hana Geiplova, Lubomir Mindos, 2015). De igual manera, la corrosión aumenta el riesgo de falla en los materiales, lo que tiene un impacto considerable en los costos de mantenimiento. Debido a esto, buscando un mayor rendimiento y eficiencia en los procesos, se han ido desarrollando mejoras en las composiciones, en los procesos de revestimiento y fabricación de los materiales, soportando los efectos a altas temperaturas (Nausha Arar, Bruce Mackay, Oystein Birketveit, Marko Stipanicev, 2016; Peña-Ballesteros et al., 2012; Serna, 2003).

1.2. Aceros ferríticos, evolución y aplicaciones en procesos a altas temperaturas

En industrias en las cuales se hace necesario el funcionamiento de procesos a altas temperaturas, normalmente se utilizan los aceros ferríticos y/o martensíticos, con unas cantidades de cromo en su composición en el rango de 9 al 12 % en peso, esto básicamente se debe a las propiedades mecánicas y estructurales que ofrecen estos materiales (Rouillard & Furukawa, 2016).

El desarrollo de aceros 9-12 % cromo, se remonta a comienzos del siglo XX con la manufactura de un acero 12 % cromo y 2-5 % molibdeno para la construcción de álabes de vapor en Alemania. Sin embargo, en 1912 en la Brearkey en el Reino Unido, mientras desarrollaban aceros para altas temperaturas, descubrieron por accidente que los aceros con contenidos en cromo del 13 % y 0,2 % de carbono, presentaban un excelente comportamiento frente a la oxidación debido a que no se observaba en ellos la formación de herrumbre.

Los aceros 9-12 % cromo con menor contenido de carbono (0,1% máx) y adiciones de Mo, W, V, Nb, N y otros elementos, que poseen mayores resistencias a la ruptura por fluencia, al igual que buena resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas, se han desarrollado posteriormente (Gamo, 2016). Estos aceros han sido utilizados con éxito en diferentes aplicaciones industriales

tales como la industria petroquímica, en plantas químicas, en turbinas de gas, en plantas de generación de electricidad y en componentes de reactores de fusión nuclear, entre otros. No obstante, su principal aplicación ha sido para la fabricación de algunos componentes usados en la construcción de turbinas de gas, calderas, turbinas de vapor, plantas de generación de energía y en la construcción de rotores para las turbinas de vapor (Schmidt, Galetz, & Schütze, 2013).

Estos aceros ferríticos han ido evolucionando en las últimas décadas con el propósito de reducir costes y mejorar su resistencia a la fluencia en caliente, así como la oxidación y la corrosión a altas temperaturas y de esta forma permitir incrementar la temperatura de operación de las centrales de generación de energía a temperaturas superiores a los 600 °C (Gamo, 2016). En la Tabla 1 se puede observar claramente la evolución de los aceros ferríticos-martensíticos a partir de la década de 1960, así como la mejora de las propiedades mecánicas por medio de la sustitución o adición de algunos elementos.

En industrias en las cuales se hace necesario operar procesos a altas temperaturas, comúnmente se busca que los materiales posean características como:

- Facilidad de fabricación y buena soldabilidad.
- Alto límite de rotura por fluencia en caliente.
- Resistencia a fatiga térmica.
- Alta tenacidad y resistencia a la fragilización a temperaturas altas por largos periodos de tiempo.
- Alta resistencia a la corrosión bajo efectos de vapor de agua.

Tabla 1. Evolución de los aceros ferríticos-martensíticos 9-12 % Cr-Mo.

Año	Adición o sustitución de los elementos	Nombre del acero	Temperatura de trabajo – rotura Creep 10 ⁵ h(Mpa)
1960-70	Adición de Mo, Nb, V a aceros 9-12 % Cr	EM12, HT9, HT91.	565°C-60MPa.
1970-85	Optimización del C, Nb y V	HCM12, T91, HSCM2S, P91.	593°C-100MPa.
1985-95	Sustitución parcial de W por Mo	P92, HCM12A.	620°C-140MPa.
1995-act	Incremento de W y adición de Co	NF12, SAVE12.	650°C-180MPa.

1.3. Generalidades del acero ASTM A335 P92

Este acero es ampliamente utilizado en procesos que requieren operar a altas temperaturas (Yesid et al., 2014; D. Young, 2015) debido a la adición de elementos como W, Nb, V y Mo. Esta aleación es de gran uso en equipos para transportar vapor a altas temperaturas, principalmente debido a su buena resistencia a la fluencia y a la corrosión (Gamo, 2016). Para la manufactura de este acero, los aceros T91 y P91 han constituido la base de desarrollo (Perez, Sanchez, Ballesteros, Amador, & Duran, 2016).

Luego del desarrollo del acero ASTM A335 P91 en 1980, fue necesaria la búsqueda de nuevos aceros que resolvieran la demanda industrial exigida, por esto para aquellos con contenido de 9 % Cr, se crearon el P911 y P92, los cuales entre sus propiedades presentaban una mayor resistencia al *creep* incrementándose entre un 10-20 % comparado con el P91 gracias a la adición de wolframio, reforzando el material y alta resistencia a elevadas temperaturas y a la fatiga térmica (Vaillant, 2008). En la Tabla 2 se muestra la composición química del acero P92:

Tabla 2. Composición química acero ASTM A335 P92.

Grado	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr
P92	0,115	0,454	0,013	0,003	0,220	0,119	9,140
	%Mo	%V	%N	%W	%Nb	%B	%Al
	0,400	0,155	0,039	1,979	0,055	0,002	0,011

Fuente: Laboratorio Tenaris.

La adición de cada uno de los elementos en este acero cumple con una serie de funciones de acuerdo con sus componentes principales, así:

- **Carbono:** Elemento que aumenta la dureza de los aceros, en aceros para aplicaciones a altas temperaturas el contenido de carbono se disminuye hasta 0,1 % para asegurar la ductilidad en las operaciones de soldeo, doblado y pegado. También se debe considerar que para alcanzar una adecuada resistencia a la termofluencia el límite inferior de composición de este elemento en la aleación es de 0,07% (Cortes Alvarez & Infazón Cardenas, 2009) .
- **Manganeso:** La adición de manganeso se debe esencialmente para reducir la fragilización en caliente del acero ASTM A335 P92 a temperaturas superiores a 950°C, lo cual se convierte en un mecanismo de falla durante las operaciones. Además, favorece la maleabilidad, formando carburos estables. Asimismo, este elemento actúa como desoxidante evitando que se desprendan gases, en la solidificación del acero y se originen poros en el proceso de fabricación de este.

- **Molibdeno:** Este elemento aumenta la resistencia al ablandamiento durante el templeado, limita el crecimiento del grano estructural del acero, incrementa la resistencia a la fluencia en caliente (Cortes Alvarez & Infazón Cardenas, 2009).
- **Cromo:** En pequeñas cantidades (más de 0.5%), es un elemento estabilizador y formador de carburos. En mayores cantidades (más de 9%) incrementa la resistencia del acero a la corrosión (Gamo, 2016).
- **Níquel:** Mejora las propiedades del acero frente a la fluencia, reduce el coeficiente de dilatación térmica y disminuye las conductividades eléctricas y térmicas.
- **Wolframio:** Este elemento contribuye a la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, además de permitir mantener la dureza frente a altas temperaturas.
- **Vanadio:** Este elemento tiene la capacidad de aumentar la resistencia, la tenacidad y la dureza del acero ASTM A335 P92; además, debido a su formación de carburos, estabiliza la estructura normalmente a altas temperaturas, al igual que minimiza la tendencia al crecimiento de grano permitiendo el tratamiento térmico de este acero a elevadas temperaturas.
- **Niobio:** Incrementa la resistencia a la termofluencia, previene el engrosamiento de granos y de precipitados, por lo cual aumenta la resistencia a la corrosión a altas temperaturas.
- **Boro:** Combinado con el molibdeno, este elemento mejora la resistencia y templabilidad en el acero (Dudko, Belyakov, & Kaibyshev, 2012).
- **Nitrógeno:** Se emplea en este acero para favorecer la dureza superficial, este elemento es un reforzador intersticial en las disoluciones sólidas.
- **Aluminio:** El aluminio actúa como un agente desoxidante, aumenta la resistencia frente a la exfoliación.

- **Silicio:** Mejora la resistencia a la corrosión sin perder ductilidad, además mejora la estabilidad superficial del acero.
- **Fosforo:** Este elemento es añadido con el fin de proveer un mayor límite elástico al acero, y aumentar su resistencia a la corrosión atmosférica.
- **Azufre:** La adición de azufre se debe principalmente para aumentar la maquinabilidad del acero. (Cortes Alvarez & Infazón Cardenas, 2009).

1.4. Oxidación a altas temperaturas

La oxidación es la reacción de superficie más influyente e importante a altas temperaturas. Gran parte de los ambientes industriales tienen suficiente actividad de oxígeno para permitir esta reacción, formando parte de los fenómenos de corrosión a altas temperaturas (D. Young, 2015). Cuando un metal es expuesto a algún gas oxidante a altas temperaturas, la corrosión puede ocurrir por la reacción directa del gas sin la presencia de un electrolito líquido.

Se han desarrollado una serie de estudios para explicar el fenómeno de oxidación a altas temperaturas sobre los metales, en 1923, Pilling y Bedworth, reconocieron la doble naturaleza de las películas y óxidos; con base en esto sugirieron que primeramente se da la formación de óxidos con menor volumen que el del metal consumido (D. Young, 2015). Más tarde se describiría que la relación propuesta, no dependería simplemente del cociente matemático, puesto que además deben cumplirse ciertos factores para que la película de óxido formada tenga el carácter protector.

Wagner propuso su teoría, la cual establece un punto de partida muy importante para el entendimiento del fenómeno de oxidación a altas temperaturas. En esta, las velocidades de crecimiento están basadas en la migración independiente de iones y electrones en equilibrio local

con la película, controlada por la disminución de energía libre que acompaña la combinación del metal con el oxígeno para formar un óxido (Chandra, Kranzmann, Saliwan Neumann, Oder, & Rizzo, 2015; Yesid et al., 2014).

Peña Ballesteros y colaboradores (2014); describieron el comportamiento del acero ASTM A335 P92 en un proceso de oxidación isotérmica y de ciclado térmico con temperaturas elevadas. Los resultados mostraron que el comportamiento cinético que se presentó en el acero ASTM A335 P92 para el ensayo de oxidación isotérmica fue de tipo parabólico ($x^2=kt$). Así mismo, al comparar las velocidades de oxidación del acero ASTM A335 P92 después de ser expuestos a los ensayos de oxidación isotérmica y cíclica a una misma temperatura y tiempo de exposición, se obtuvo una oxidación más alta para las probetas expuestas a la oxidación cíclica para temperaturas entre 650 y 700 °C, debido a los choques térmicos generados en cada uno de los ciclos de calentamiento y enfriamiento; los óxidos formados sobre las probetas del acero ASTM A335 P92 ensayadas isotérmicamente a 650 °C presentaron dos capas de óxidos compuestas por hierro y cromo, la capa interna se caracterizó porque evidencia menor cantidad de cromo que el presente en la capa externa. En las probetas ensayadas cíclicamente a 700 °C, la capa externa se caracterizó por que presentaba óxidos de hierro (Yesid et al., 2014).

Pérez y colaboradores (2016); evaluaron la oxidación del acero ASTM A335 P92 a temperaturas de 500 a 700 °C, en una mezcla de sales 40 % K_2SO_4 - 60 % NaCl a intervalos de 50 °C con tiempos de exposición de 1, 3, 10, 30, 100 y 150 h. Los diferentes ensayos realizados demostraron que la presencia de las sales fundidas de K_2SO_4 -NaCl permiten la formación de capas compuestas principalmente por magnetita, eskolita y hematita. Se obtuvo un comportamiento cinético de tipo parabólico. Adicionalmente, se observó que los valores de ganancia de masa para

las probetas con deposición de sales fueron superiores comparados a los obtenidos por oxidación isotérmica, lo que demuestra el impacto que tiene la presencia de sales en la velocidad de degradación. En general, el buen comportamiento frente a la corrosión por sales fundidas del acero ASTM A335 P92 permitió concluir que es posible su utilización en la zona de sobrecalentadores y recalentadores de las calderas que queman carbón en Colombia (Perez et al., 2016).

En un trabajo realizado por Yuan y colaboradores (2014), en el cual se calculó la velocidad de oxidación del acero ASTM A335 P92 en presencia y ausencia de vapor de agua, en un rango de temperaturas entre 600 - 800 °C y 24 horas de trabajo, se pudo determinar un aumento significativo de esta velocidad bajo la presencia de vapor de agua; esto se atribuyó principalmente a la formación de óxidos de hierro (hematita y magnetita) los cuales eran termodinámicamente menos protectores que las capas de cromo formadas en oxígeno puro. Además, la exposición en dos etapas a 700 °C mostró una influencia significativa de la presencia de vapor de agua en la cinética de crecimiento y microestructura del acero ASTM A335 P92. Asimismo, se pudo determinar que la ruptura de la capa protectora de óxido inicial sería resultado del efecto de hidrógeno. Aunque el transporte interno de aniones a través de las capas de óxido era importante en ambos ambientes, la migración de hidroxilo parecía más fácil en el ambiente con vapor de agua (Yuan, Wu, Wang, Zhu, & Wang, 2014).

El comportamiento corrosivo del acero ASTM A335 P92 se investigó en agua supercrítica en el rango de temperaturas de 400-550 °C para tiempos de exposición de hasta 500 h. Se encontró que la ganancia de masa de acero P92 aumentó con el aumento de la temperatura de exposición y mostró una cinética de oxidación la cual fue calculada usando la relación de Arrhenius. Se presentó la formación de tres capas, una capa de hematita porosa externa que contiene algo de cromo,

seguida de una capa de magnetita y una capa interior de espinela Fe-Cr. La temperatura y el tiempo de exposición mostraron efectos significativos sobre la morfología de la superficie, el espesor y los constituyentes de las películas de óxido. Una temperatura de exposición alta aceleró la formación de poros en la capa externa de magnetita y hematita (Zhong, Wu, & Han, 2015).

1.5. Oxidación- nitridación a altas temperaturas

En la mayoría de los casos que se presentan en los procesos de combustión a altas temperaturas, la oxidación es el fenómeno corrosivo más importante. No obstante, el fenómeno de nitridación se presenta cuando las capas de óxidos no proveen un carácter protector sobre la aleación. En la nitridación el factor que controla el proceso es la actividad de nitrógeno (Gamo, 2016). El ataque por nitridación interna puede penetrar más lejos dentro del metal que la oxidación, afectando el comportamiento de la aleación debido a la aceleración del crecimiento de ataque por *creep* (termofluencia). Muchas aleaciones formadas por elementos como titanio y aluminio son susceptibles a reacciones de oxidación-nitridación (Lai, 2007).

En atmósferas que contienen gases tales como N_2 y H_2 , los metales y aleaciones pueden verse afectados por ataques de nitridación. En atmósferas típicas de nitrógeno, el potencial de nitridación es proporcional a $(pN_2)^{1/2}$. De esta manera, incrementando la presión parcial de nitrógeno, aumenta el potencial termodinámico para la nitridación. Comúnmente en los procesos de oxidación-nitridación a altas temperaturas, las moléculas de nitrógeno ingresan hasta alcanzar el metal a través de defectos en las capas de óxidos tales como grietas y poros debido al carácter no protector de estas películas. Se ha reportado la formación de nitruros ricos en cromo por debajo de las películas de óxidos de cromo en procesos a altas temperaturas. En la figura 1 es posible observar

la formación de nitruros de cromo para una aleación Ni-Cr-Al expuesta al aire a una temperatura de 1100 °C.

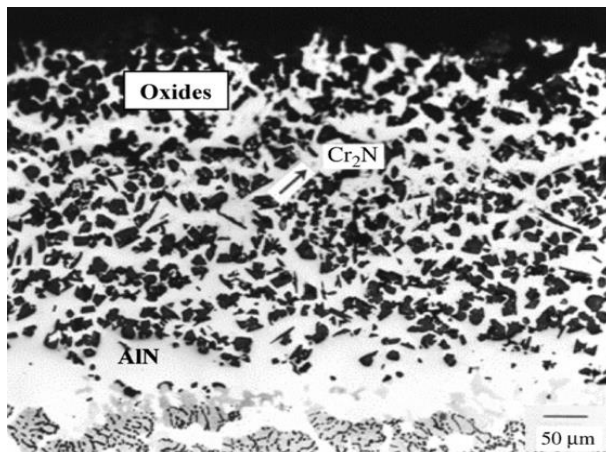


Figura 1. Simultánea nitrificación y oxidación de una aleación Ni-Cr-Al expuesta a aire a 1100°C (D. Young, 2015).

Metales y aleaciones son altamente susceptibles a ataques por nitrificación en ambientes que contienen gases como N_2 o N_2-H_2 . Smith y Bucklin investigaron la reacción de nitrificación para ambientes completamente compuestos por N_2 , para aleaciones en base de hierro y níquel. Se encontró que la cinética de nitrificación fue extremadamente rápida para las temperaturas evaluadas (980 °C, 1090 °C y 1200 °C). Inclusive para las aleaciones en base de níquel se encontró que, a temperaturas inferiores a 980 °C, la cinética de nitrificación es considerablemente vertiginosa (Lai, 2007).

El comportamiento del acero ASTM A335 P92 en una atmósfera de oxidación-nitrificación continua fue estudiado a temperaturas de 450 y 550 °C. Teniendo en cuenta el estudio cinético, el comportamiento mostrado del acero ASTM A335 P92 describió un crecimiento con tendencia parabólica. Además, fue posible evidenciar la formación de nitruro de silicio en el material (Espinosa & Franco, 2017).

La formación de nitruros de hierro y comportamiento parabólico fue evidenciada por Mayorga y colaboradores para el acero ASTM A335 P92 a 20 horas de servicio y 750°C. Igualmente, en este trabajo se encontró un comportamiento cinético parabólico a la misma temperatura y tiempos de servicio hasta 100 horas (Mayorga & Rueda, 2017).

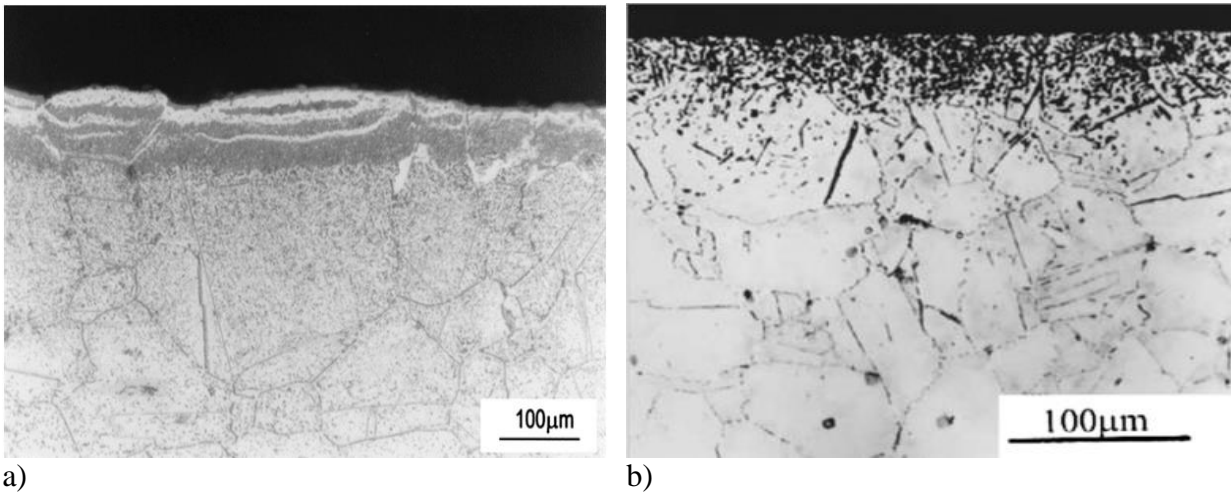
1.6. Oxidación-carburización a altas temperaturas

La carburización frecuentemente da lugar a la formación de carburos internos, que a menudo hacen que la aleación sufra fragilización (D. Young, 2015). En la industria petroquímica, la carburización es uno de los principales fenómenos corrosivos que se presentan en procesos a altas temperatura. En las tuberías de los hornos para la producción de olefinas y etileno se presenta generalmente este fenómeno. Dentro de estudios llevados a cabo en industrias de refinería, se evidencia que la carburización es uno de los fenómenos corrosivos fundamentales para la presencia de fallas en los equipos (Chandra et al., 2015). La formación de carburos ricos en cromo debajo de las capas de óxido en entornos ricos en CO₂ es perjudicial en el sentido de que la capacidad de las aleaciones para formar películas protectoras de cromo se reduce enormemente (G. H. Meier, K. Jung, N. Mu, N. M. Yanar, F. S. Petit, J. P. Abellan, T. Olszewski, L. N. Hierro, 2010). De igual manera, la carburización también puede ser el origen de un fenómeno catastrófico de "breakaway oxidation" en aceros 9 - 12% Cr (Rouillard & Furukawa, 2016). La carburización se manifiesta en forma de un mayor contenido de carbono en la solución sólida y precipitación de carburos a una cierta profundidad en la aleación base debajo de las capas de óxido. Varios estudios han demostrado que estos carburos precipitados son de tipo M₂₃C₆ y M₇C₃ (donde M: Fe, Cr) en aceros 9 -12 % de Cr (Chandra et al., 2015; Rouillard & Furukawa, 2016).

Se ha afirmado en estudios realizados con aleaciones base Fe-Cr y Ni-Cr en atmósferas de CO₂-CO, que no se produce carburización si se forman capas protectoras de Cr₂O₃, porque son impermeables a la penetración de moléculas de gas que contienen carbono (D. Young, 2015). La carburización puede incrementar el volumen de la zona carburizada, desarrollando de esta manera esfuerzos internos. Cuando la aleación está severamente carburizada, estos esfuerzos internos pueden ser lo suficientemente significativos para desarrollar craqueo cuando la aleación cementada es enfriada a temperatura ambiente.

La carburización interna en el metal depende de varios factores tales como la actividad de carbono en la aleación, la actividad de carbono el medio corrosivo, la presión parcial del oxígeno, la temperatura evaluada y el tipo de aleación expuesta (D. Young, 2015). La carburización se presenta en aleaciones ferríticas Fe-Cr-Mo en el rango de temperaturas de 450°C–750°C. Así mismo, se observó que la actividad del carbono para el acero 2.25Cr-1Mo, está en el rango de 1×10^{-1} a 10^{-2} desde 550 a 750°C (Lai, 2007).

En los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos se han reportado ampliamente la formación de tres carburos de cromo, como lo son Cr₂₃C₆, Cr₇C₃ y Cr₃C₂ (Figura 2). Para muchas aleaciones (tal como lo es para el acero ASTM A335 P92) que trabajan en procesos a altas temperaturas, existen otros elementos de la aleación tales como Fe, Ti, Ta, Nb, Mo y W, que pueden dar paso a la formación de carburos. Se ha reportado el níquel como un elemento que disminuye la difusividad y solubilidad del carbono, incrementando así la resistencia a la carburización en muchas aleaciones. Grabke y colaboradores observaron que el incremento de níquel mejora la resistencia a la carburización en aleaciones Fe-Ni-Cr, obteniendo la máxima resistencia cuando la relación de Ni/Fe es 4/1.



a) Carburización interna y oxidación de un acero inoxidable 304 expuesto a CO-CO₂-Ar a 700°C. b) Carburización interna de un acero Fe-7.5Cr expuesto 1000°C donde se observa la presencia de precipitados M₇C₃ (D. Young, 2015).

En estudios realizados sobre fenómenos de oxidación-carburización simultánea sin la presencia de vapor de agua en el acero ASTM A335 P91, se evidenció la presencia de una capa de óxido en la superficie metálica, presentándose una descomposición de la película en la interface capa-ambiente gaseoso, ocasionada por la formación de carburos metálicos (Peña-Ballesteros et al., 2012).

Dentro de los problemas debido a la carburización en muchas aleaciones y metales, quizás el fenómeno más severo es el de *Metal dusting*, el cual se presenta normalmente en atmósferas con alto contenido de carbono ($a_c > 1$) a temperaturas entre 400 y 800 °C, con la máxima velocidad de ataque en el rango de temperaturas de 600 a 700°C. (Grabke, 2000). En las Figuras 3 y 4 se puede observar el ataque ocasionado por *Metal dusting* sobre el acero tipo 310SS utilizado para la manufactura de fibras de carbono.

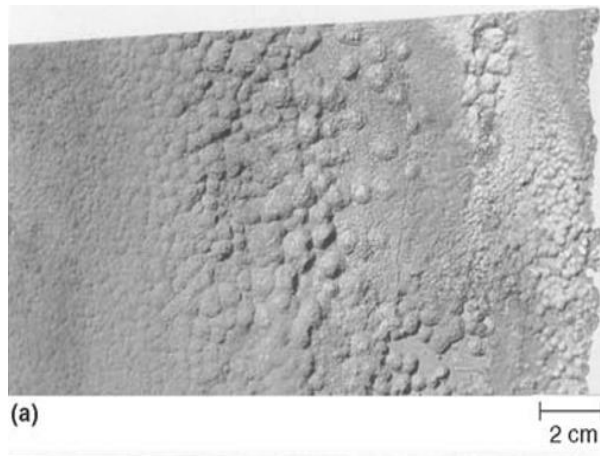


Figura 3. Ataque ocasionado por metal dusting sobre el acero tipo 310SS utilizado para la manufactura de fibras de carbono. Vista general (D. J. Young, 2007).

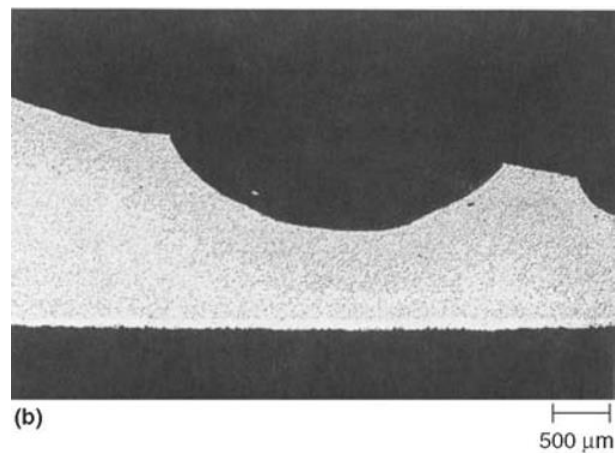


Figura 4. Ataque ocasionado por Metal dusting sobre el acero tipo 310SS utilizado para la manufactura de fibras de carbono. Sección transversal de la muestra (D. J. Young, 2007).

1.7. Cinética y termodinámica de corrosión

Dependiendo de factores tales como: material de estudio, atmósfera, temperatura, presión y tiempo, se obtendrán principalmente tres tipos de leyes ampliamente reportadas en el ámbito científico de la corrosión a altas temperaturas. Estas tres leyes comúnmente muestran

características muy importantes en los fenómenos de corrosión a altas temperaturas. Es así, como podemos determinar el comportamiento de los óxidos, muchas veces considerados como óxidos protectores o no protectores (Gamo, 2016; D. Young, 2015). Este estudio cinético se puede determinar a través de la pérdida o ganancia de masa del material de estudio luego de la exposición. Dentro de las leyes de corrosión a altas temperaturas, se puede encontrar la ley lineal, parabólica y logarítmica. Estas tres leyes se representan en la figura 5, y se describen seguidamente.

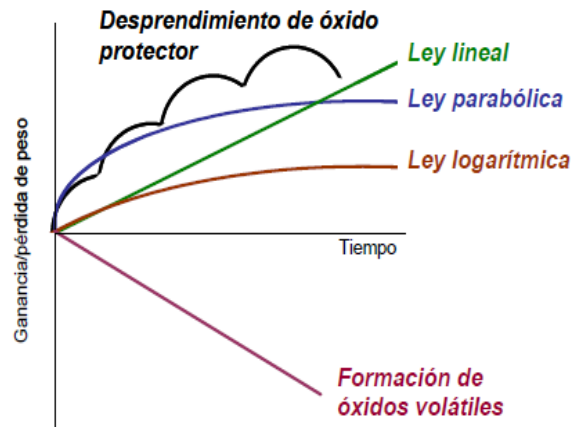


Figura 5. Leyes cinéticas de corrosión a altas temperaturas.

La ley de cinética de corrosión lineal es descrita mediante la ecuación $x = k * t$, donde k es la constante cinética del material, t es el tiempo de exposición y x representa la ganancia o pérdida de masa por unidad de área. Esta ley suele presentarse en películas que tienen un comportamiento no-protector. Una ley parabólica puede transformarse a una ley lineal, cuando la película tiene transformaciones físicas o químicas que permiten aumentar la difusión (Yesid et al., 2014).

La ley parabólica se representa como $x^2 = k * t$. Esta ley normalmente se presenta en películas que muestran un comportamiento protector, debido a que inicialmente se presenta una

ganancia o pérdida de masa considerable, pero mientras transcurre el periodo de exposición esta variación en la masa del material expuesto suele convertirse más pequeña.

Finalmente, la ley logarítmica se define como $x = \log (at + 1)$, donde a es una constante. Esta ley se presenta en compuestos que exhiben una naturaleza muy protectora. Esto sucede, en películas que muestran una adherencia muy buena al material, además de una gran homogeneidad en la capa a temperaturas bajas. La capa de óxido protectora en esta ley suele tener espesores de nanómetros.

A partir de la termodinámica podemos predecir los posibles productos de formación en los ambientes corrosivos a estudiar. El cambio de la Energía libre de Gibbs (ΔG°) caracteriza la termodinámica de un material; si este valor es negativo la reacción se dará espontáneamente. Termodinámicamente la posible formación de un óxido se presenta cuando el potencial químico de oxígeno en el ambiente es mayor a la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido formado. A través, de estos valores se da la construcción de los diagramas de *Ellingham*, por medio de los cuales es posible predecir la estabilidad relativa de los compuestos, por los cuales un compuesto es más estable a medida que su energía libre es más negativa (D. Young, 2015).

Después del análisis del marco teórico y estado del arte, es posible resaltar la importancia de estudiar los ambientes de oxidación, oxidación-carburización y oxidación-nitridación, dado que estos ambientes se presentan en muchos procesos realizados en condiciones de altas temperaturas, trayendo consigo muchos problemas que afectan el buen funcionamiento de estas operaciones a nivel industrial. Además, es posible resaltar que aún no se encuentran reportados estudios de los

fenómenos de carburización y nitrificación sobre el acero ASTM A335 P92, considerando el efecto del vapor de agua sobre los mismos.

2. Hipótesis

Es posible evaluar la corrosión isotérmica producida en ambientes de oxidación, oxidación-nitrificación y oxidación-carburización bajo la presencia de vapor de agua a altas temperaturas, partiendo de los productos de combustión teóricos de una mezcla modelo de gases de refinería.

3. Objetivos

3.1. Objetivo general

Estudiar la corrosión isotérmica en ambientes de refinería de: oxidación, oxidación-carburización y oxidación-nitridación, considerando el efecto de vapor de agua sobre el acero ASTM A335 P92 a altas temperaturas.

3.2. Objetivos específicos

- Analizar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 en una atmósfera de refinería de oxidación isotérmica bajo el efecto de vapor de agua a altas temperaturas.
- Determinar las cinéticas de corrosión para los ambientes estudiados sobre el acero ASTM A335 P92.
- Describir los efectos corrosivos isotérmicos en ambientes de refinería de oxidación-nitridación y oxidación-carburización sobre el acero ASTM A335 P92 en presencia de vapor de agua a altas temperaturas.

4. Metodología

A continuación, se presenta la metodología utilizada para el cumplimiento de los objetivos.

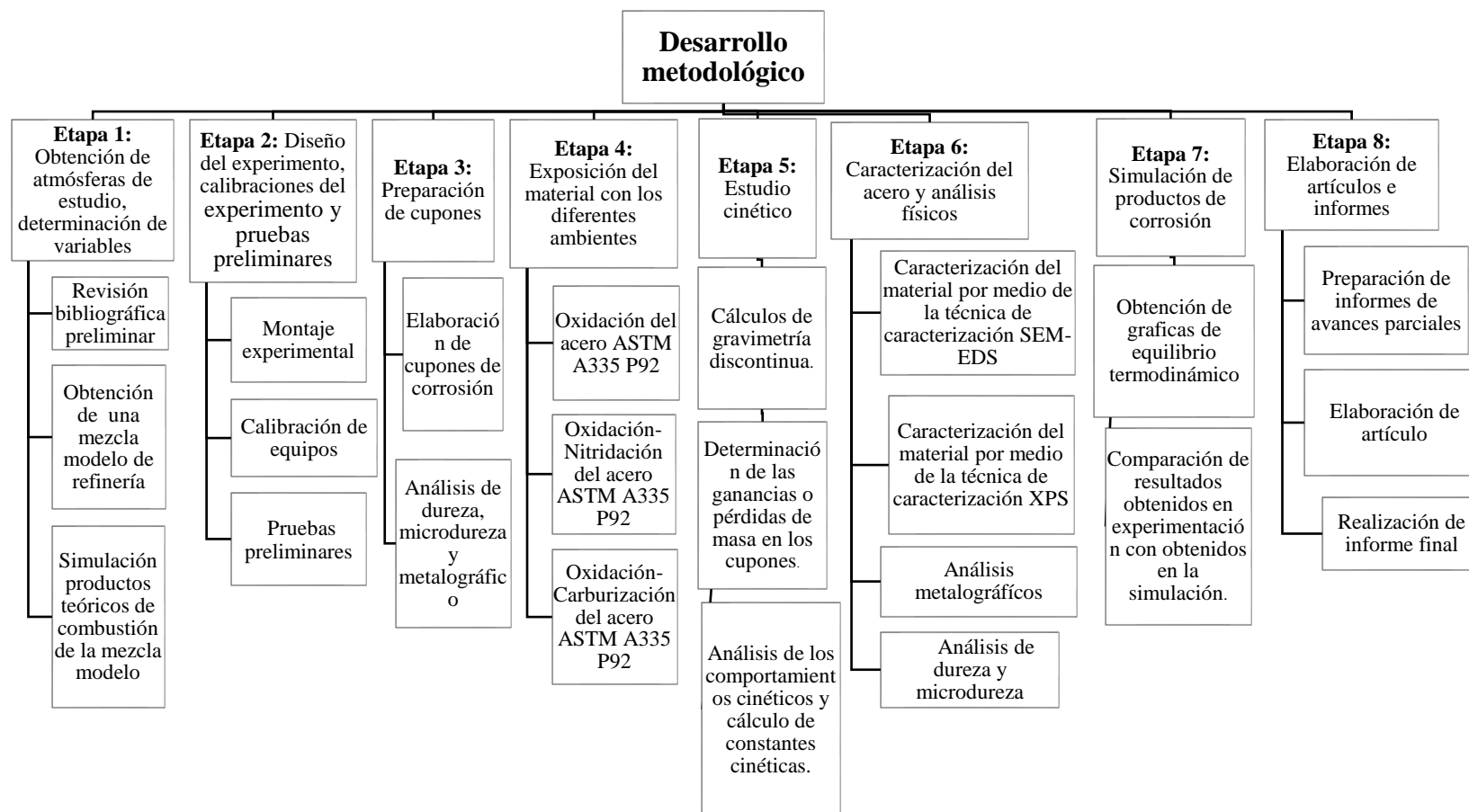


Figura 6 .Etapas para el desarrollo de los objetivos planteados.

4.1. Etapa 1: Obtención de atmósferas de estudio y determinación de variables

En esta etapa se encuentran tres actividades, tales como: la obtención de una mezcla modelo de refinería, la simulación de los productos teóricos de combustión y la revisión bibliográfica para la determinación de variables. A continuación, se detalla sobre cada una:

4.1.1 Actividades. Obtención de una mezcla modelo de refinería. Para la selección de las diferentes mezclas corrosivas se utilizó como referencia la composición molar de una mezcla modelo de refinería y sus gases teóricos de combustión (Cala, Meriño, Kafarov, & Saavedra, 2013). La mezcla modelo seleccionada fue considerada teniendo en cuenta aspectos de intercambiabilidad de gases sobre los registros cromatográficos históricos de las distintas líneas de gases de la refinería de Barrancabermeja.

Simulación de productos teóricos de combustión. Una vez obtenida la mezcla modelo de gases de refinería, se realizó la simulación del proceso de combustión con un exceso de aire del 10 % en el software de simulación Aspen Hysys. Con la composición molar de los gases de combustión se obtuvo las mezclas de oxidación-vapor de agua (O_2-H_2O), oxidación-carburización-vapor de agua ($O_2-CO_2-H_2O$) y oxidación-nitridación-vapor de agua ($O_2-N_2-H_2O$), conservando las relaciones molares de los productos teóricos de combustión obtenidos.

Revisión bibliográfica. La revisión del estado del arte de la corrosión a altas temperaturas sobre el acero ASTM A335 P92, permitió determinar los valores a trabajar con cada una de las variables de experimentación.

Flujo volumétrico. Para esta variable se tomó como base la suposición de un flujo másico de los gases teóricos de combustión constante igual a 20 g/h, este flujo fue determinando con el objetivo de obtener flujos laminares en los ambientes de estudio.

Presión. Tomando como referencia los procesos de combustión reales de hornos de refinería en las industrias petroquímicas (Gil De Fuentes, 2013), la presión utilizada para todos los experimentos fue constante e igual a 1 atm.

Temperaturas. Las temperaturas evaluadas en los estudios realizados fueron de 450, 550, 650 y 750 °C.

Tiempos de exposición. Fueron seleccionados cinco (5) tiempos de exposición (1, 20, 50, 100 y 200 horas), teniendo en cuenta estudios anteriormente realizados (Peña-Ballesteros et al., 2012; Serna, 2003).

4.2. Etapa 2: Diseño del experimento, calibraciones del experimento y pruebas preliminares

Considerando la composición de cada atmósfera a evaluar y las variables consideradas, se procedió con el diseño del experimento.

4.2.1 Actividades. El diseño experimental que se presenta en esta sección fue aplicado a cada uno de los ambientes de corrosión.

Montaje experimental. El diseño experimental estuvo compuesto de las mezclas de gases (O₂-H₂O, O₂-N₂-H₂O y O₂-CO₂-H₂O), materiales y equipos. Las mezclas de gases fueron adquiridas con la composición seleccionada según los cálculos planificados en la etapa 1, no obstante, para

la entrada de vapor de agua fue necesario diseñar un humidificador para la generación controlada del mismo. Asimismo, se requirió de los siguientes equipos: horno eléctrico, en el cual se encontraron los cupones y una porta-cuponera que sostuvo los cupones, las redes de entrada y salida de gases, dos medidores de presión, una válvula de alivio y un tablero con regulador de flujo y presión.

Descripción del montaje experimental. Primeramente, se encontraba la atmósfera de gases a estudiar y un gas utilizado para inertizar las líneas y equipos del proceso, como lo fue el Argón. Por medio de un sistema de líneas que operaban a alta presión (la cuales estaban separadas), el gas tuvo contacto con un regulador e indicador de presión que tenía la capacidad de regular desde altas presiones hasta media y bajas presiones. Seguidamente se encontraba un flujómetro digital en el cual se pudo regular el flujo de este gas. Más adelante, se diseñó un burbujeador el cual contenía agua líquida y permitió el proceso de humidificación del gas seco. Inmediatamente un manómetro análogo para conocer y verificar la presión de entrada al horno. Próximamente la corriente de gas húmeda entraba en contacto con los cupones del acero en estudio que se encontraban dentro del horno a altas temperaturas, este equipo tenía con un sistema de regulación de temperatura. Cabe indicar que alrededor de la línea que comunicaba los equipos burbujeador y horno, se colocó un cordón de calentamiento para evitar la condensación del vapor de agua. Luego de entrar en contacto con los cupones o probetas de acero, la corriente pasaba por un manómetro análogo y una válvula de alivio donde era liberada a la atmósfera. La ilustración grafica de este montaje experimental puede ser observada en la figura 7.

Calibración de Equipos. Para el presente trabajo investigativo se hizo uso de un horno tubular el cual estuvo ubicado en las instalaciones del parque tecnológico Guatiguará, específicamente en el

del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), laboratorio a altas temperaturas. La calibración de este equipo se realizó con la colaboración del personal de mantenimiento tecnológico de la Universidad Industrial de Santander, haciendo uso de un termómetro, el cual operaba con un porcentaje de error menor a un grado de temperatura (centígrados).

Para el proceso de humidificación del gas seco, se adquirió un burbujeador con su respectivo lector y control de temperatura; este se ajustó teniendo en cuenta el flujo másico de vapor de agua para cada una de las tres atmósferas (2.15 g/h), es decir, se seleccionaron las tres temperaturas para cada ambiente de estudio. Este proceso se llevó a cabo por medio de la técnica de gravimetría discontinua haciendo uso de gel de sílice, el cual estuvo contenido en un dispositivo cerrado conectado a una línea a la salida del burbujeador, al que se le realizó la medición de la masa (dispositivo más gel de sílice) antes de la calibración, al igual que después de la calibración. Estas calibraciones fueron realizadas teniendo en cuenta una repetitividad de tres pruebas por temperatura evaluada.

Pruebas preliminares. Una vez realizado el montaje experimental, se procedió a llevar a cabo las pruebas preliminares con el objetivo de verificar posibles fugas, problemas de conexión en la instalación de los equipos, líneas del proceso, presión del sistema, flujos de los gases, además de comprobar que el perfil de temperatura dentro del horno era el deseado para la exposición de los cupones. Por otra parte, por medio de estas pruebas fue posible tomar en cuenta los tiempos de enfriamiento y calentamiento dentro del horno, así como el tiempo necesario que tomó el burbujeador para llegar a su temperatura de trabajo.

4.3. Etapa 3: Preparación de cupones y cálculos de gravimetría discontinua

A través de esta fase se pudo realizar la elaboración de los cupones de acero ASTM A335 P92, además del proceso de preparación necesario siguiendo la norma ASTM G1-03 “*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*” (ASTM & Environments, 2010).

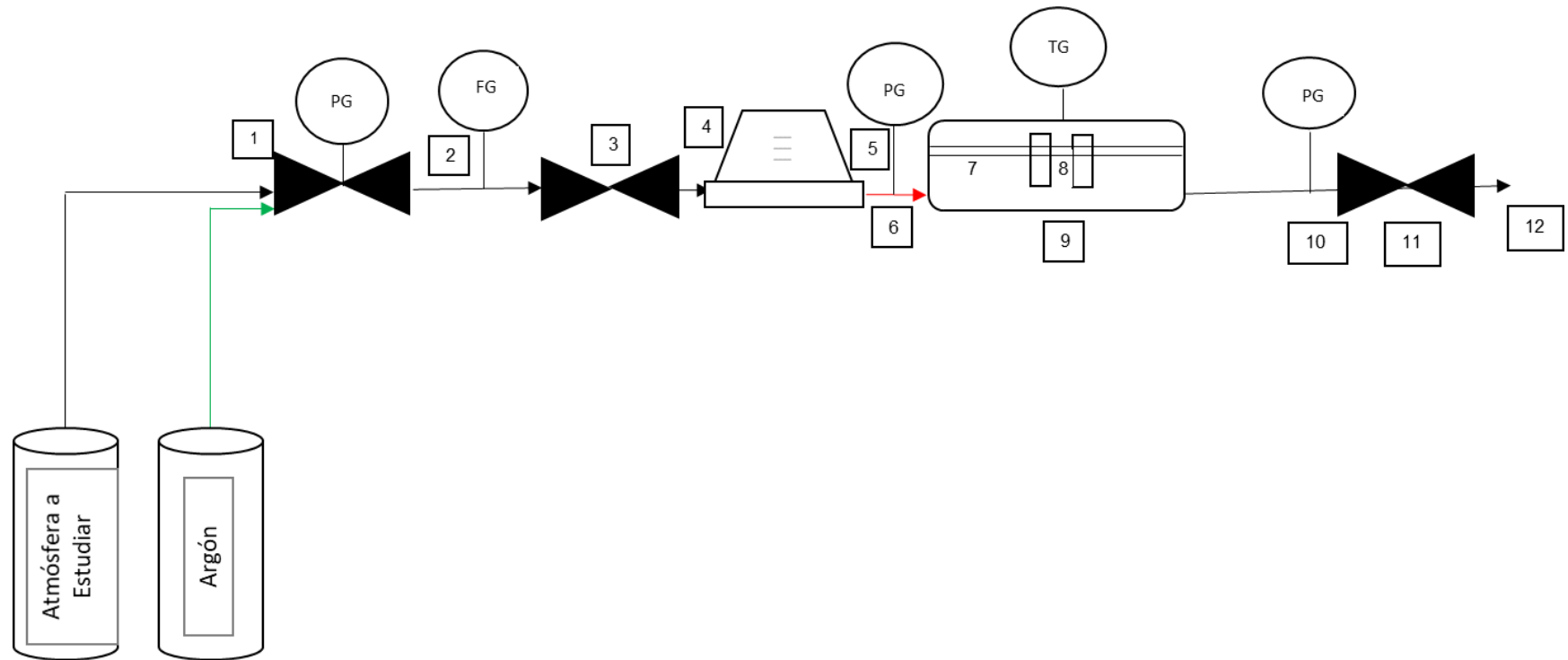


Figura 7. Montaje experimental.

1) Regulador de presión 2) Flujómetro másico 3) regulador de flujo 4) Burbujeador 5) Manómetro 6) Cordón de calentamiento 7) Portacuponera 8) Probetas del acero en estudio 9) Horno tubular 10) Manómetro 11) válvula de alivio 12) liberación de gases.

4.3.1 Actividades. Elaboración y preparación de los cupones de corrosión. El proceso de corte del acero P92 se realizó por medio de la técnica de corte de hilo hasta obtener una forma de paralelepípedo rectangular con dimensiones de 15 mm de largo x 10 mm de ancho x 2mm de espesor, con un orificio a 1mm de la altura máxima de 1mm de diámetro. Las superficies de las probetas fueron desbastadas con lijas de carburo de silicio 200, 400, 600, 800 y 1200. Posteriormente se sumergieron las probetas en acetona sometiénolas a un baño ultrasónico de 10 minutos, con el objetivo de eliminar impurezas. Lo anterior siguiendo la norma ASTM G1-03 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens” (ASTM & Environments, 2010).

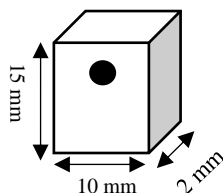


Figura 8. Forma y dimensiones de los cupones.

Análisis de dureza, microdureza y metalográfico. Previamente a la puesta en marcha de las experimentaciones, se realizaron las pruebas de dureza y microdureza sobre el acero ASTM A335 P92, además de observar su microestructura. Para estos estudios, además del proceso de desbaste descrito anteriormente, se pulieron las probetas con pasta de diamante con tamaños de partícula de 3 y 1 μm , siguiendo la norma ASTM E 3-95 “Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens” (ASTM, 1995). Asimismo, se realizó ataque químico a los cupones con solución Vilella (100 ml etanol, 1g de ácido pícrico y 5 ml de ácido clorhídrico) de acuerdo a la norma ASTM E-407-07 “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” (ASTM, 2015). Estos análisis se llevaron a cabo con la colaboración del personal de planta de aceros de la Universidad

Industrial de Santander. El equipo utilizado para realizar las pruebas de metalografía fue un microscopio Olympus GX 71. Las pruebas de microdureza fueron realizadas en un microdurómetro Innovatest 400TM Series, 230 V/ 50Hz /3A. La carga aplicada para los análisis de microdureza fue igual a 50 gf. Las pruebas de dureza fueron realizadas por medio de un durómetro Wilson, utilizando una carga aplicada de 60 kgf.

4.4. Etapa 4: Exposición del material con los diferentes ambientes

En esta fase fue llevada a cabo la exposición del acero ASTM A335 P92 a cada una de las atmósferas de estudio. Esta etapa permitió abordar el objetivo número uno, debido a que fue la base para estudiar los comportamientos del acero en cada una de las atmósferas corrosivas.

4.4.1 Actividades. Oxidación del acero ASTM A335 P92. Inicialmente se realizaron las pruebas experimentales en la atmósfera (O_2-H_2O). Tal como fue descrito anteriormente, se evaluó el acero P92 a través de cinco (5) tiempos de exposición, cuatro (4) temperaturas, y presión constante de 1 atm.

Oxidación-nitridación del acero ASTM A335 P92. Seguidamente se procedió a realizar el proceso de experimentación con la atmósfera ($O_2-N_2-H_2O$). Al igual que en el ambiente de oxidación, se evaluaron cinco (5) tiempos y cuatro (4) temperaturas, estas experimentaciones a presión constante de 1 atm.

Oxidación-carburización del acero ASTM A335 P92. Finalmente, se realizaron las pruebas con la atmósfera ($O_2-CO_2-H_2O$). De la misma manera que en las anteriores dos actividades, se estudiaron cuatro (4) temperaturas de trabajo y cinco (5) tiempos de servicio.

4.5. Etapa 5: Estudio cinético

Por medio de esta etapa fue posible realizar el estudio cinético del material en cada ambiente evaluado teniendo en cuenta la ganancia de masa de los cupones. Esta etapa permitió dar cumplimiento al objetivo número dos del trabajo investigativo.

4.5.1 Actividades. Cálculos de gravimetría discontinua. Antes y después de la exposición de los cupones de acero ASTM A335 P92 a los ambientes corrosivos a estudiar, se registró la masa de cada uno de ellos por medio de una balanza de alta precisión. Para esta actividad se tuvo en cuenta una repetitividad de tres (3) medidas, tomando el promedio de estos tres valores registrados.

Determinación de las ganancias de masa en los cupones. Se realizaron los cálculos de ganancia de masa de los cupones, para cada uno de los ensayos realizados, teniendo en cuenta las masas registradas antes y después de la experimentación.

Análisis de los comportamientos cinéticos y cálculo de constantes cinéticas. Con la información obtenida en la actividad anterior, se construyeron las gráficas de ganancia de masa vs tiempo de experimentación para cada atmósfera evaluada. Esto con el objetivo de determinar a qué ley cinética de corrosión a altas temperaturas pertenecían los comportamientos obtenidos. Las constantes cinéticas fueron obtenidas por medio de una regresión lineal de los datos obtenidos de ganancias de masa. Se obtuvieron doce (12) constantes cinéticas, resultantes de la combinación de tres (3) atmósferas y cuatro (4) temperaturas evaluadas.

4.6. Etapa 6: Caracterización del acero y análisis físicos

Se realizó la caracterización del acero para analizar los cambios físicos y químicos efectuados a partir de la exposición de éste a las atmósferas de corrosión de estudio, se hizo uso de las técnicas de caracterización Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), así como los análisis metalográficos, de dureza y microdureza del acero luego de ser evaluado en las atmósferas corrosivas. Por medio de esta etapa, fue posible dar cumplimiento al objetivo número tres (3) del trabajo investigativo.

4.6.1 Actividades. Caracterización del material por medio de las técnicas de caracterización SEM-EDS. Luego de la exposición de los cupones a las atmósferas de estudio se realizaron los análisis por medio de las técnicas de caracterización SEM-EDS para los cupones expuestos a 100 y 200 horas de servicio en todas las temperaturas de trabajo. Esta técnica permitió observar la morfología y el tamaño de las capas formadas, al igual que la composición elemental de puntos seleccionados entre las capas. Los experimentos fueron realizados en un Microscopio Electrónico de Barrido FEG (Field Emission Gun), con un voltaje de aceleración igual a 25kV, alto vacío, detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (en. Mn $K\alpha$) para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). Software EDX Genesis. información semi-cuantitativa de los elementos químico.

Caracterización del material por medio de la técnica de caracterización XPS. Por medio de esta técnica de caracterización, fue posible obtener información acerca de los estados de oxidación, además de los productos encontrados en la superficie de las capas de óxidos formadas en los cupones para las muestras sometidas a 200 horas de exposición en todos los ambientes corrosivos. Los experimentos fueron llevados a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/

ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS (Alemania). La plataforma fue provista de un analizador de energía PHOIBOS150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. La compensación de la carga superficial se controló utilizando un Flood Gun (FG 15/40-PS FG 500) operado a 70 μ A-4eV.

Caracterización del material por medio de la técnica de caracterización DRX. Por medio de esta técnica fue posible determinar las fases cristalinas presentes en el acero para los cupones expuestos a 750 °C y 200 horas de exposición en los tres ambientes de corrosión evaluados (oxidación-vapor de agua, oxidación-nitridación-vapor de agua u oxidación-carburización-vapor de agua). Los análisis fueron realizados en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones: voltaje de 40 kV, corriente 40 mA, rendija de divergencia 0.6 mm, muestreo 0.02035° 2Theta, rango de Medición 3.5°-90.0° 2Theta, radiación CuK α 1, Filtro de níquel y tiempo de muestreo 0,8 segundos. Los análisis cualitativos de las fases presentes en las muestras seleccionadas fueron realizados mediante comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2016) del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Análisis metalográficos. De igual manera fueron llevados a cabo los análisis microestructurales en los cupones antes de la exposición y luego de 200h de exposición, para observar el cambio en la microestructura. Los análisis fueron realizados un microscopio Olympus GX71.

Análisis de dureza y micro-dureza. Finalmente se realizaron los análisis de dureza y microdureza para las muestras expuestas a 200 horas en todas las temperaturas de estudio (450, 550, 650 y 750

°C). Las pruebas de microdureza fueron realizadas en un microdurometro Innovatest 400™ Series, 230 V/ 50Hz /3A. La carga aplicada para los análisis de microdureza fue igual a 50 gf. Las pruebas de dureza fueron realizadas por medio de un durómetro Wilson, utilizando una carga aplicada de 60 kgf.

4.7. Etapa 7: Simulación de productos de corrosión.

En esta etapa fue llevado a cabo las simulaciones de los productos de corrosión teóricos para cada atmósfera y temperatura evaluada sobre el acero P92. El software termodinámico que se utilizó fue el *HSC Chemistry 6.0*

4.7.1 Actividades. Obtención de graficas de equilibrio termodinámico. Por medio del software termodinámico *HSC Chemistry 6.0* se realizaron las simulaciones en cada uno de los ambientes corrosivos estudiados. A través de la composición del acero a evaluar y de los ambientes de exposición, para cada temperatura de trabajo fue posible obtener las gráficas de equilibrio termodinámico y de esta manera observar los productos de corrosión teóricos formados.

Comparación de resultados obtenidos en experimentación con obtenidos en la simulación.

En esta actividad se contrastarán los resultados obtenidos en las actividades anteriores con los obtenidos a través de la experimentación.

4.8. Etapa 8: Elaboración de artículos e informes.

Por último, se realizó la construcción de los artículos, informes parciales y finales concernientes al trabajo investigado. Esta etapa cuenta con tres (3) actividades, tal como se detalla seguidamente.

4.8.1 Actividades. Preparación de informes de avances parciales. En medio de la ejecución del trabajo, se redactaron informes parciales, con el objetivo de dar a conocer los avances alcanzados.

Elaboración de artículo. Fueron publicados tres (3) artículos científicos relacionados a al tema de corrosión a altas temperaturas, además de la participación como ponentes en congresos científicos relacionados al área de investigación.

Realización de informe final. Finalmente se redactó el informe o libro final, donde se plasman todos los resultados alcanzados en medio de la ejecución del trabajo investigativo.

5. Resultados

En esta sección se presentan los resultados alcanzados y los análisis de estos, siguiendo la metodología descrita anteriormente.

5.1. Obtención de la mezcla modelo

La selección de la mezcla de estudio fue determinada a partir de los resultados obtenidos por Cala y colaboradores, donde se establecieron cuatro mezclas representativas de gases de refinería, las cuales abarcan los rangos de composición que se presentan en la refinería de Barrancabermeja (Cala et al., 2013). Las mezclas encontradas se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Mezclas combustibles representativas del gas natural y del gas de refinería.

Tipo 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

Fue seleccionada la mezcla representativa número uno (C1) como mezcla de gas de refinería de partida, teniendo en cuenta el criterio de intercambiabilidad de gases, por medio del cual es posible reemplazar un combustible por otro sin que se afecten las características de operación, además de analizar la variación del poder calorífico inferior en las cuatro (4) mezclas representativas mostradas en la parte superior, el cual depende netamente de la composición y afecta el rendimiento de los equipos industriales, así como la eficiencia térmica, considerando que la fuente ideal de energía en los procesos petroquímicos es el gas natural (GN) (Cala Parra, 2014).

Una vez elegida la mezcla representativa de gas de refinería de partida, se realizó la simulación del proceso de combustión utilizando un reactor de conversión tipo “batch” como cámara de combustión (figura 9). Las condiciones de proceso de las corrientes de entrada son mostradas en la tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de proceso de las corrientes de entrada.

Corriente	Temperatura (°C)	Presión (KPa)
Combustible	32.22	101.4
Aire	32.22	101.4

Se utilizó un flujo de gas combustible de 1 kmol/h y un flujo de aire considerando un 10% en exceso (Cala et al., 2013). La mezcla del proceso de combustión resultante representa la atmósfera de estudio completa para el presente estudio, como se puede observar en la tabla 5.

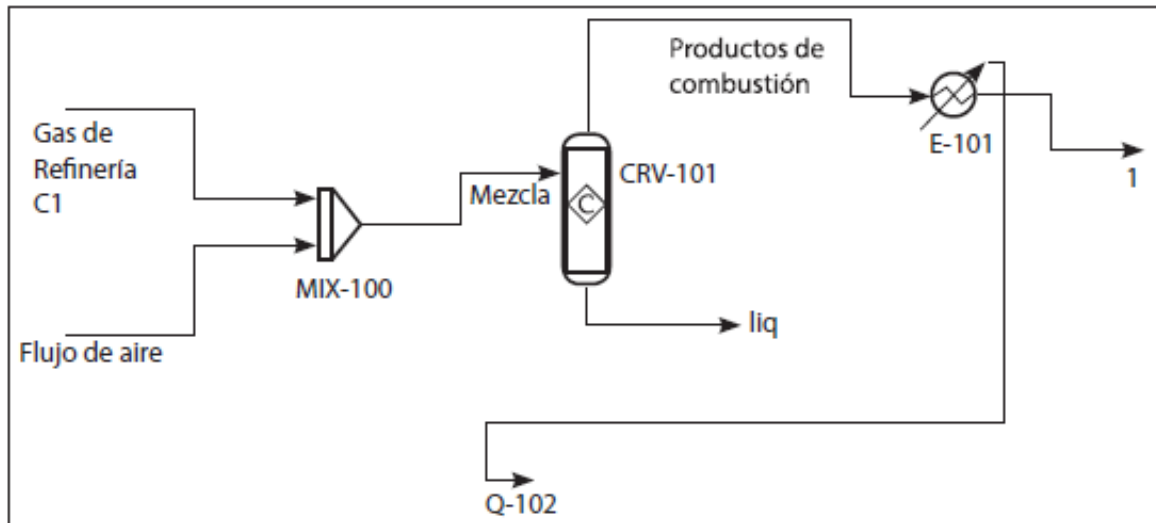


Figura 9. Simulación del proceso de combustión.

Tabla 5. Mezcla de productos de combustión resultante.

Gases	Composición (molar)
CO ₂	0.0910
O ₂	0.0174
N ₂	0.7215
H ₂ O	0.1667
H ₂ S	0.0034

A partir de la anterior mezcla de estudio se evaluaron los fenómenos de oxidación, nitridación, carburización y vapor de agua, siguiendo una serie de normalizaciones que consideran los productos de combustión a estudiar en cada ambiente. Con el objetivo de obtener un flujo laminar para todas las mezclas de estudio, fue supuesto un flujo másico de 20 g/h; el peso molecular

promedio de la mezcla fue de 27.88 g/mol; el radio interno del horno tubular en el cual se realizaron los análisis fue de 3 cm, para de esta manera obtener un área de la sección transversal de 28.274 cm². Todos estos cálculos pueden ser observados en el apéndice A.

5.2. Ambiente Oxidación-Vapor de Agua

La composición de la mezcla oxidación-vapor de agua, fue determinada realizando una normalización de la mezcla de estudio completa seleccionando los dos productos de interés (O₂-H₂O); los cálculos para determinar esta mezcla son presentados en el apéndice A. En la tabla 6 se muestra la composición molar y la composición en peso de la atmósfera oxidación-vapor de agua.

Tabla 6. Composición molar atmósfera oxidación-vapor de agua.

Gas	Composición (% molar)	Composición (% peso)
O ₂	9.50	15.70
H ₂ O	90.50	84.30

Tal como se describió en la metodología, el vapor de agua fue suministrado al proceso a través de un humidificador, el cual permitió humidificar la corriente de gas seco; la temperatura de trabajo seleccionada para este equipo en el ambiente oxidación-vapor de agua fue igual a 96 °C, teniendo en cuenta que el flujo volumétrico de vapor de agua deseado era de 0.035 cm³/min. La calibración del humidificador para el ambiente de estudio es mostrada en el apéndice B. El flujo volumétrico del gas seco fue de 4.66 cm³/min; considerando el área de la sección transversal del horno tubular (28,27 cm²), la velocidad de flujo determinada para el estudio de la atmósfera oxidación-vapor de agua fue de 0.1662 cm/min.

5.2.1 Cinética química para el ambiente oxidación-vapor de agua. A partir de la técnica de gravimetría discontinua fue posible determinar las leyes de corrosión a altas temperaturas que

rigieron los procesos para las cuatro (4) temperaturas evaluadas. Estos datos pueden ser observados en el apéndice C.

El comportamiento seguido para la temperatura de 450 °C en el ambiente de oxidación – vapor de agua fue de tipo logarítmico con un grado de ajuste de 0.98, el cual es el comportamiento de crecimiento más protector para los materiales, donde usualmente se presentan capas relativamente delgadas (Cortes Alvarez & Infazón Cardenas, 2009). La ecuación 1 representa este comportamiento para el proceso de corrosión en el ambiente de oxidación-vapor de agua.

$$\Delta w = 6 \times 10^{-4} \ln(t) + 2 \times 10^{-4} \quad (1)$$

Las variables w , t representan la masa y el tiempo respectivamente. Asimismo, el comportamiento seguido para la temperatura de 550 °C en el ambiente de oxidación – vapor de agua fue de tipo parabólico con un grado de ajuste de 0.98; en este tipo de cinética, el óxido crea una película compacta en la superficie que hace que los iones sólo puedan acceder a la superficie del metal por difusión a través de ella, siendo la velocidad de crecimiento inversamente proporcional a su espesor (Hierro, Trilleros, & Perez, 2008). La ecuación 2 representa el comportamiento obtenido para la temperatura de 550 °C. Igualmente, los comportamientos observados para las temperaturas de 650 y 750 °C fueron de tipo parabólico con grados de ajustes de 0.99 y 0.98 respectivamente, estos comportamientos son presentados en las ecuaciones 3 y 4. La representación gráfica de estos comportamientos de crecimiento pueden ser observadas en la figura 10.

$$\Delta w = -3 \times 10^{-7} t^2 + 1 \times 10^{-4} t + 1.6 \times 10^{-3} \quad (2)$$

$$\Delta w = -2 \times 10^{-6} t^2 + 7 \times 10^{-4} t + 9 \times 10^{-4} \quad (3)$$

$$\Delta w = -2 \times 10^{-6} t^2 + 8 \times 10^{-4} t + 4 \times 10^{-3} \quad (4)$$

A través del método de mínimos cuadrados fue posible linealizar las ecuaciones que representaban los comportamientos de crecimiento para obtener las leyes cinéticas que siguieron los procesos corrosivos para el ambiente de oxidación-vapor de agua a las temperaturas de estudio (Apéndice D). En la Tabla 7, se muestran las leyes cinéticas para el ambiente de oxidación-vapor de agua a las temperaturas de 450, 550, 650 y 750 °C.

Tabla 7. Leyes cinéticas del acero ASTM A335 P92 expuesto a el ambiente oxidación-vapor.

Temperatura (°C)	Ley cinética	Error
450	$x = 1.29 \times 10^{-5} t + 0.00118$	7.07×10^{-4}
550	$x = 3.98 \times 10^{-5} t + 0.00249$	1.11×10^{-3}
650	$x = 3.51 \times 10^{-4} t + 0.00913$	9.22×10^{-3}
750	$x = 3.52 \times 10^{-4} t + 0.01328$	1.10×10^{-2}

La velocidad de corrosión fue determinada a partir de la ecuación 5, la cual permite evaluar el daño por corrosión de un material (ASTM & Environments, 2010). En la ecuación K representa la constante de conversión, Δw es la diferencia de masa, A el área total, ρ la densidad del material y t el tiempo de exposición.

$$Vel_{corr} = \frac{K}{\rho * A} \frac{\Delta w}{t} \quad (5)$$

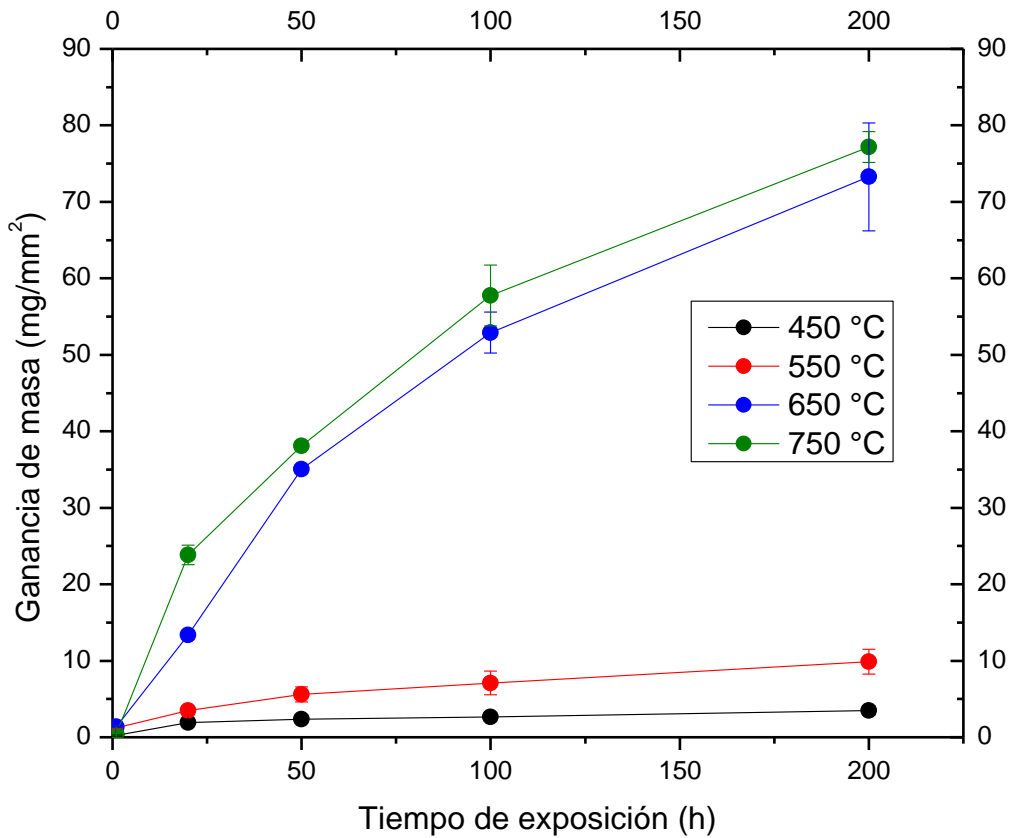


Figura 10. Gráficas ganancia de masa vs tiempo de exposición para la atmósfera oxidación – vapor de agua.

En esta investigación se determinó la velocidad de corrosión en unidades de milésimas de pulgadas por año (mpy), para estos cálculos se utilizó la constante K igual a 3.45×10^6 , la densidad del acero ASTM A335 P92 con un valor de 7.85 g/cm^3 (de acuerdo al apéndice X1 de la norma ASTM G1-03) (ASTM & Environments, 2010), el área total de los cupones igual a 4 cm^2 , al igual que los valores de diferencia de masa que se pueden observar en el apéndice C y los tiempos de estudios (1, 20, 50, 100 y 200 h).

Para la temperatura de 450 °C la velocidad de corrosión presentó una variación desde un valor de 29.29 mpy a 1 hora de exposición hasta 1.92 mpy para un tiempo de exposición de 200 horas, presentando el mayor gradiente de variación en el intervalo de tiempo de 1 a 20 horas (29.29 mpy-10.61 mpy). Asimismo, para la temperatura de 550 °C la velocidad de corrosión varió en el rango de 135.5 mpy hasta 5.2 mpy, alcanzando su menor valor para el tiempo de exposición de 200 horas. Los gradientes de velocidad de corrosión fueron disminuyendo en los intervalos de tiempo, presentándose el mayor entre 1 y 20 horas (135 mpy-1.04 mpy) y el menor entre 100 y 200 horas (7.80 mpy-5.42 mpy). En lo relacionado al proceso de oxidación-vapor de agua evaluado a la temperatura de 650 °C, el mayor valor de la velocidad de corrosión se presentó a 1 hora de exposición alcanzando un valor de 150.15 mpy, el gradiente mayor de variación se observó en el intervalo de temperaturas de 1 a 20 horas (150.15 mpy – 73.43 mpy), no obstante, en el intervalo de 20 a 50 horas, la velocidad de corrosión presentó un gradiente de variación positivo alcanzando un valor de 76.98 mpy.

Para el intervalo de 50 a 100 horas el gradiente de variación nuevamente disminuyó (76.98 mpy – 58.12 mpy) hasta finalmente alcanzar su menor valor a 200 horas de exposición, el cual fue de 40.25 mpy. Finalmente, para la temperatura de estudio de 750 °C, el rango de variación de la velocidad de corrosión estuvo entre 130.93 mpy y 42.39 mpy, presentándose el valor máximo a 20 horas de exposición y el valor mínimo a 200 horas de exposición. La representación gráfica de lo descrito anteriormente puede ser observado en la figura 11. Los valores de la velocidad de corrosión para cada tiempo de exposición y la desviación estándar obtenida para cada punto se presentan en el apéndice E.

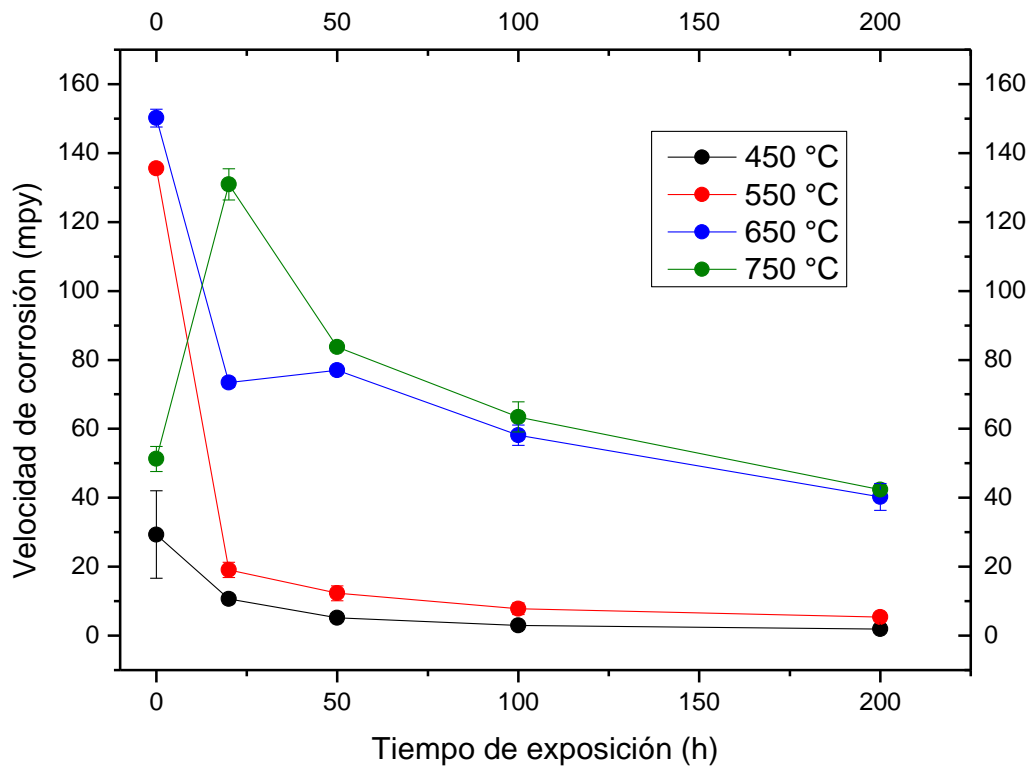


Figura 11. Gráficas de velocidad de corrosión vs tiempo de exposición para el ambiente oxidación-vapor de agua.

Considerando el criterio de la norma SP0775-2013, emitido por NACE Internacional para la categorización cualitativa de velocidades de corrosión para sistemas de producción de petróleo (NACE, 2013), el acero ASTM A335 P92 presentó una velocidad de corrosión moderada para la temperatura de trabajo de 450 °C, asimismo, se observa una velocidad de corrosión alta para la temperatura de trabajo de 550 °C y 200 horas de exposición. Sin embargo, para las temperaturas de trabajo de 650 y 750 °C, el material presentó una velocidad de corrosión severa. Lo anterior puede ser explicado debido a las condiciones de diseño del acero ASTM A335 P92, el cual posee una temperatura de diseño igual a 620 °C (Vaillant, 2008) .

5.2.2 Determinación de productos de corrosión para la atmósfera oxidación-vapor de agua.

Mediante la técnica de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), fue posible establecer los productos de corrosión formados en el ambiente oxidación-vapor de agua para las cuatro (4) temperaturas de trabajo y tiempos de exposición de 200 h. Los espectros de alta resolución analizados fueron: Fe2p, O1s, C1s, Si2s, N1s, Cr2p, Mn2p y Mo3d. Los productos de corrosión fueron identificados con ayuda del “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” (Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, 1995) y la base de datos “National Institute of Standards and Technology (NIST)” con una tolerancia de 0.5 eV. Inicialmente para las condiciones de trabajo de 450 °C y 200 h, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p a una energía de enlace de 710.39 eV (figura 12).

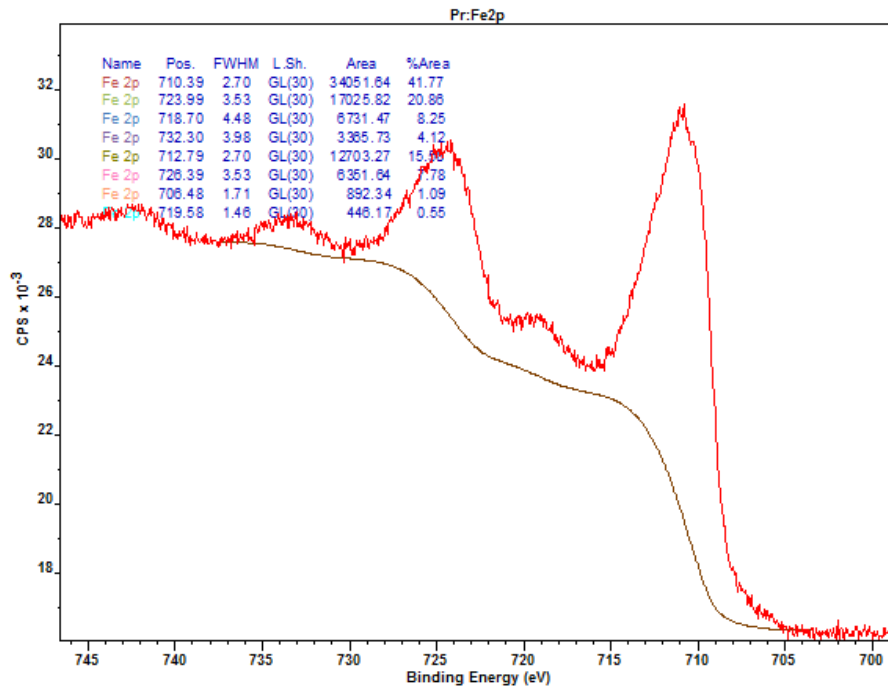


Figura 12. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.

En el espectro de alta resolución O1s, a una energía de enlace de 529.86 eV, es posible la presencia de óxidos de molibdeno y manganeso de la forma Mo_xO_y y Mn_xO_y , considerando la tolerancia de 0.5 eV anteriormente mencionada (figura 13).

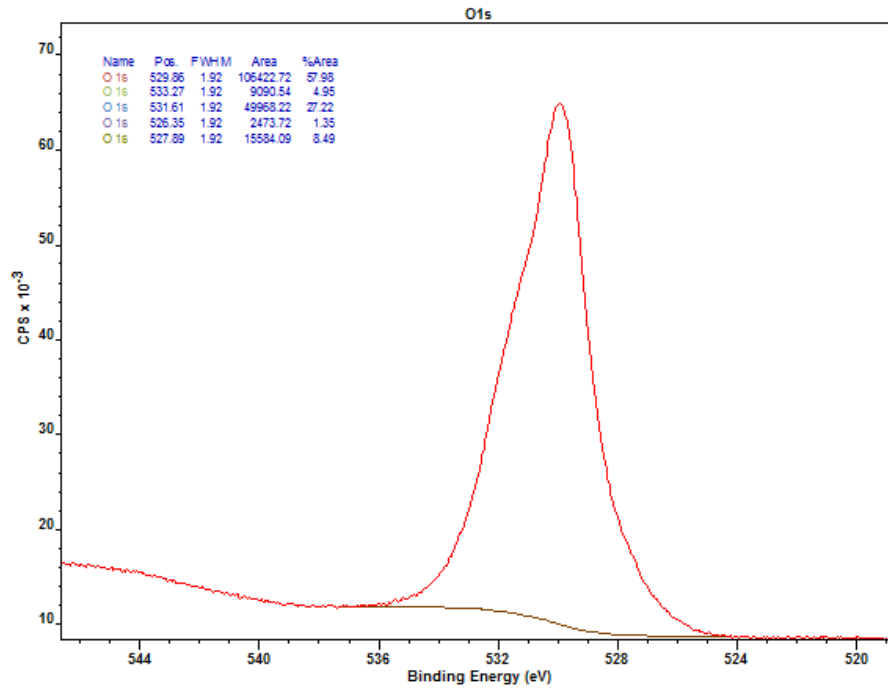


Figura 13. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmosfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.

En lo relacionado a las condiciones de trabajo de 550 °C y 200 h, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p (“Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS,” 2018). Igualmente, este producto de corrosión (hematita) fue confirmado en la posición 710.52 (figura 14).

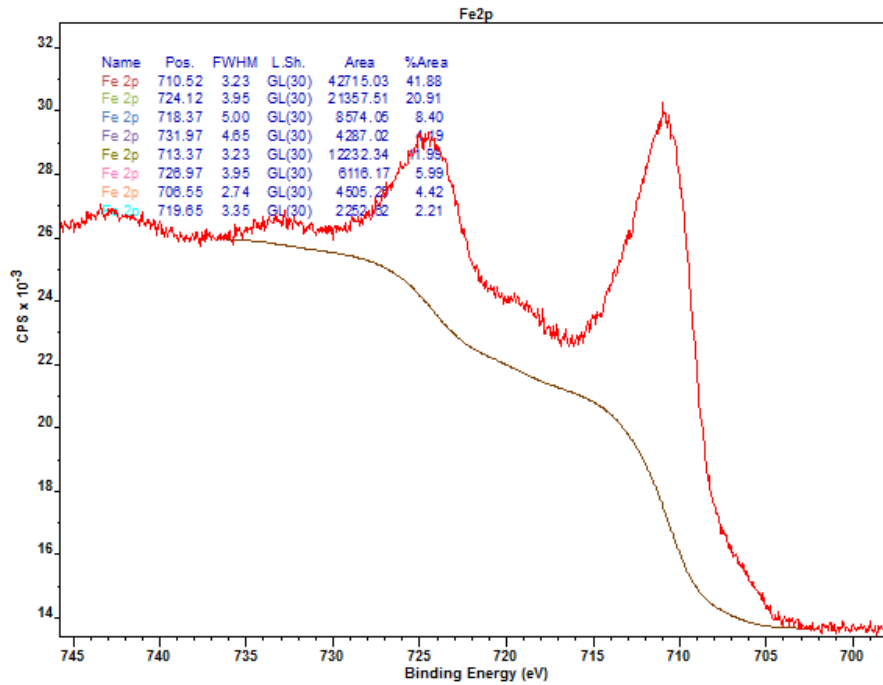


Figura 14. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmosfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.

De igual forma, para estas condiciones de trabajo de 550 °C y 200 h de exposición, fue evidenciada la presencia de óxidos de molibdeno y manganeso de la forma Mo_xO_y y Mn_xO_y a una energía de enlace igual a 529.75 eV teniendo en cuenta la tolerancia de 0.5 eV anteriormente mencionada (figura 15).

Para las condiciones de trabajo del material de 650 °C y 200 h de exposición, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en la de posición 709.46 eV, magnetita (Fe_3O_4) en la posición de 710.83 eV e hidróxido de hierro (FeOOH) en la posición de 724.43 eV, en el espectro de alta resolución Fe2p (figura 16).

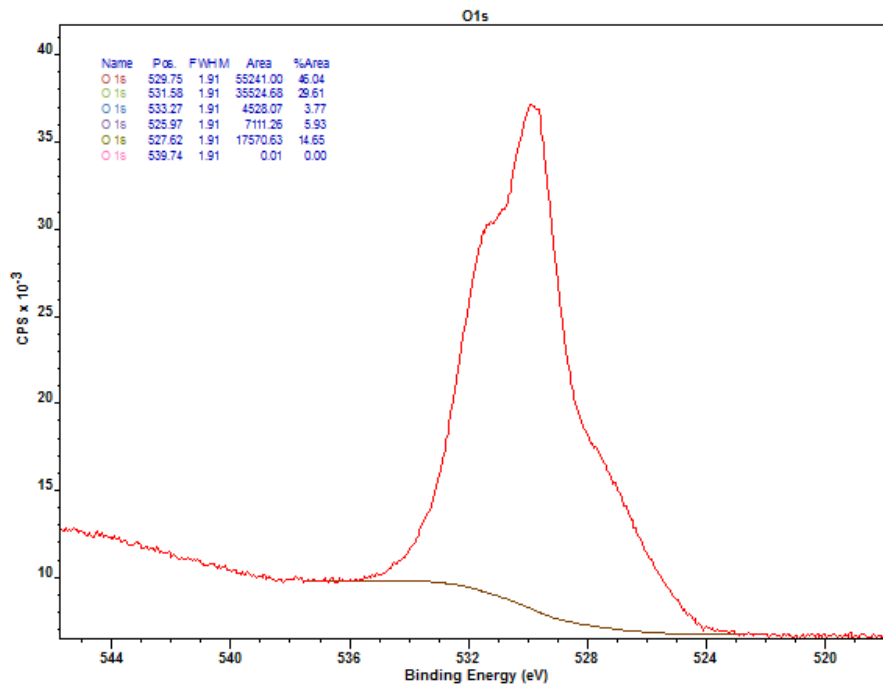


Figura 15. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmosfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.

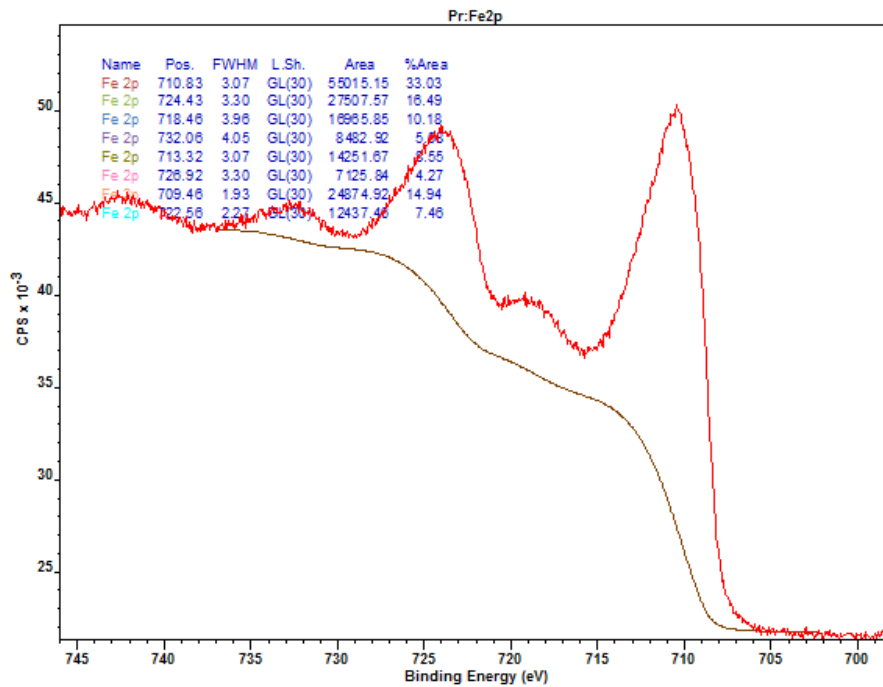


Figura 16. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

En el espectro de alta resolución O1s para las condiciones de trabajo del material de 200 horas de exposición y 650 °C, se evidenció la presencia de óxidos de manganeso y molibdeno de la forma Mn_xO_y y Mo_xO_y a una energía de enlace igual a 529.51 eV (figura 17).

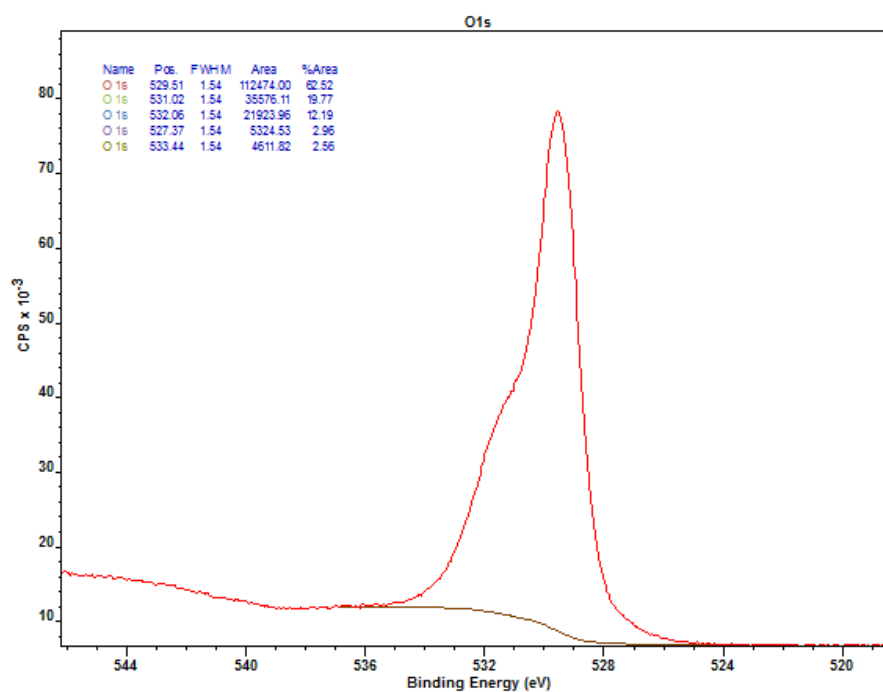


Figura 17. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

Finalmente, para la temperatura de 750 °C y 200 h de exposición, por medio del espectro de alta resolución Fe2p (figura 18), se confirmó la presencia de productos de corrosión tales como hematita (Fe_2O_3) en la posición 711.67 eV, magnetita (Fe_3O_4) en la posición de 709.87 eV e hidróxido de hierro ($FeOOH$) en la posición 724.57 eV.

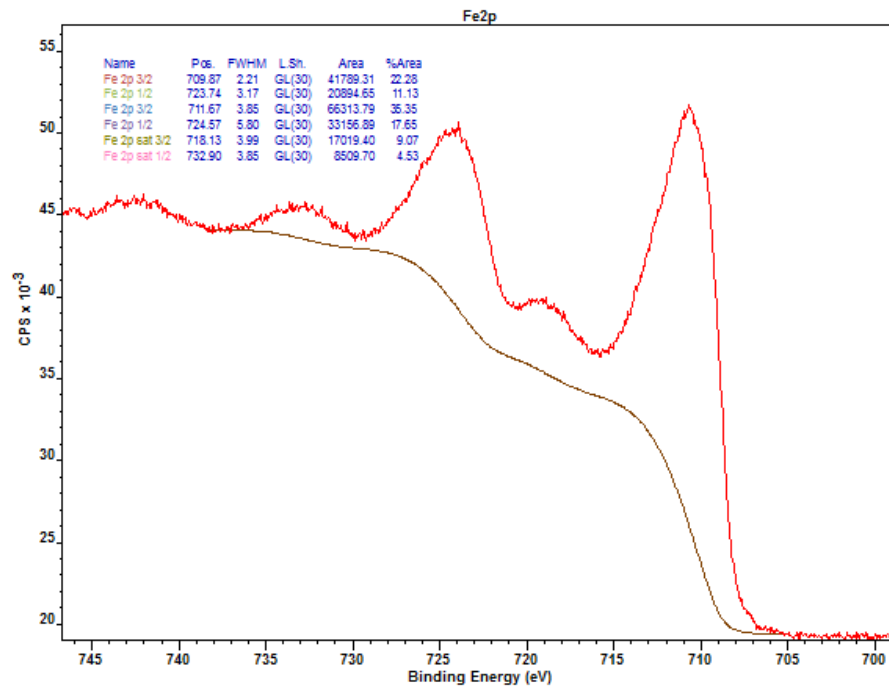


Figura 18. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.

A través del espectro de alta resolución O1s, fue posible determinar la presencia de dióxido de wolframio (WO_2) en la posición de 529.52 eV (figura 19).

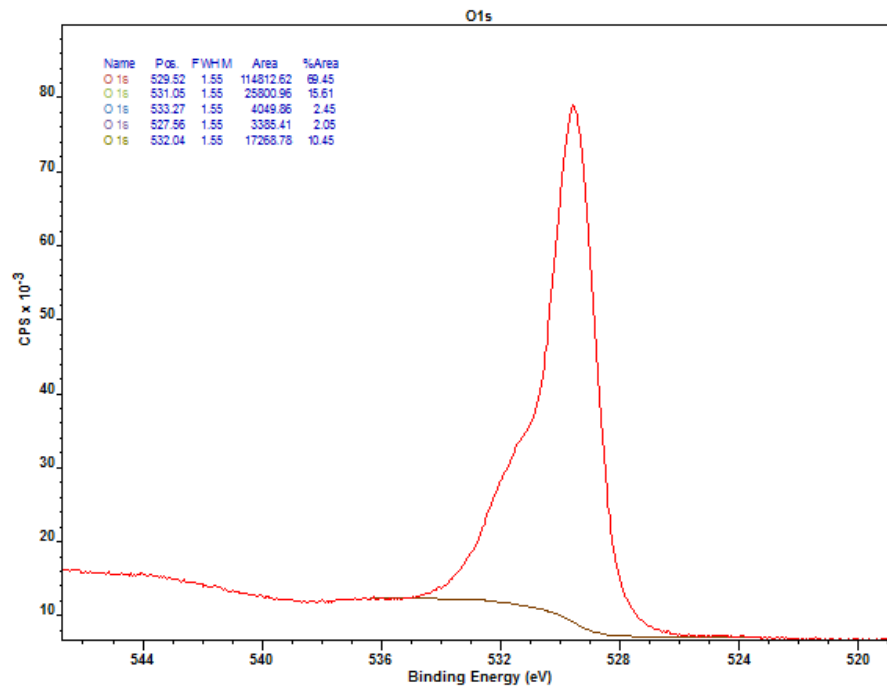


Figura 19. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750°C.

Por otro lado, para las mismas condiciones de trabajo (200 horas de exposición y 750°C), por medio de la técnica de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX), se observó la presencia de hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4) (figura 20).

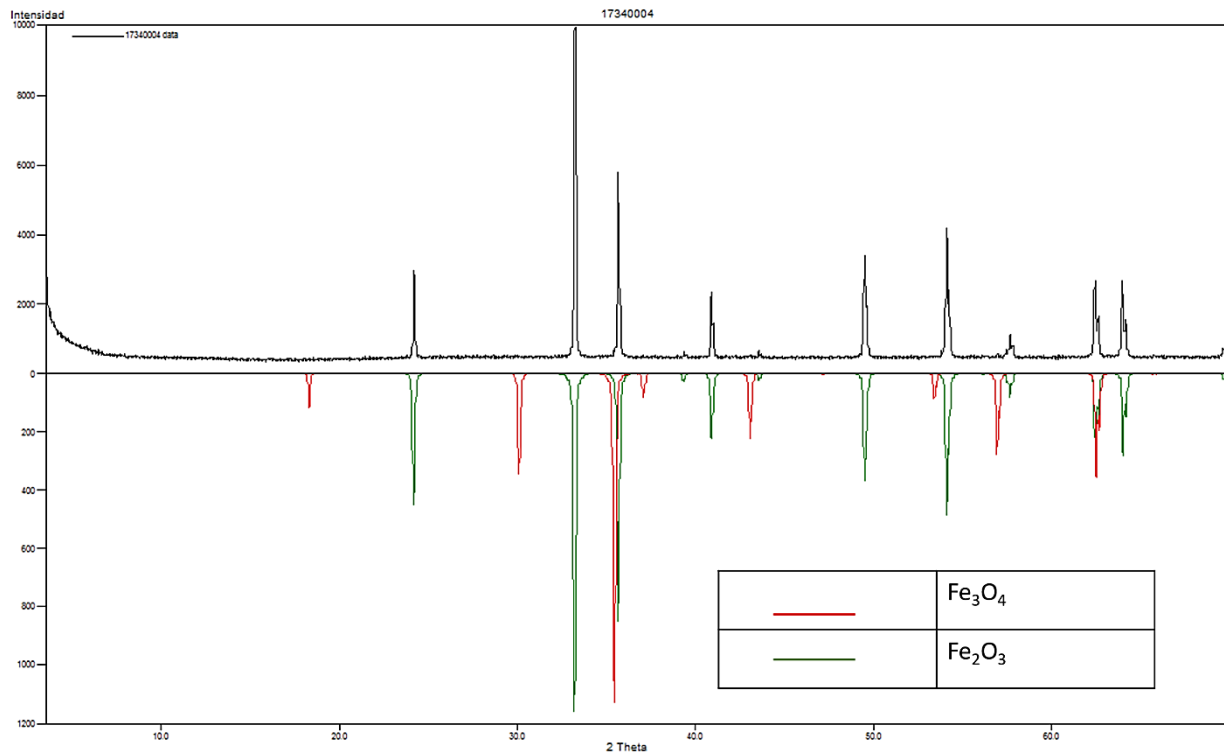


Figura 20. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación-vapor de agua a 750 °C y 200 h.

De acuerdo con la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.0, donde se obtuvieron los productos de corrosión teóricos para el ambiente de estudio (apéndice P), se puede confirmar la presencia de hematita (Fe_2O_3) para las cuatro (4) temperaturas de trabajo, de igual forma, es posible confirmar la presencia de óxidos de manganeso (Mn_xO_y) y molibdeno (Mo_xO_y).

5.2.3 Análisis del material para la atmósfera oxidación-vapor de agua. Con el objetivo de observar los cambios morfológicos en el material, se realizaron análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) para

tiempos de exposición de 100 y 200 h, así como para todas las temperaturas de trabajo (450, 550, 650 y 750 °C).

El material para la temperatura de trabajo de 450°C y 100 h de exposición presentó la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato, la morfología presentada por estas capas fue de carácter compacto y continuo, además de presentar buena homogeneidad sin la presencia de defectos internos, de igual manera, se puede observar en la figura 21 que la capa interna adyacente a la superficie del sustrato presenta una apariencia de carácter protector. Las concentraciones de elementos como hierro y oxígeno, es mayor en la capa externa que la observada en la capa interna. La capa interna y externa presentaron respectivamente espesores de 2.90 μm y 2.39 μm .

La buena adherencia de las capas formadas en aceros base Fe-Cr en presencia de vapor de agua ha sido reportada ampliamente por (Zurek et al., 2008) y (Hultquist, Tveten, Hornlund, Limback, & Haugrud, 2001) para tiempos cortos, demostrando mayor carácter compacto y crecimiento que las observadas en ambiente de oxígeno puro. El vapor de agua puede eliminar o al menos disminuir la porosidad de los óxidos al proporcionar un transporte rápido de oxígeno en la fase gaseosa dentro del espacio poroso.

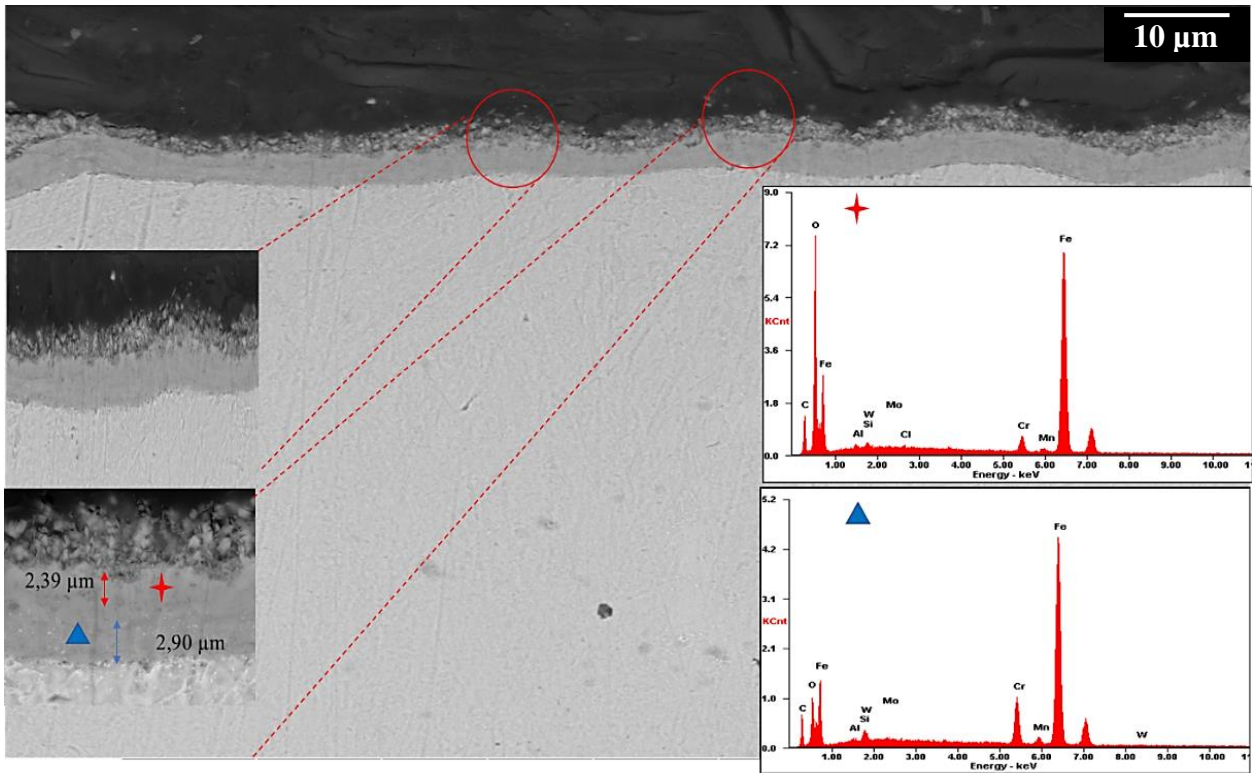


Figura 21. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h y 450 °C.

Para las condiciones de servicio de 550 °C y 100 h de exposición, las capas formadas presentaron una morfología homogénea y continua, sin embargo, se evidencia la formación de defectos internos como microgrietas en la capa superior (figura 22). Los espesores promedio de las capas internas y externas fueron de 2.91 μm y 3.07 μm respectivamente. De igual manera, fue posible observar el buen comportamiento que presenta la capa interna, donde a través del espectro EDS la concentración de elementos como cromo fue de 1.7, además de presentarse concentraciones pequeñas de elementos aleantes como wolframio, vanadio y molibdeno. Se ha demostrado que las capas internas para ambientes que contienen vapor de agua, son más compactas y adherentes al sustrato metálico que las formadas para ambientes de oxidación seca, debido al transporte rápido de oxígeno en la fase gaseosa dentro del espacio poroso (D. Young, 2015).

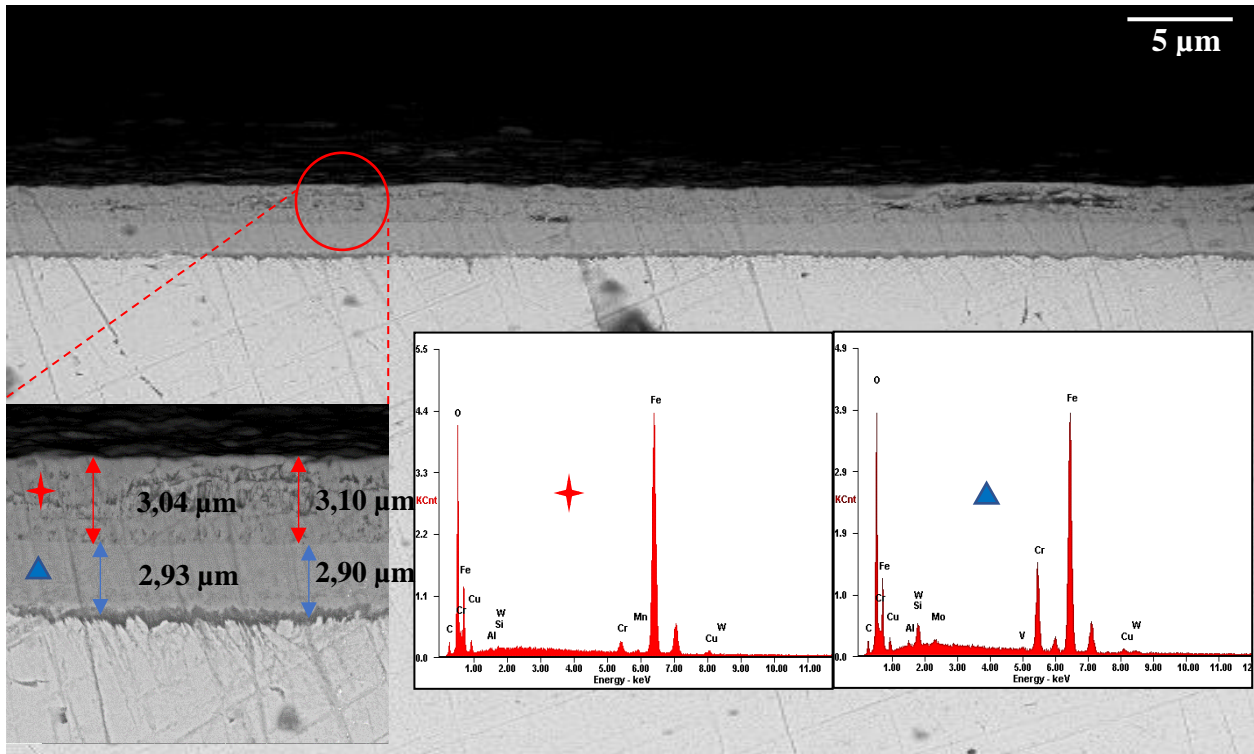


Figura 22. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h de exposición y 550 °C.

Para las condiciones de trabajo de 650° C y 100 h de exposición, se presentó la formación de dos capas, estas con carácter continuo (figura 23). Asimismo, se observó que la capa interna presentó un alto grado de adherencia al sustrato metálico. Las capas interna y externa presentaron respectivamente espesores promedios de 35.12 y 32.78 µm. En la capa externa se observaron defectos como microgrietas y macrogrietas, igualmente para la capa interna se evidencian microgrietas, sin embargo, se puede observar que esta capa presenta un comportamiento homogéneo y protector. La concentración de elementos aleantes como cromo, wolframio, vanadio, entre otros, es superior en la capa interna, como se evidencia en la figura 23.

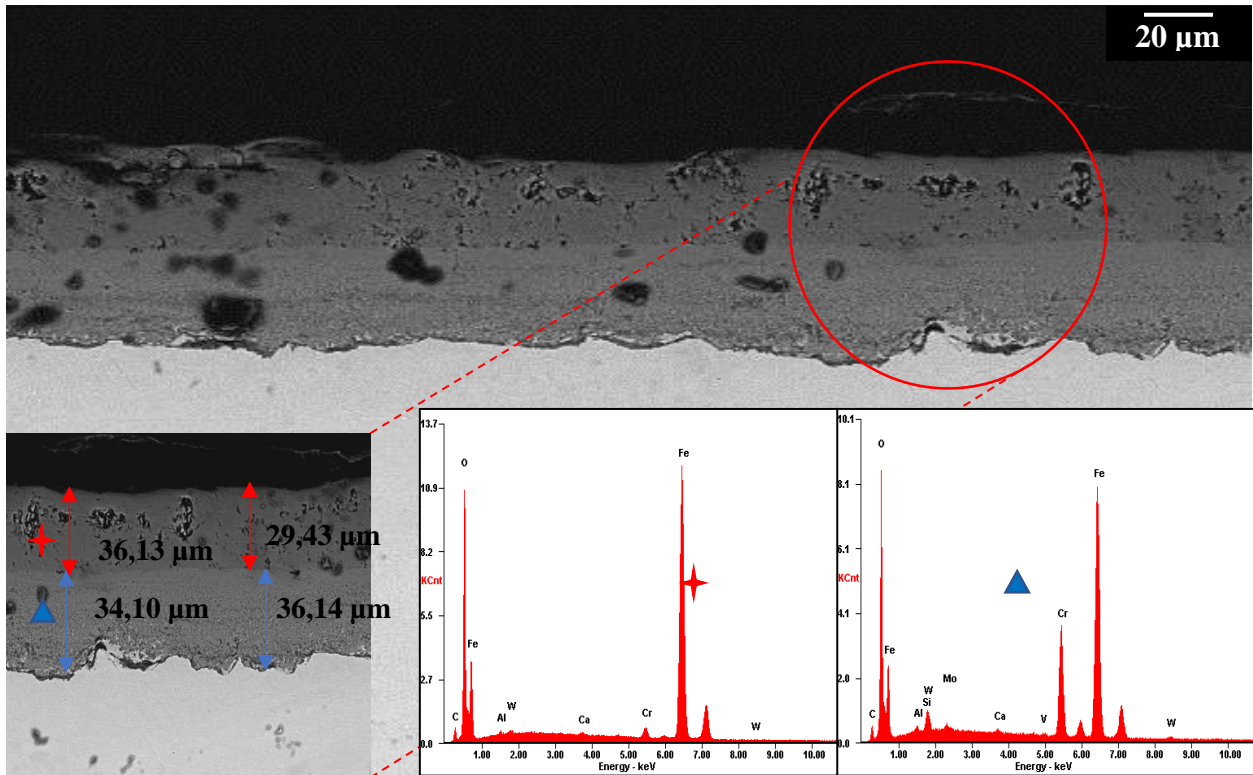


Figura 23. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h de exposición y 650 °C.

Finalmente, para las condiciones de trabajo de 750°C y 100 h de exposición, se presentó la formación de dos capas (figura 24); la capa externa presentó características de poco homogeneidad y discontinuidad con espesor promedio de 45.01 μm, además es posible observar en esta capa defectos tales como macrogrietas y microgrietas. En la capa interna se evidenció mayor continuidad que en la externa, además, de presentar mayor homogeneidad, es decir, los espesores obtenidos para los dos puntos seleccionados en esta capa presentaron menor desviación que los observados en la capa externa (figura 24). El espesor promedio de esta capa interna fue de 40.16 μm. Elementos aleantes como cromo y wolframio, tuvieron una mayor concentración en la capa interna que en la externa, como se evidencia en la figura 24.

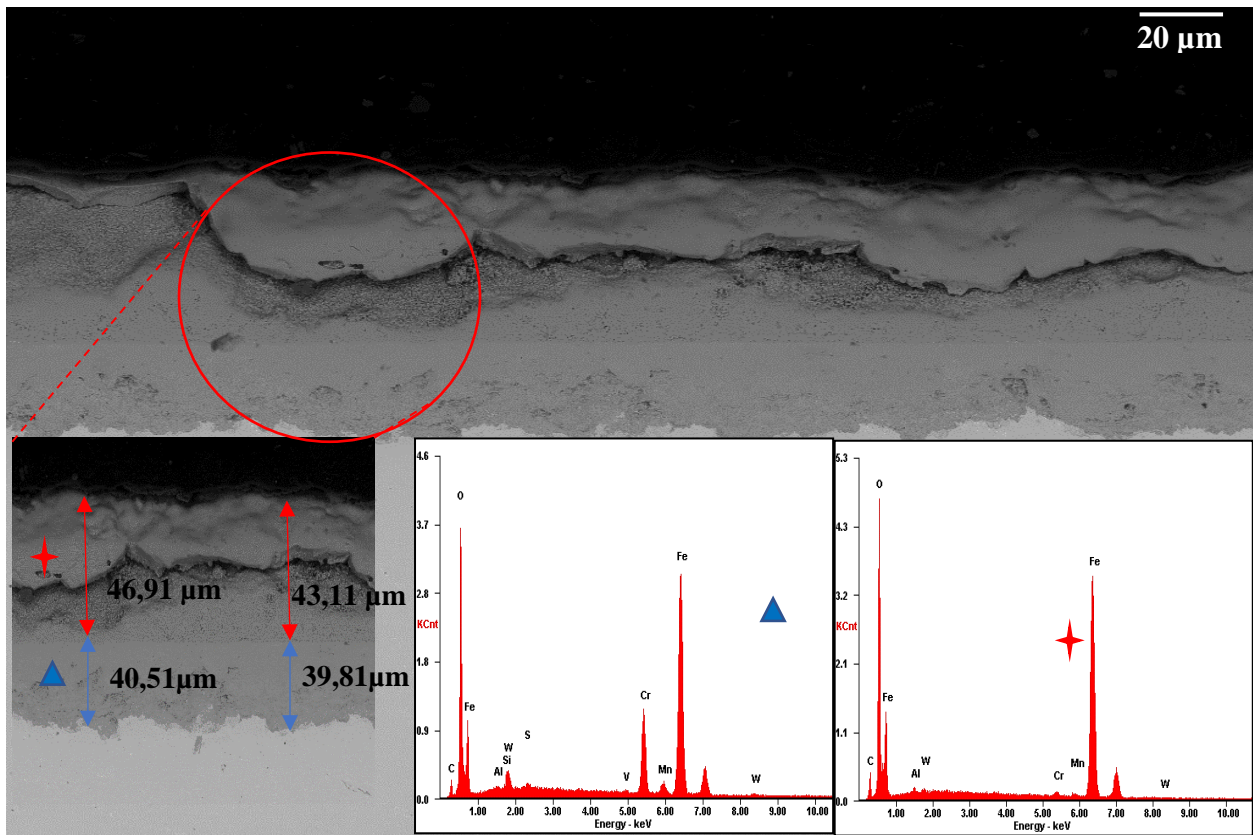


Figura 24. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 100 h de exposición y 750 °C.

En la figura 25 se puede observar para las condiciones de trabajo de 450°C y 200 h de exposición en el ambiente oxidación-vapor de agua, la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato, estas capas poseen buena adherencia entre sí, pero a diferencia de lo observado a 450 °C y 100 h de exposición, se puede observar la presencia de alta porosidad en las capas, principalmente en la capa superior, la cual de acuerdo a los análisis realizados por medio de la técnica Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), es una capa principalmente compuesta por hematita (Fe_2O_3). Por medio de los espectros de Espectrometría de Dispersión de rayos X (EDS) (figura 25), se puede observar que la capa interna presenta una mayor concentración de elementos como cromo, wolframio, manganeso y silicio. La capa externa presentó una baja

homogeneidad con un espesor promedio de 5.79 μm . Para la capa interna se pudo observar un carácter más homogéneo que el presentado en la capa superior, con un espesor promedio de 3.50 μm .

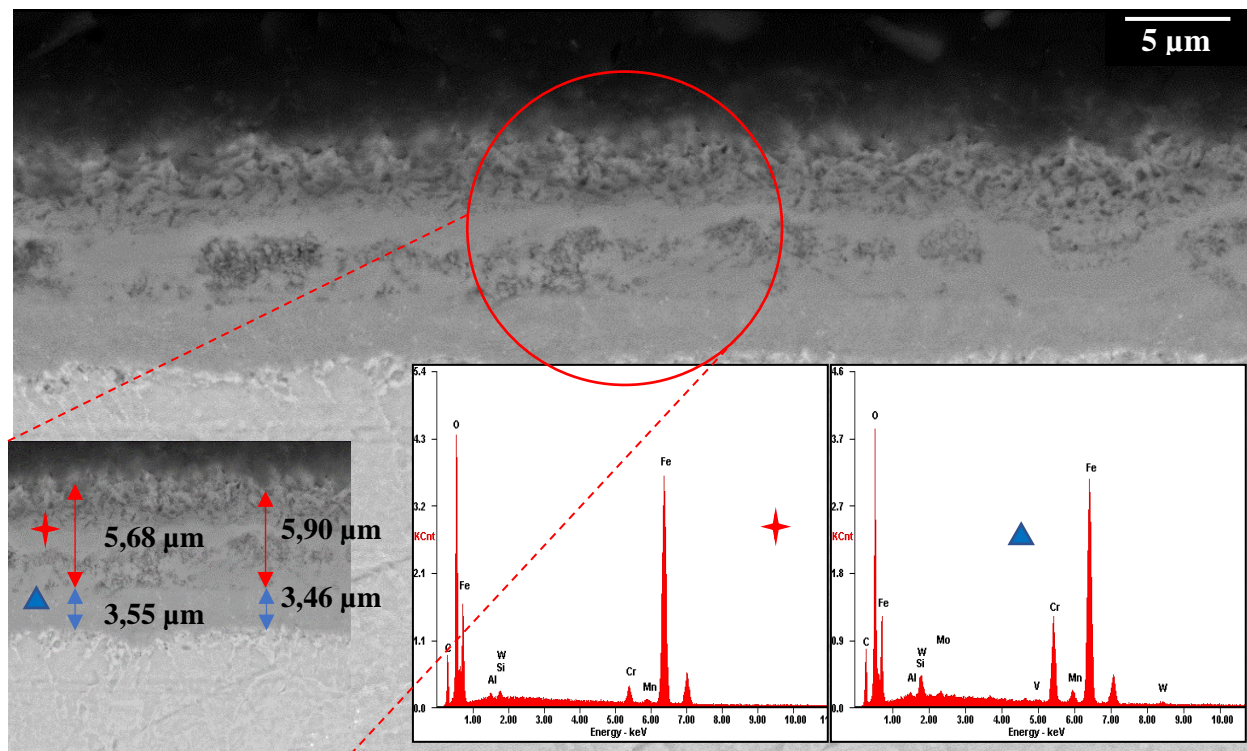


Figura 25. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 450 $^{\circ}\text{C}$.

Para las condiciones de trabajo de 550 $^{\circ}\text{C}$ y 200 h de exposición, se presentó la formación de tres capas (figura 26); las capas externa e intermedia presentaron muy baja homogeneidad y, además, presentaron defectos internos como microgrietas y macrogrietas. El espesor promedio de la capa externa fue de 6.58 μm . Es importante resaltar que de acuerdo con los resultados obtenidos por medio de la técnica de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), esta capa superior es una película principalmente compuesta por hematita (Fe_2O_3). El espesor de la capa intermedia

fue de 8.88 μm . La capa interna presentó un comportamiento homogéneo y continuo, observándose una apariencia de carácter protector. Para esta capa el espesor promedio fue igual a 12.05 μm .

Por medio de los espectros EDS, fue posible observar la variación en las concentraciones de elementos como cromo y hierro para las tres capas formadas. Además, es importante resaltar que dicho comportamiento se presenta después de 100 horas de exposición, como se evidenció en la figura 26, para 100 h de exposición se observó la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato.

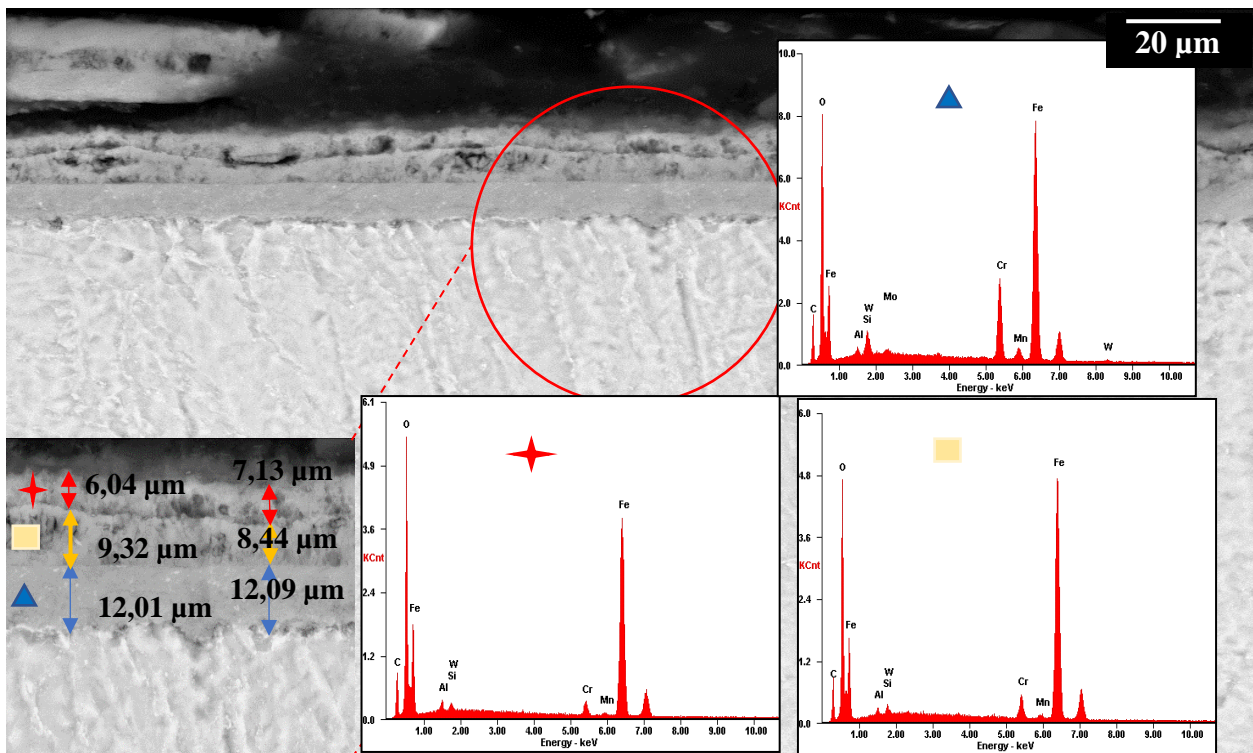


Figura 26. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 550 °C.

La morfología observada para las condiciones de trabajo de 650 °C y 200 h de exposición (figura 27), permite evidenciar la formación de dos capas continuas y adherentes entre sí, sin

embargo, se observa la formación de defectos internos como poros, microgrietas y macrogrietas en la capa externa. Esta capa presentó baja homogeneidad con un espesor promedio de 38.76 μm . Asimismo, de acuerdo con los resultados obtenidos por medio de la técnica de caracterización de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), en esta capa se determinó la formación de hidróxidos de hierro, los cuales son compuestos volátiles que contribuyen a la formación de defectos internos, como se observa en la figura 27. De igual manera, por medio de estos análisis de caracterización (XPS) (figura 16), se observó la presencia de compuestos como hematita, magnetita e hidróxidos de hierro. La capa interna presentó características de continuidad, además de una buena adherencia con el sustrato metálico; el espesor promedio de esta capa fue de 74.04 μm , observándose una apariencia de carácter protector.

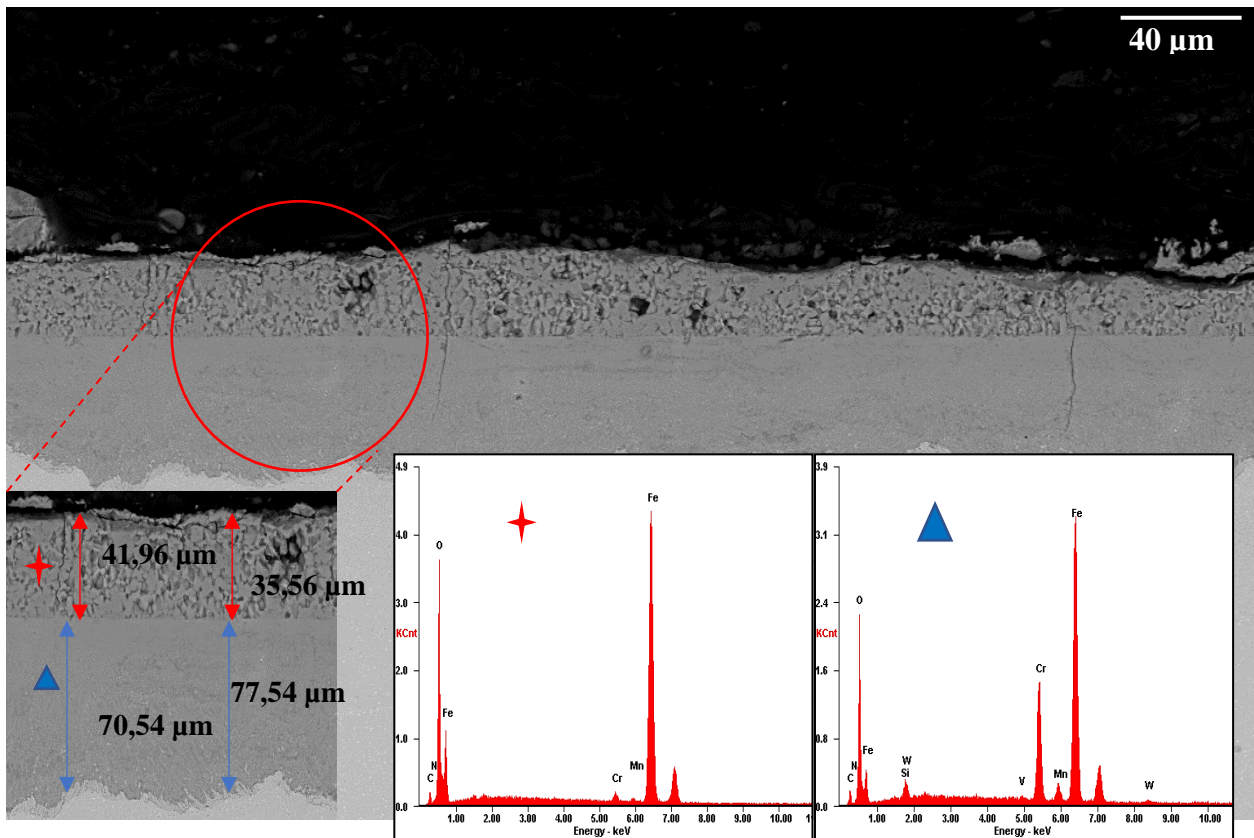


Figura 27. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 650°C.

En la figura 28 se observa la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato, para las condiciones de 200 horas de exposición y 750 °C. Estas dos capas presentan daños evidentes, principalmente en la capa superior donde se pueden observar microgrietas y macrogrietas. Además, se observó muy baja homogeneidad y muy poca buena adherencia con la capa interna. El espesor promedio de esta capa fue de 118.20 μm . En la capa interna se evidenciaron defectos internos como microgrietas, además de observarse una baja homogeneidad y un espesor promedio de 191.34 μm .

De acuerdo con los resultados obtenidos por medio de la técnica de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) (figuras 18 y 19), la formación de compuestos como hidróxido de hierro y dióxido de wolframio fue evidenciada. Estos productos de corrosión favorecen la presencia de defectos internos en el material, principalmente debido a su naturaleza volátil. Asimismo, el efecto del vapor de agua para estas condiciones de trabajo (200 h y 750 °C), proporciona un transporte de masa acelerado, que promueve el desarrollo de poros y vacíos sobre las capas formadas. (D. Young, 2015).

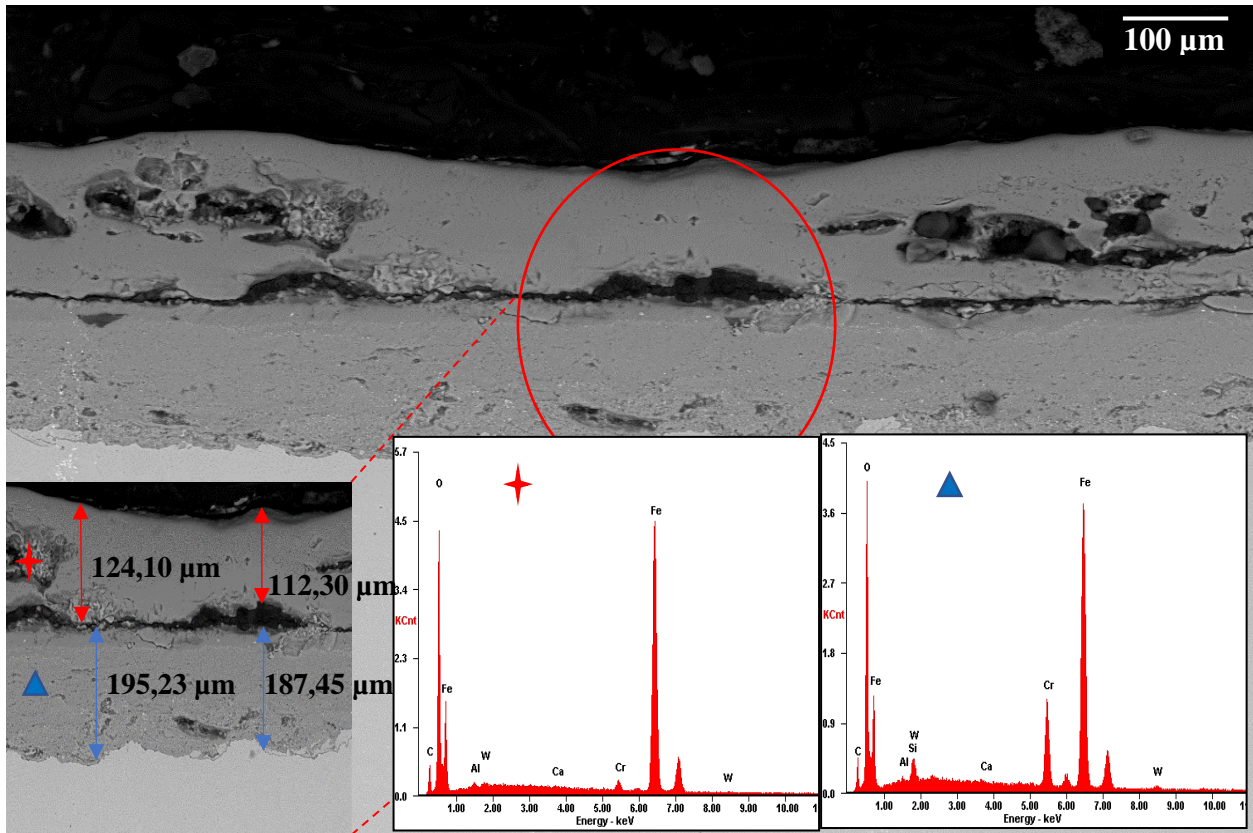


Figura 28. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-vapor de agua después de 200 h de exposición y 750°C.

Para determinar la microestructura del acero se prepararon los cupones del acero ASTM A335 P92 siguiendo la norma ASTM E 3-95 “ Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens” (ASTM, 1995). Luego fueron atacadas estas muestras con solución vilella (100 ml etanol, 1g de ácido pícrico y 5 ml de HCl) de acuerdo a la norma ASTM E-407 “ Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” (ASTM, 2015).

Con el objetivo de analizar los cambios en la microestructura del material después de la exposición al ambiente corrosivo, se tomaron las micrografías del acero antes de su exposición a los ambientes de combustión, como se observa en la figura 29. La microestructura inicial del acero es una estructura de martensita revenida.

El acero fue sometido a los tratamientos de templeado y revenido. Durante el proceso de revenido, el propósito de este tratamiento fue aliviar las tensiones internas de transformación producidas en el tratamiento de templeado.

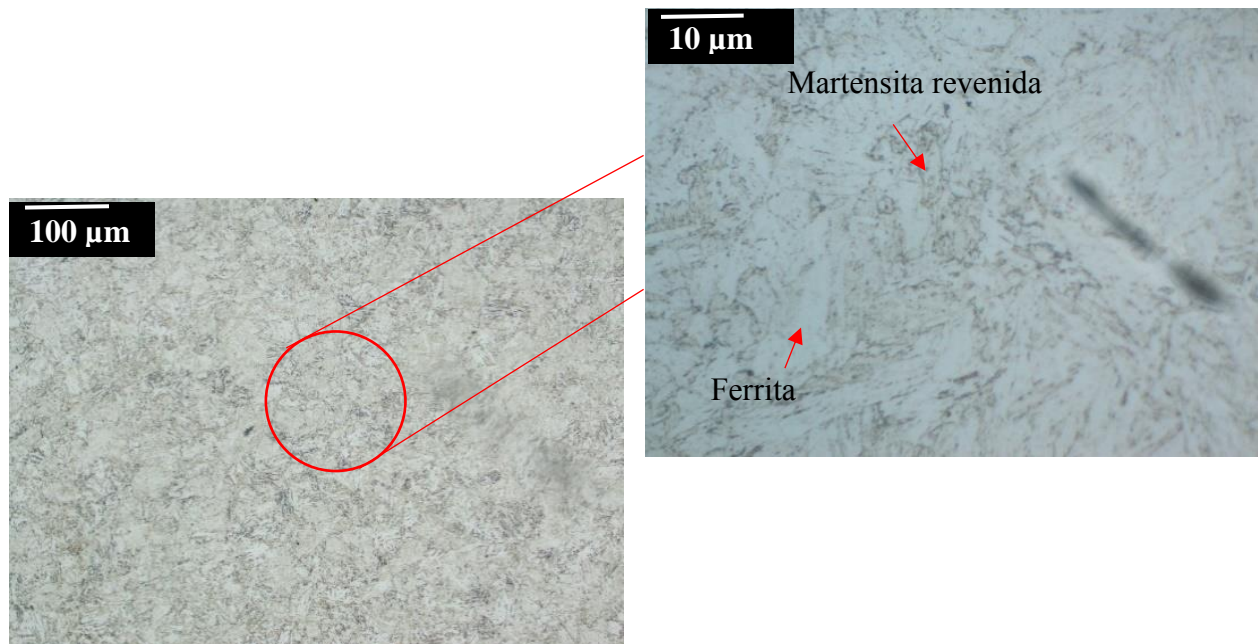
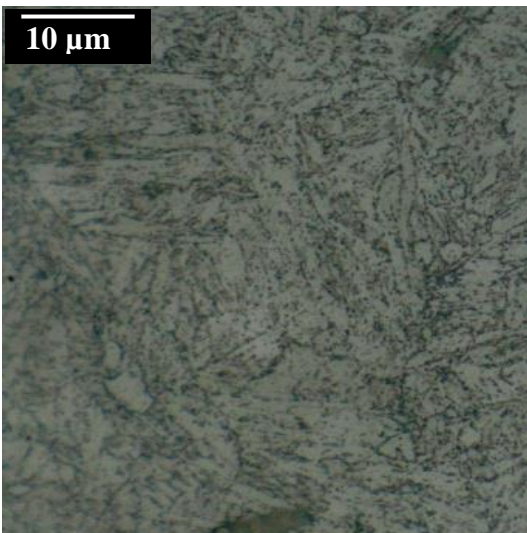


Figura 29. Micrografías del acero ASTM A335 P92 antes de la exposición a los ambientes corrosivos.

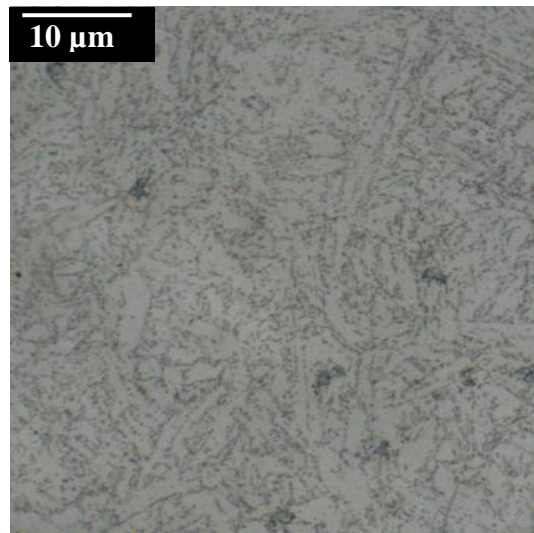
En la figura 30, es posible observar las microestructuras del acero ASTM A335 P92, luego de ser expuestos al ambiente corrosivo oxidación-vapor de agua, para las diferentes temperaturas de trabajo y 200 horas de exposición. Para las temperaturas de 450 °C y 550 °C, se observa en el material la formación de óxidos. Además, se evidencia la formación de carburos metálicos de elementos como W, Mo, V, Nb y Fe dentro de la estructura del acero.

Para las micrografías observadas a las temperaturas de 650 y 750 °C, debido a los efectos de temperatura y tiempos de exposición, la martensita revenida tiende a transformarse a una matriz

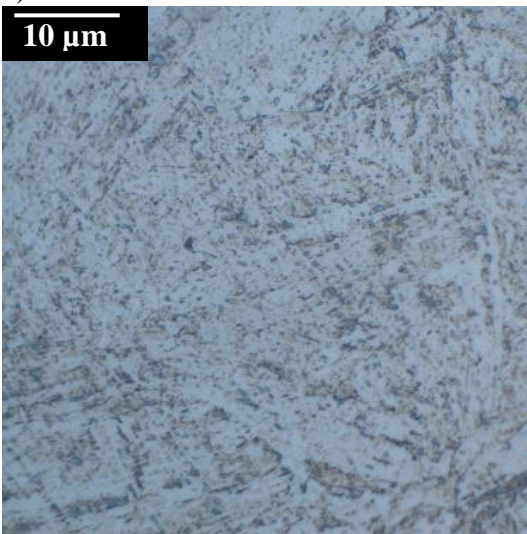
ferrítica con precipitación de carburos. De igual manera, se observa mayor cantidad de óxidos en el material que los observados a temperaturas inferiores (450 y 550 °C). Asimismo, se evidencia un mayor crecimiento y precipitación de los carburos, producto de una mayor globulización de estos. De igual manera, se observa que estos carburos comienzan a ubicarse en los límites de grano de la estructura.



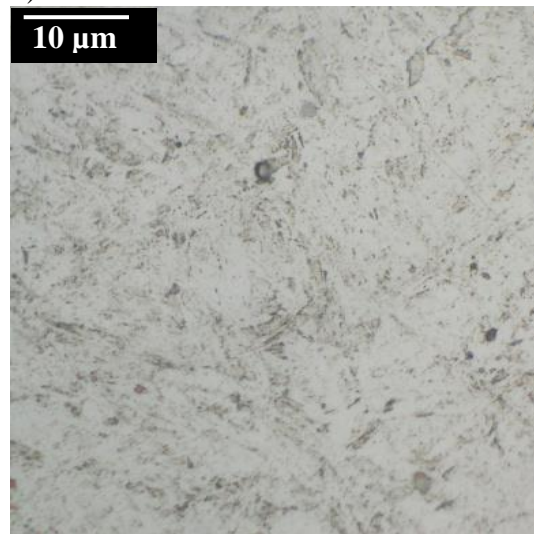
a)



b)



c)



d)

Figura 30. Micrografías del acero ASTM A335 P92 después de 200 h de exposición al ambiente oxidación-vapor de agua a)750 °C b)650 °C c)550 °C d)450 °C.

En la figura 31, se observa la variación de la microdureza en el material para las condiciones de estudio. Es importante resaltar que el acero presentó una microdureza inicial de 310.9 HV. La carga aplicada para los análisis fue de 50 gf. Para todas las temperaturas de trabajo, a las primeras horas de exposición se observó un aumento en la microdureza, debido principalmente a la precipitación de carburos. Dependiendo del tiempo de exposición y temperatura de operación, se evidencia una disminución en la microdureza del acero, especialmente para la temperatura de 750 °C, donde el material alcanzó un valor de 209 HV, siendo este el menor valor obtenido en el material, disminuyendo de esta manera su microdureza inicial en un porcentaje igual a 32.8 %. Este hecho se debe posiblemente a que al superar la temperatura máxima de diseño del material (620 °C), el acero aumenta la velocidad de los procesos difusivos, lo que permite disminuir el contenido de carbono distribuido homogéneamente en la matriz, agrupándose en los límites de grano en forma de carburos. La martensita revenida tiende a transformarse con el aumento de esta temperatura y la precipitación de carburos.

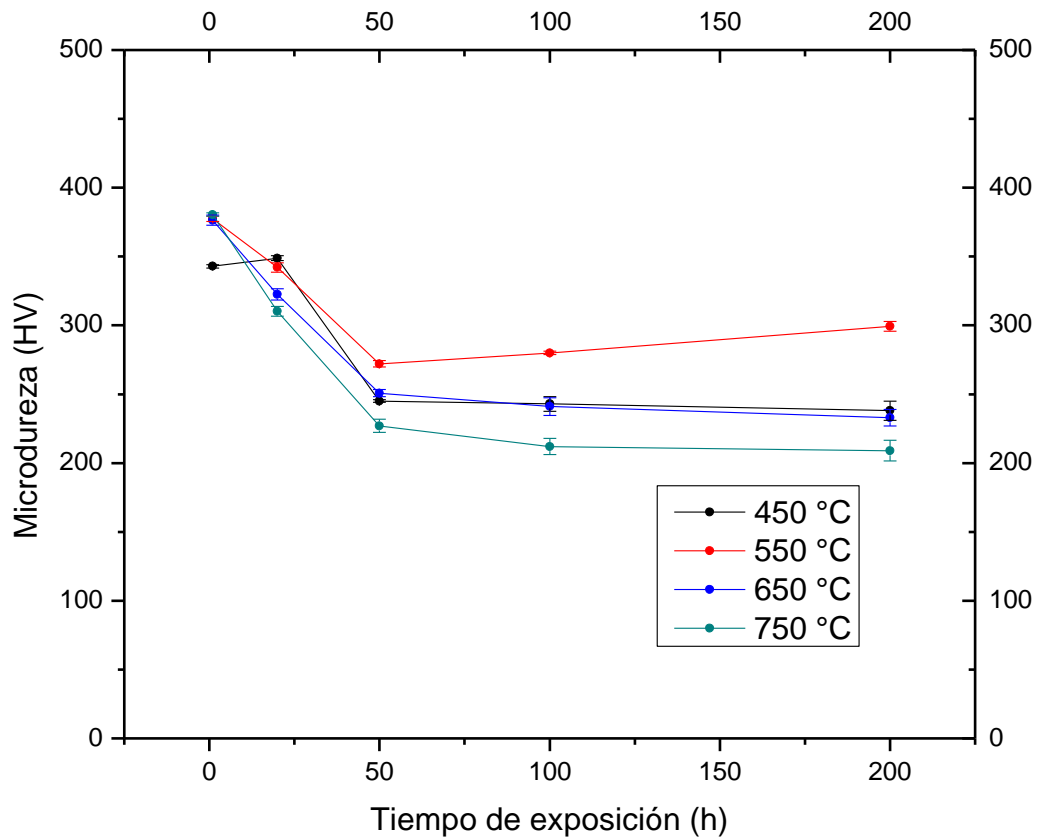


Figura 31. Microdureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-vapor de agua.

En la figura 32, se muestra el comportamiento de la dureza en el material. La dureza inicial del acero fue de 60,2 HRA. La carga aplicada para todos los análisis fue igual a 60Kg. Es posible observar que el material para las temperaturas de trabajo de 450, 550 y 650 °C no presentó una variación significativa. Esto debido principalmente al efecto de los elementos aleantes (W), molibdeno (Mo) y vanadio (V), los cuales son formadores de carburos. No obstante, como fue observado para el comportamiento de la microdureza en el material, para la temperatura de 750

°C, se evidenció una disminución hasta 55 HRA, lo cual se debe principalmente al aumento de la temperatura, experimentando el material cambios, debido a que la martensita revenida tiende a transformarse a una matriz ferrita estable con precipitación de carburos.

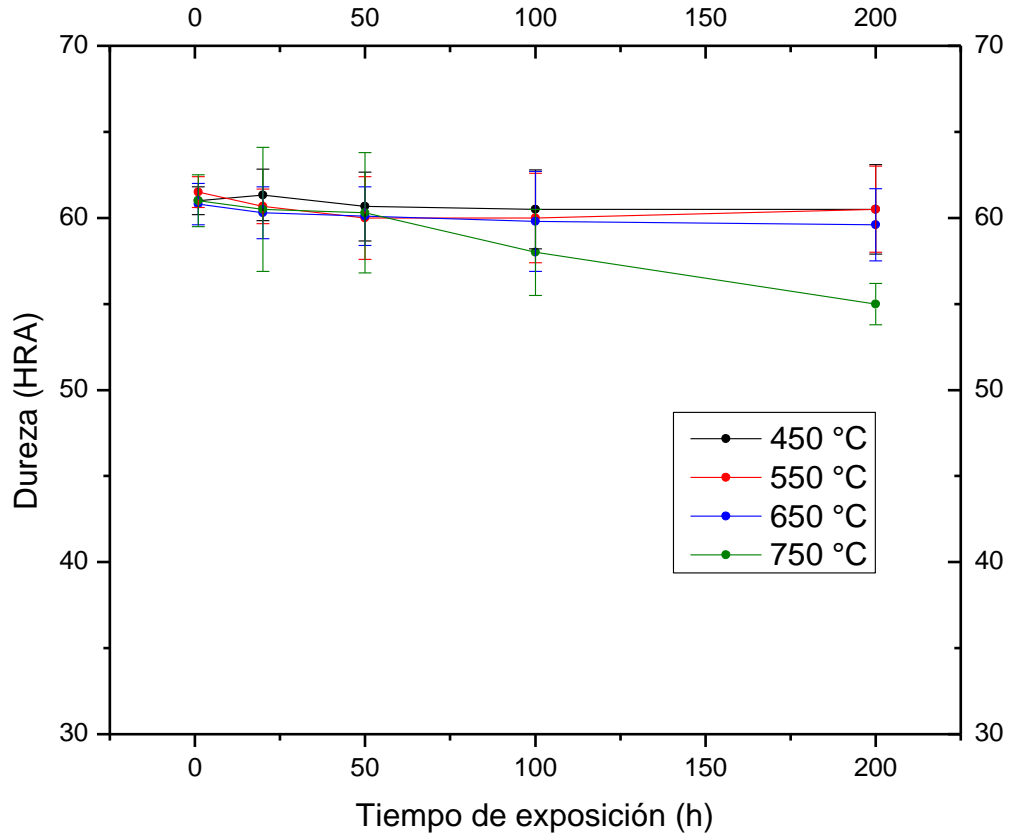


Figura 32. Dureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-vapor de agua.

5.3. Ambiente oxidación-nitridación-vapor de Agua

La composición de la mezcla oxidación-nitridación-vapor de agua fue determinada realizando una normalización de la mezcla de estudio completa (tabla 5) seleccionando los tres productos de

interés ($O_2-N_2-H_2O$); los cálculos para determinar esta mezcla son presentados en el apéndice F. En la tabla 8 se muestra la composición molar y en peso de la atmósfera de estudio.

Tabla 8. Composición molar atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua.

Gas	Composición (% molar)	Composición (% peso)
O_2	1.92	2.34
H_2O	18.40	12.63
N_2	79.66	85.01

La temperatura de trabajo seleccionada para el humidificador fue de 60 °C, debido a que esta temperatura aseguraba un flujo volumétrico de vapor de agua igual a 0.035 cm³/min. La calibración del humidificador para el ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua puede ser observada en el apéndice G. El flujo volumétrico obtenido de gas seco fue de 197.86 cm³/min; considerando el área de la sección transversal del horno tubular (28.274 cm²), la velocidad de flujo presentó un valor igual a 7.00 cm/min.

5.3.1 Cinética química. Los comportamientos observados para las temperaturas de 450 y 550 °C en el ambiente de oxidación–nitridación-vapor de agua, se ajustaron a comportamientos de tipo logarítmico con grados de ajuste de 0.92 y 0.95 respectivamente. Las ecuaciones 6 y 7 representa estos comportamientos para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua. Igualmente, los comportamientos observados para las temperaturas de 650 y 750 °C fueron de tipo parabólico con grados de ajustes de 0.97 y 0.95 respectivamente; estos comportamientos son presentados en las ecuaciones 8 y 9. Las variables w , t representan la masa y el tiempo respectivamente. La

representación gráfica de estos comportamientos de crecimiento puede ser observadas en la figura 33.

$$\Delta w = 3 \times 10^{-4} \ln(t) + 0,0011 \quad (6)$$

$$\Delta w = 1,5 \times 10^{-3} \ln(t) + 0,0007 \quad (7)$$

$$\Delta w = -1 \times 10^{-6} t^2 + 0,0006 t + 0,0059 \quad (8)$$

$$\Delta w = -2 \times 10^{-6} t^2 + 0,0007 t + 0,0069 \quad (9)$$

Mediante el método de mínimos cuadrados fue posible linealizar las ecuaciones que representaban los comportamientos de crecimiento para obtener las leyes cinéticas que siguieron los procesos corrosivos para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua para las temperaturas evaluadas. Ver apéndice I. En la Tabla 9, se muestran las leyes cinéticas para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua a las temperaturas de 450, 550, 650 y 750 °C.

Tabla 9. Leyes cinéticas del acero ASTM A335 P92 expuesto a el ambiente de oxidación-nitridación-vapor.

Temperatura (°C)	Ley cinética	Error
450	$x = 5,29 \times 10^{-6} t + 0,00174$	$6,29 \times 10^{-4}$
550	$x = 2,85 \times 10^{-5} t + 0,00371$	$2,65 \times 10^{-3}$
650	$x = 2,78 \times 10^{-4} t + 0,01255$	$8,70 \times 10^{-3}$
750	$x = 3,01 \times 10^{-4} t + 0,01619$	$1,20 \times 10^{-2}$

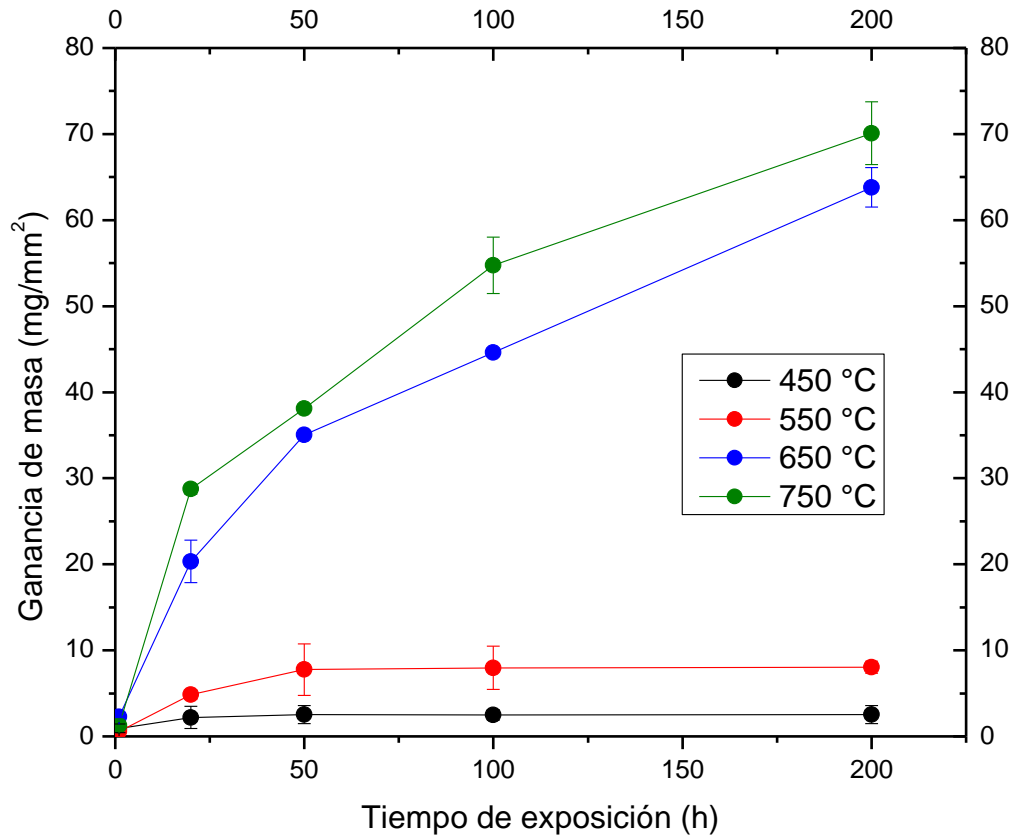


Figura 33. Gráficas ganancia de masa vs tiempo de exposición para el ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua.

La velocidad de corrosión del material en el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua, para cada una de las condiciones de trabajo evaluadas, se determinó por medio de la ecuación 5. Como fue mencionado anteriormente K representa la constante de conversión, Δw la diferencia de masa, A el área total, ρ la densidad del material y t el tiempo de exposición. Para la temperatura de 450 °C los valores calculados de la velocidad de corrosión en el material presentaron una variación desde un valor de 102.54 mpy a 1 hora de exposición hasta 1.39 mpy para un tiempo de

exposición de 200 horas, presentando el mayor gradiente de variación en el intervalo de tiempo de 1 a 20 horas (102.54 mpy - 1.39 mpy) con una desviación estándar igual a 2,58. Igualmente, para la temperatura de 550 °C la velocidad de corrosión varió en el rango de 62.26 mpy hasta 4.41 mpy, alcanzando su menor valor para el tiempo de exposición de 200 horas y el valor máximo a 1 hora de exposición. Los gradientes de velocidad de corrosión fueron disminuyendo en los intervalos de tiempo, presentándose la mayor variación entre 1 y 20 horas (62.26 mpy - 26.55 mpy), y el menor gradiente entre 100 y 200 horas (8.75 mpy – 4.41 mpy).

En lo relacionado al proceso de oxidación-nitridación-vapor de agua evaluado a la temperatura de 650 °C, el mayor valor de la velocidad de corrosión se presentó a 1 hora de exposición, alcanzando un valor de 249.04 mpy, además es importante resaltar que esta velocidad fue la más alta que se observó en el material para las cuatro temperaturas de estudio (450, 550, 650 y 750 °C). El gradiente mayor de variación se observó en el intervalo de temperaturas de 1 a 20 horas (249.04 mpy-111.70 mpy). La menor velocidad de corrosión se presentó en el tiempo de exposición de 200 horas para un valor de 35.04 mpy. Finalmente, para la temperatura de estudio de 750 °C, el rango de variación de la velocidad fue de 157.85 mpy a 38.01 mpy, presentándose el valor máximo a 20 horas de exposición y el valor mínimo a 200 horas de exposición. Para el intervalo de tiempo entre 1 y 20 horas (139.17 mpy – 157.85 mpy) se presentó un gradiente positivo, evidenciándose un crecimiento en la velocidad. La representación gráfica de lo descrito anteriormente puede ser observada en la figura 34. Los valores de la velocidad de corrosión para cada tiempo de exposición y la desviación estándar obtenida para cada punto se presentan en el apéndice J.

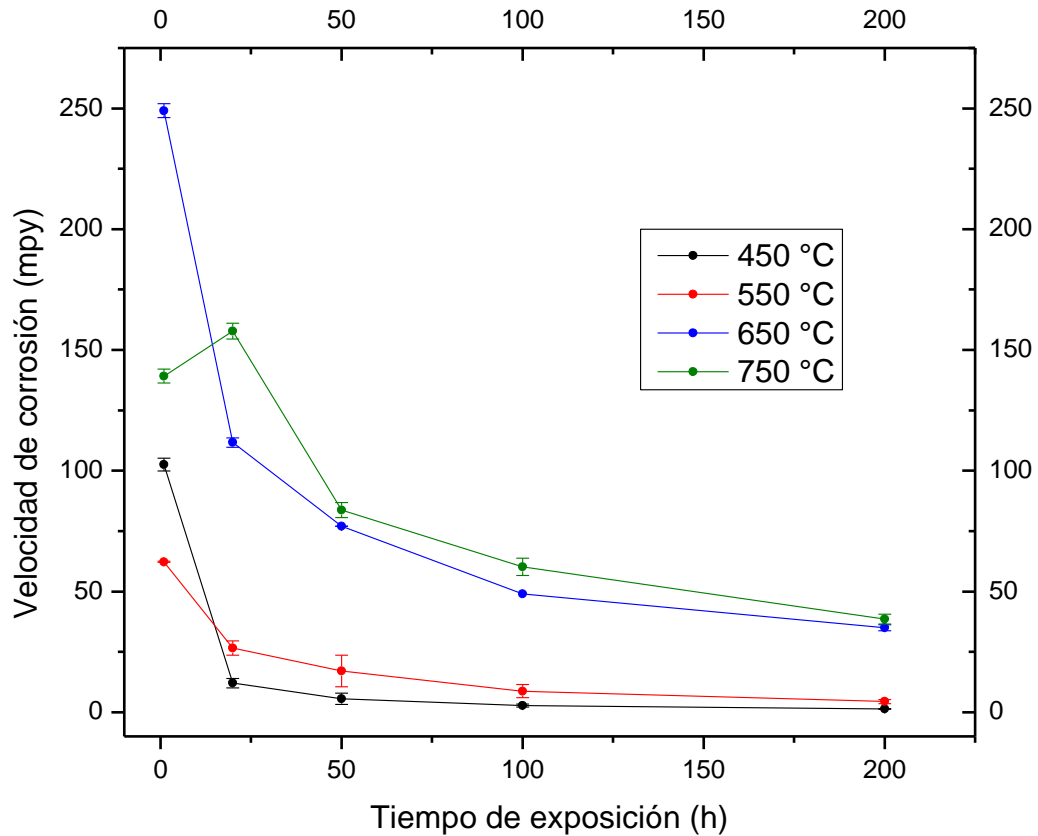


Figura 34. Graficas de velocidad de corrosión vs tiempo de exposición para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua.

De acuerdo al criterio de la norma SP0775-2013, emitido por NACE International para la categorización cualitativa de velocidades de corrosión para sistemas de producción de petróleo (NACE, 2013), el acero ASTM A335 P92 expuesto al ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua, presentó una velocidad de corrosión moderada para las temperatura de trabajo de 450 °C y 550 °C, evaluadas a un tiempo máximo de exposición de 200 horas; por el contrario, para las temperaturas de trabajo de 650 y 750 °C, el acero presentó una velocidad de corrosión severa.

5.3.2 Determinación de productos de corrosión para la atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua. Por medio de la técnica de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), se determinaron los productos de corrosión formados en el ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua para las cuatro (4) temperaturas de trabajos y tiempos de exposición de 200h. Los espectros de alta resolución analizados fueron: Fe2p, O1s, C1s, Si2s, N1s, Cr2p, Mn2p y Mo3d. Los productos de corrosión fueron identificados con ayuda del “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” (Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, 1995) y la base de datos “ National Institute of Standards and Technology (NIST)” con una tolerancia de 0.5 eV. Para la temperatura de 450 °C, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p (“Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS,” 2018), además de confirmar su presencia en la posición de 711.40 eV (figura 35) . De igual forma, es posible la presencia de productos de corrosión en el espectro de alta resolución Fe2p de compuestos como magnetita (Fe_3O_4) en la posición de 709.80 eV y espinela hierro-cromo (Fe_2CrO_4) a una energía de enlace de 725 eV. En el espectro de alta resolución de O1s se confirmó la presencia de óxidos de manganeso de la forma Mn_xO_y a una energía de enlace de 531.56 eV y óxidos de molibdeno (Mn_xO_y) en la posición 529.63 eV (figura 36). De igual manera, se pudo observar la presencia de nitruro de silicio (Si_3N_4) en el espectro de alta resolución N1s en la posición de 398.63 eV (figura 37) (Orozco, Kafarov, Pena, & Alviz, 2017).

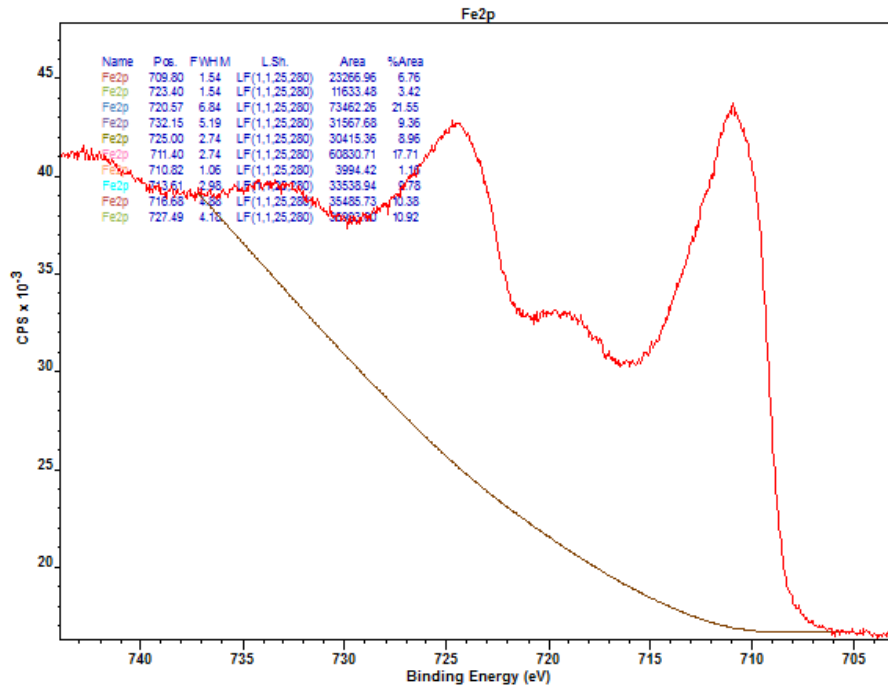


Figura 35. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.

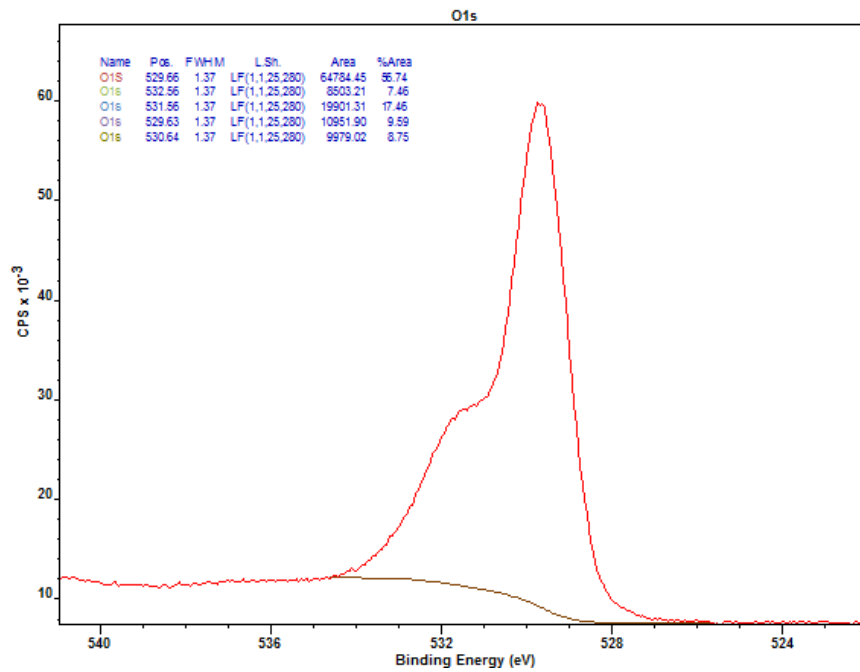


Figura 36. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450°C.

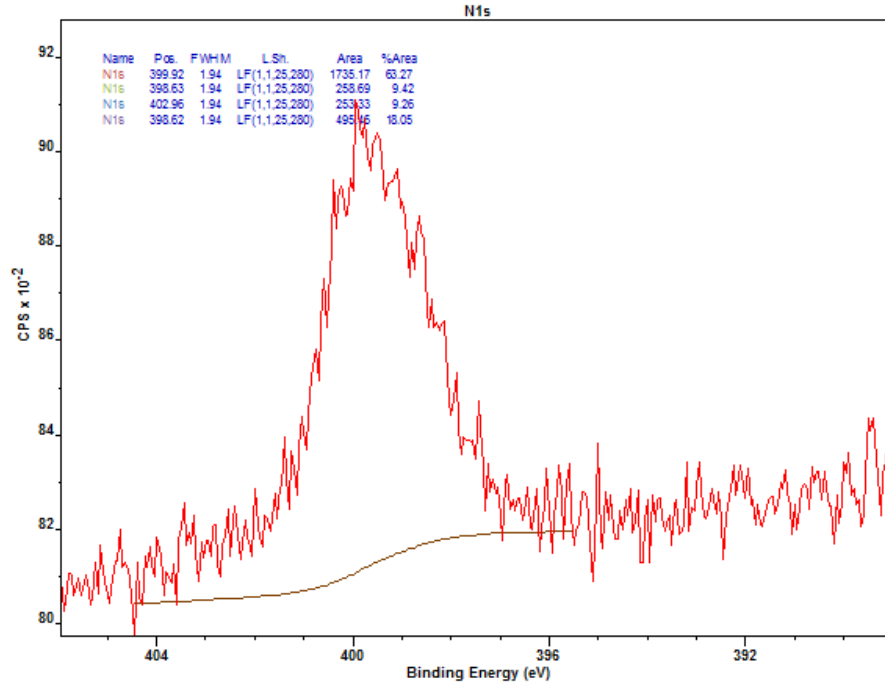


Figura 37. Espectro de alta resolución N1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.

Para las condiciones de trabajo de 550 °C y 200 h, se confirmó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p (“Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS,” 2018), además de evidenciar este producto de corrosión a una energía de enlace de 709.22 eV (figura 38).

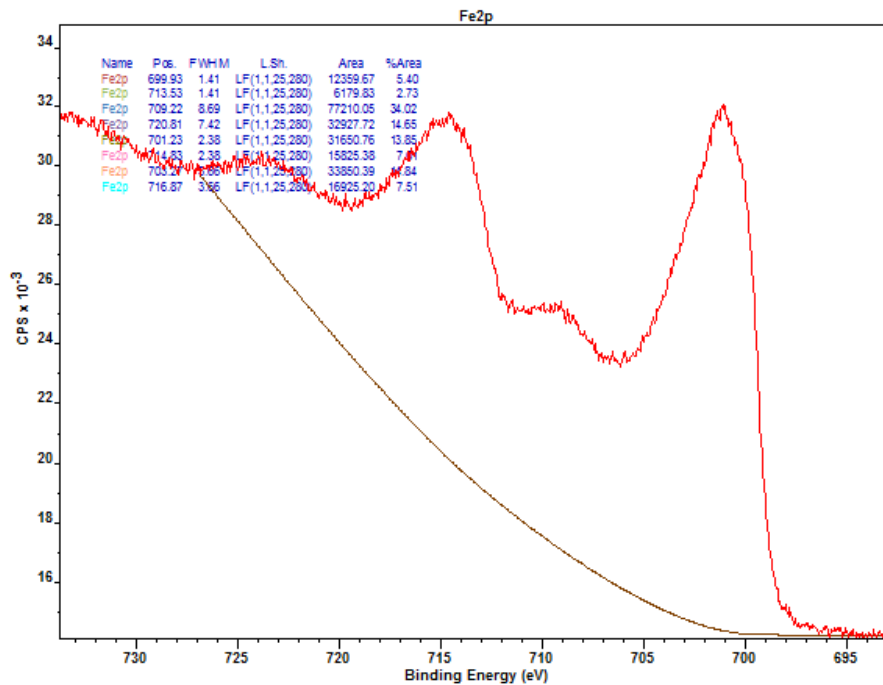


Figura 38. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.

En lo relacionado a la temperatura de trabajo de 650 °C y 200 h de exposición, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p (“Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS,” 2018), además de evidenciar este producto de corrosión en la posición de 521.44 eV (figura 39).

Igualmente, por medio de los análisis realizados en el material a través de la técnica de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX) (figura 40), fue posible observar la presencia de hematita (Fe_2O_3) y trihidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$).

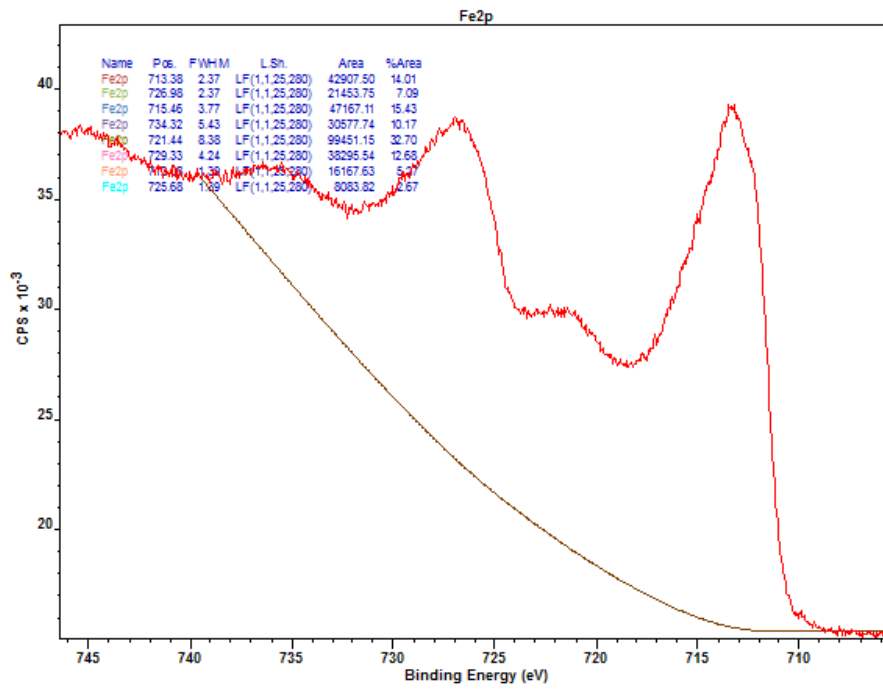


Figura 39. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

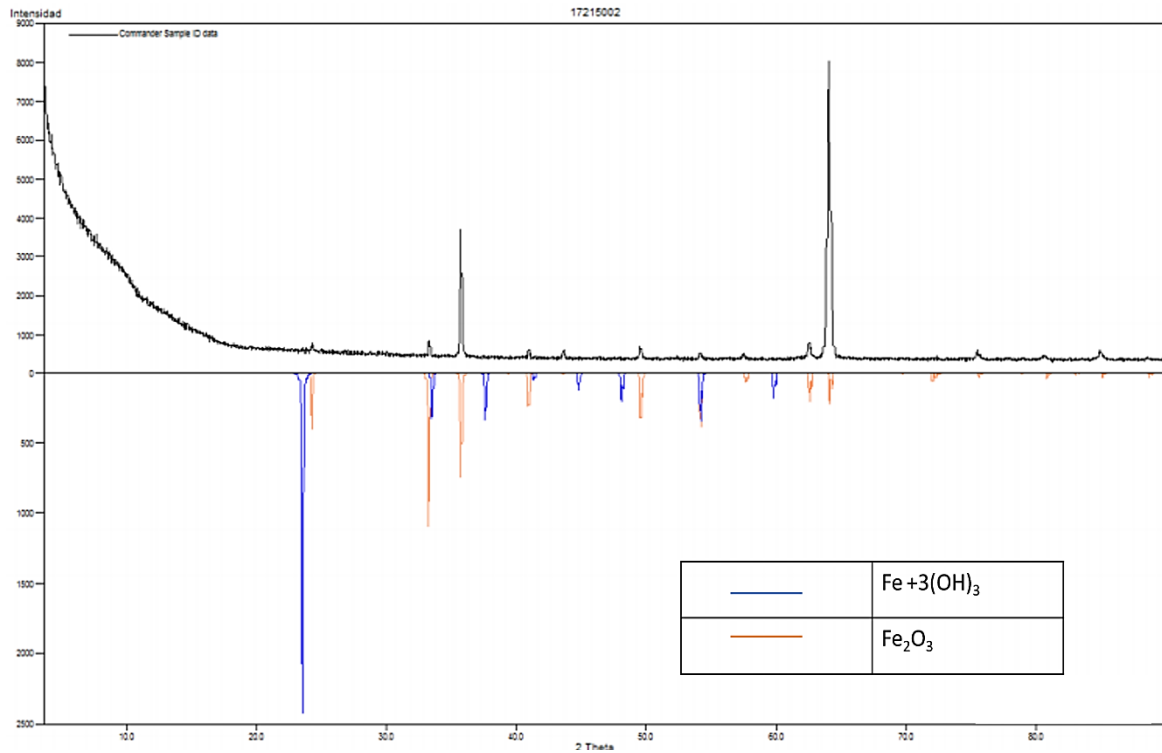


Figura 40. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua a 650 °C y 200 horas.

Finalmente, para las condiciones de trabajo de 750 °C y 200 h de exposición, se confirmó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p en la posición de 710.42 eV, además de hidróxido de hierro (FeOOH) en la posición 724.02 eV (figura 41). De la misma forma, a través de los análisis realizados en el material a través de la técnica de caracterización de Difracción de Rayos X (DRX), fue posible observar la presencia de hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), espinela hierro-cromo ($\text{Fe}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$) y nitruro de hierro ($\text{Fe}_3\text{N}_{1.1}$) (figura 42).

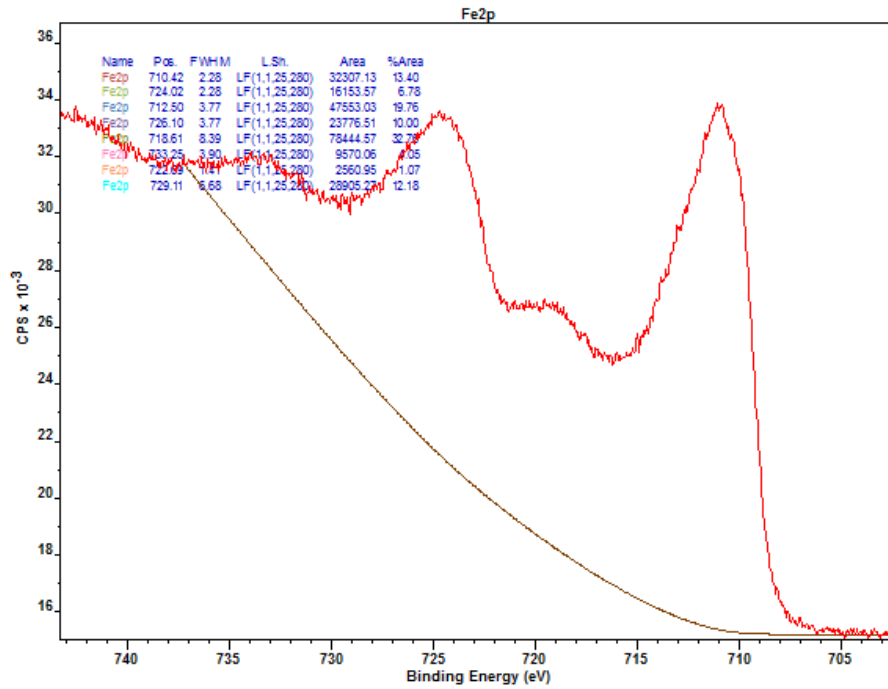


Figura 41. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.

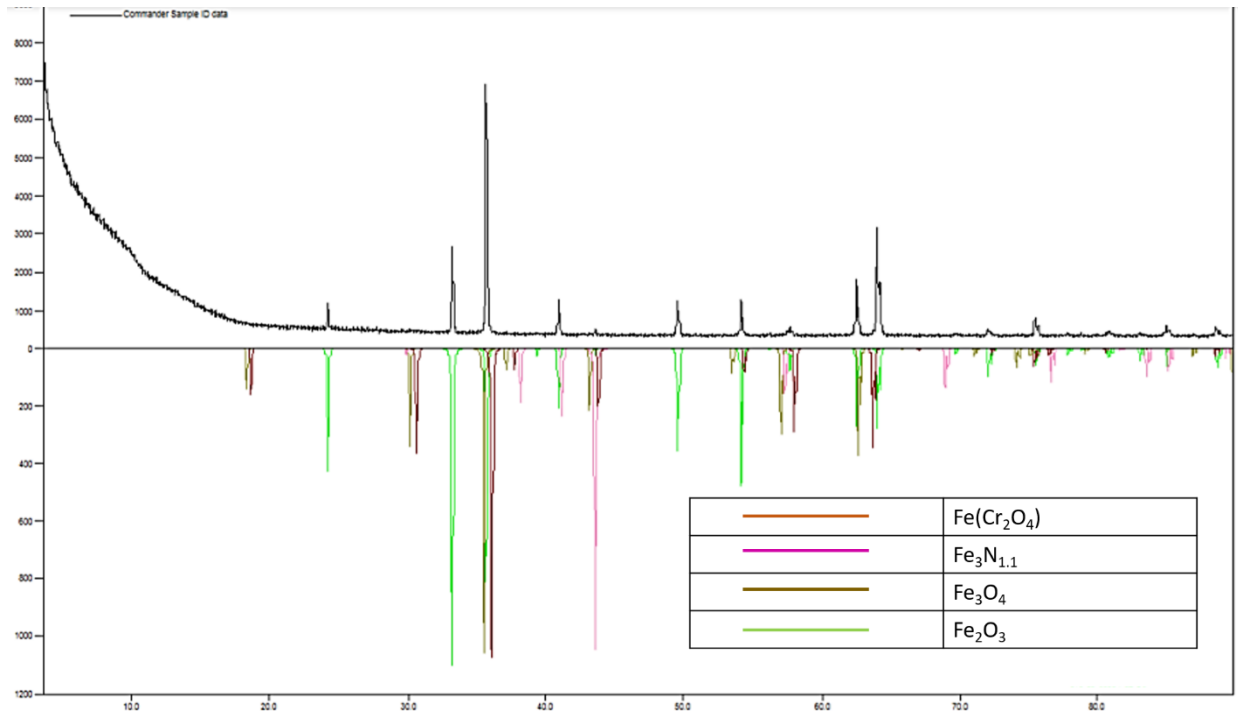


Figura 42. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua a 750 °C y 200 horas.

Conforme a la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.0, donde se obtuvieron los productos de corrosión teóricos para el ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua (apéndice P), se puede confirmar la presencia de hematita (Fe_2O_3) para las cuatro (4) temperaturas de trabajo, al igual que la presencia de óxidos metálicos principalmente para las temperaturas de trabajo de 450 y 550 °C, del mismo modo, cabe resaltar la presencia de nitruros metálicos observados experimentalmente por medio de la técnica de caracterización de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Difracción de rayos X (DRX), productos que no fueron evidenciados en la simulación realizada.

5.3.3 Análisis del material para la atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua. El material para la temperatura de trabajo de 450°C y 100 h de exposición presentó la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato (figura 43). En la capa superior se pudo observar una alta porosidad con una gran cantidad de microgrietas, asimismo, esta capa presentó poca homogeneidad con un espesor promedio de 8.09 μm . La capa interna fue más homogénea que la capa superior, con un espesor promedio de 6.40 μm , de igual manera, reflejó una apariencia de carácter protector debido a su carácter compacto y continuo. Fue posible observar la presencia de elementos aleantes en la capa interna como cromo, molibdeno, wolframio, entre otros.

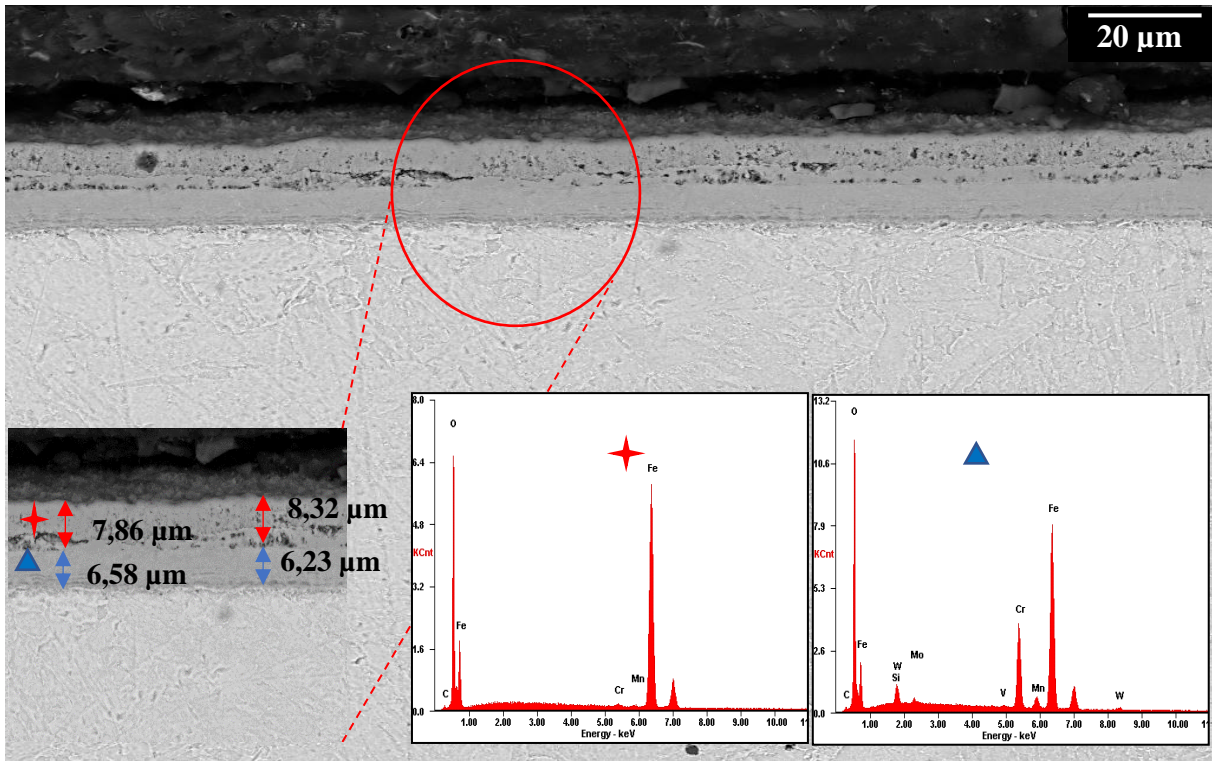


Figura 43. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 450 °C.

Como fue descrito en la sección 5.3.1, la cinética del material para la temperatura de 450 °C presentó un comportamiento logarítmico característico de capas delgadas sobre la superficie del sustrato, como se observa en la figura 43. Los efectos de vapor de agua y nitridación de agua actúan sobre el material conjuntamente permitiendo la formación de poros y defectos en el material (Lai, 2007). Sin embargo, en esta imagen no se percibe la formación de nitruros internos en el metal, posiblemente debido al poco tiempo de exposición al ambiente corrosivo.

Para las condiciones de servicio de 550 °C y 100 h de exposición (figura 44), se observó la presencia de tres capas sobre la superficie del sustrato. La presencia de estas tres capas ha sido

ampliamente reportada para ambientes de vapor de agua expuestos a temperaturas entre 550 y 650 °C. (Lai, 2007; D. J. Young, 2008).

La capa superior exhibió una buena homogeneidad con un espesor promedio de 7.72 μm , sin embargo, presentó alta porosidad debido a la existencia de microgrietas y macrogrietas. En la capa intermedia al igual que en la capa superior, se presentó un carácter poco compacto, además de observarse baja homogeneidad con espesor promedio igual a 3.63 μm . La capa interna en contraste a las capas superiores, presentó un carácter compacto, además de evidenciar buena adherencia al sustrato metálico. No obstante, su carácter homogéneo fue bajo con un espesor promedio igual a 7.95 μm .

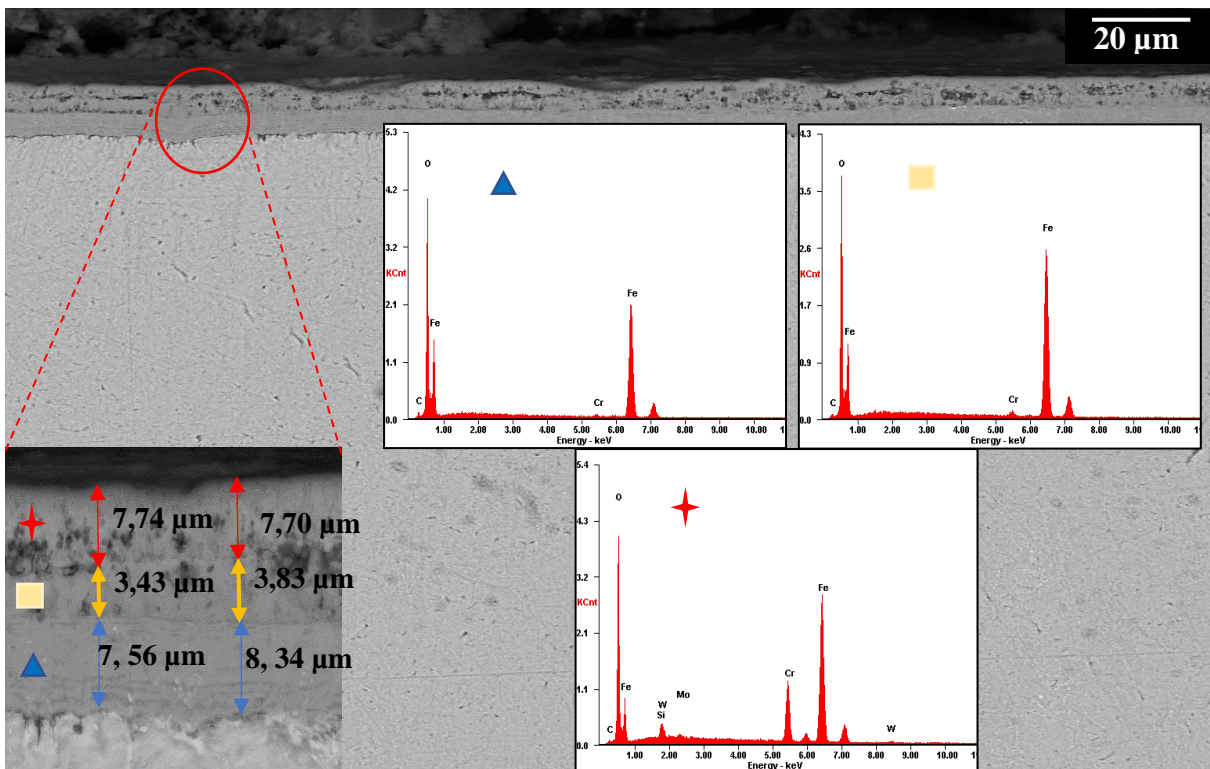


Figura 44. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 550 °C.

Para las condiciones de trabajo de 650° y 100 h de exposición (figura 45), se presentó la formación de tres capas. Estas capas presentaron poca homogeneidad con espesores promedios de 8.81, 14.06 y 17.12 μm para las capas externa, intermedia e interna respectivamente. La capa externa exhibió poca adherencia con la capa intermedia observándose vacíos; de igual manera la capa intermedia mostró un alto grado de porosidad, principalmente debido a la formación de microgrietas. La adherencia de la capa interna tanto con el sustrato metálico como con la capa intermedia fue buena. La capa interna presentó un carácter continuo y compacto, observándose por medio de los espectros EDS la presencia de elementos aleantes como cromo, wolframio, manganeso, entre otros.

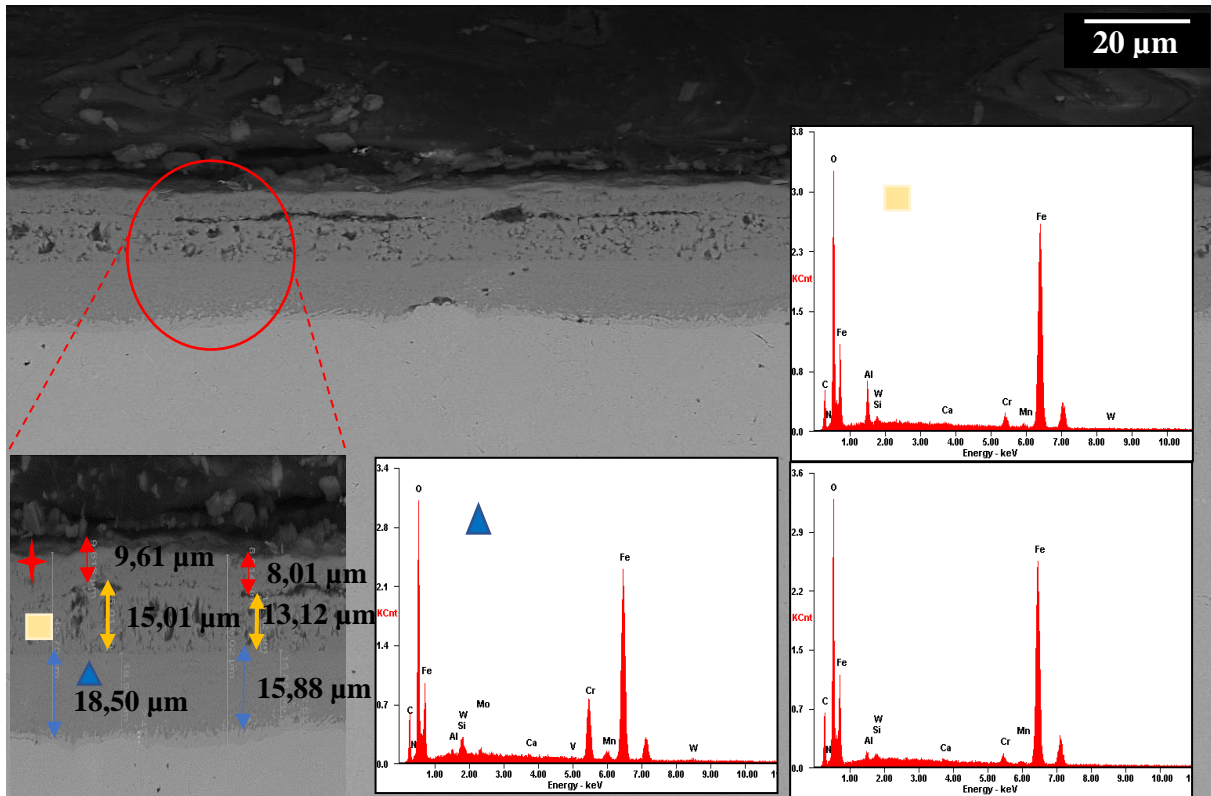


Figura 45. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 650 °C.

La figura 46 evidencia la morfología del material para las condiciones de trabajo de 100 h de exposición y 750 °C. Es posible observar el alto grado de fracturación sufrido por la capa superior, presentándose vacíos y macrogrietas. Esta capa presenta un comportamiento discontinuo, además de mostrar muy baja homogeneidad con un espesor promedio igual a 34.80 µm. Sin embargo, la capa interna presentó buena adherencia con el sustrato metálico, además de observarse un carácter continuo. El espesor promedio de la capa interna fue de 34.13 µm.

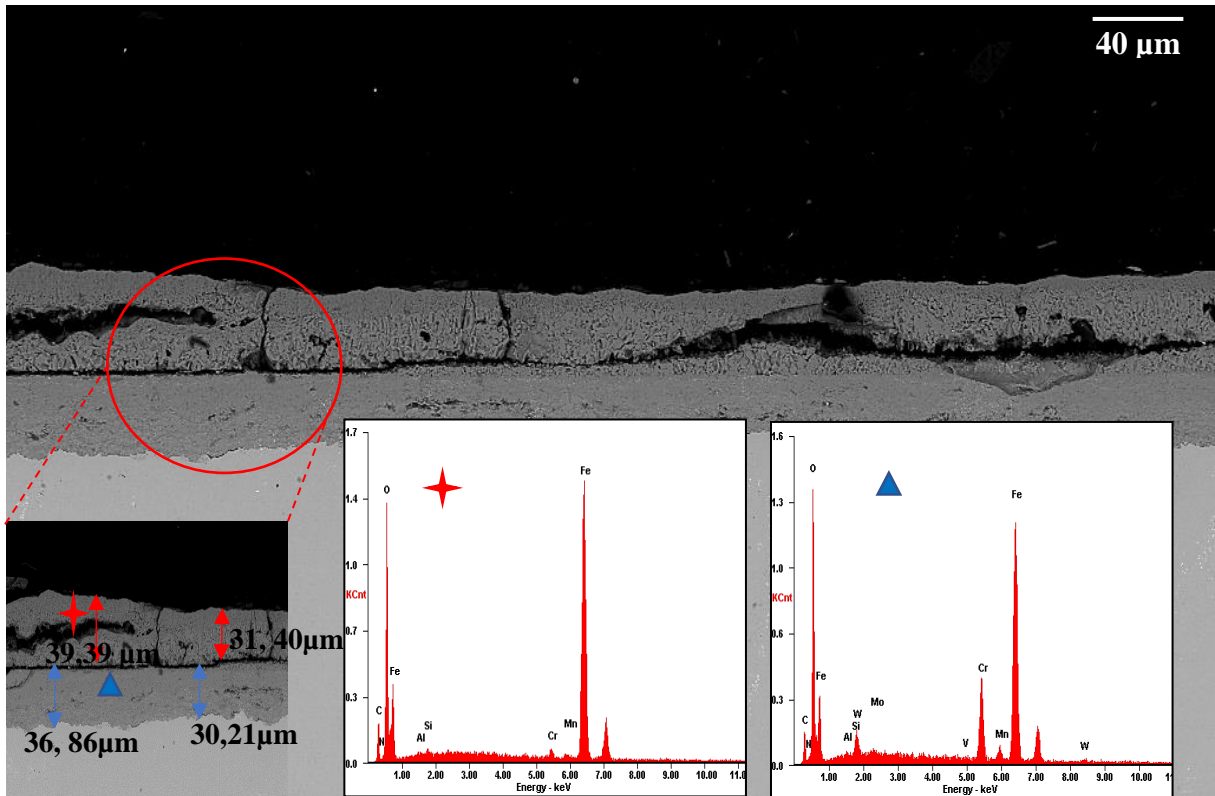


Figura 46. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 750 °C.

El acero ASTM A335 P92 para las condiciones de trabajo de 200 h de exposición y 450 °C (figura 47) presentó la formación de dos capas, con buena adherencia entre sí. La capa externa exhibió una baja homogeneidad con un espesor promedio igual a 7.18 µm; de igual manera, se observó un carácter continuo. Se pudo observar la formación de microgrietas en esta capa externa. De acuerdo con los resultados obtenidos a través de la técnica de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la capa superior está compuesta principalmente de productos de corrosión tales como hematita, magnetita, óxidos de molibdeno y manganeso, además de determinar la presencia de nitruro de silicio.

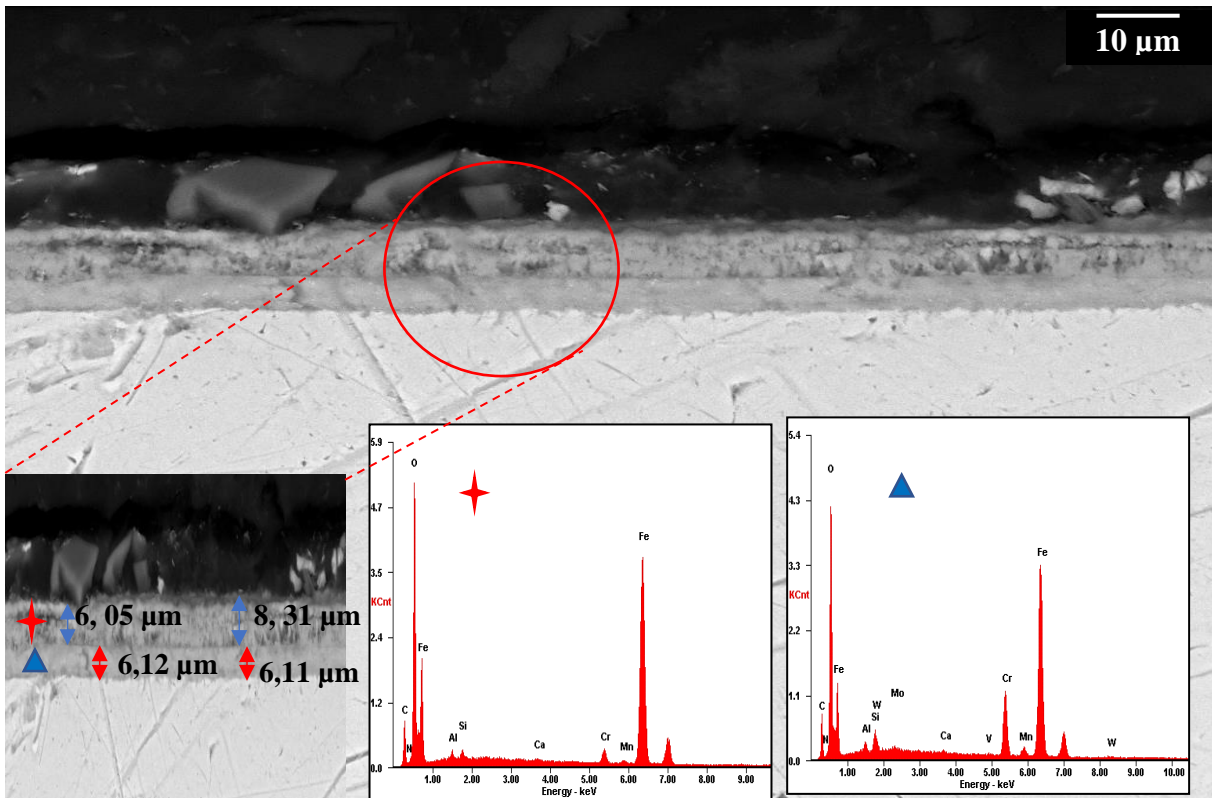


Figura 47. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450°C.

En la capa interna fue posible observar un alto grado de homogeneidad con un espesor promedio de 6.11 μm ; de igual manera esta capa fue continua y compacta. Asimismo, reflejó alto grado de adherencia con el sustrato metálico. Fue posible observar por medio de los espectros EDS mayor concentración de cromo en la capa interna que la observada en la capa externa (figura 47).

El material para las condiciones de servicio de 200 h y 550°C presentó una apariencia deteriorada (figura 48). Principalmente en la capa interna donde fue posible observar fracturas. La capas externas e interna presentaron una adherencia nula, observándose vacíos entre ellas. Además, ambas capas mostraron baja homogeneidad con espesores promedios iguales a 7.87 y

6.42 μm para la capa externa e interna respectivamente. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por medio de la técnica de caracterización de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), la capa externa está compuesta principalmente por hematita (Fe_2O_3).

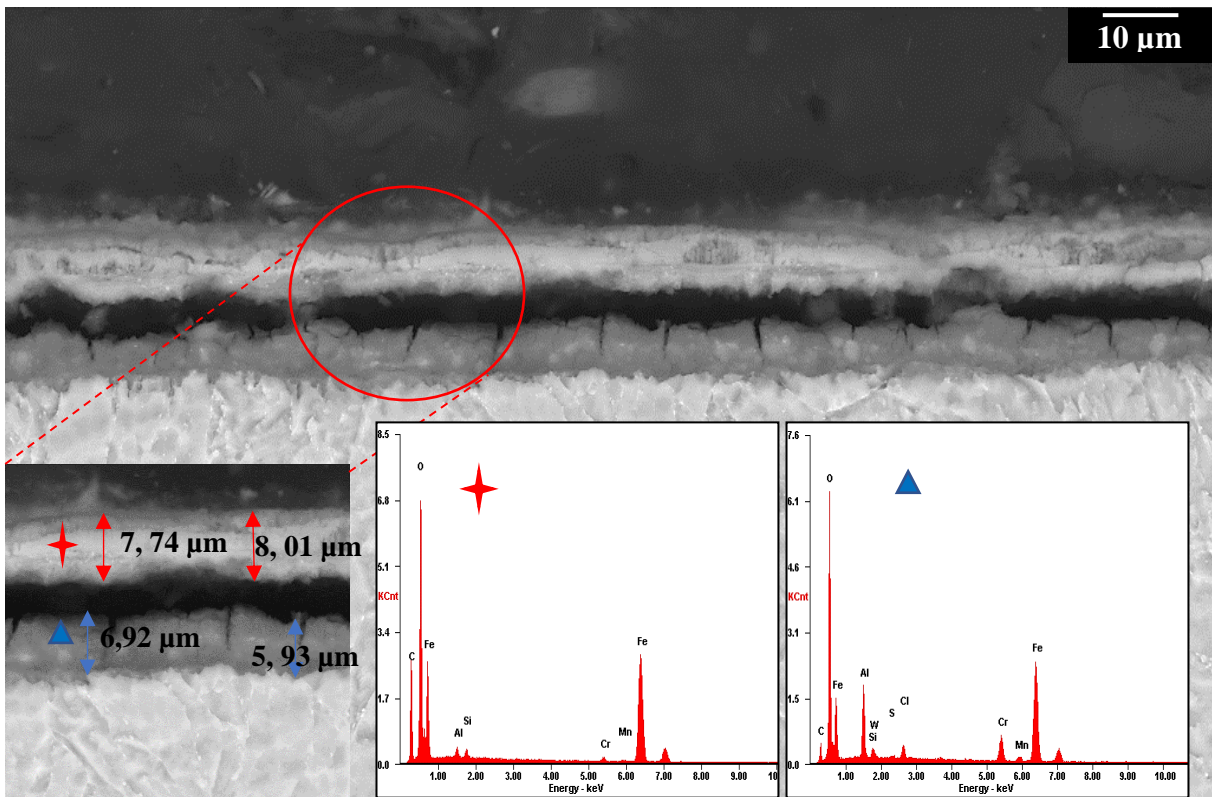


Figura 48. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y $550\ ^\circ\text{C}$.

Es importante resaltar que, entre las 100 y 200 horas, se observó una variación en las capas formadas, disminuyendo estas de tres a dos capas. De acuerdo a la literatura, este fenómeno se debe a la transformación de la capa de magnetita a hematita, lo que contribuye a una expansión en el volumen de la capa (D. Young, 2015). Asimismo, las características de la capa externa muestran una capa discontinua, con la presencia de defectos internos.

Por medio de la figura 49 fue posible observar la morfología del material a las condiciones de trabajo de 200 h de exposición y 650 °C. Se puede evidenciar la formación de dos capas discontinuas y poco homogéneas. De igual manera, se observó baja adherencia entre estas capas formadas. La capa externa presentó defectos internos tales como microgrietas y macrogrietas. El espesor promedio de esta capa fue igual a 38.76 μm . En la capa externa se observaron características de continuidad, además de ser una capa compacta con buena adherencia al sustrato metálico. El espesor promedio de esta capa fue de 74.04 μm .

De acuerdo con los resultados obtenidos a través de las técnicas de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Difracción de rayos X (DRX), existe la presencia de hematita, además de identificar hidróxidos de hierro en las capas formadas a 200 h de exposición y 650 °C en el ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua por medio de la técnica de caracterización de Difracción de rayos X (DRX) (sección 5.3.2). Estos compuestos corrosivos, como hidróxidos de hierro son productos principalmente del efecto del vapor de agua en el ambiente, los cuales promueven fenómenos de volatilización y desprendimiento de las capas formadas, como es posible observar en la figura 49.

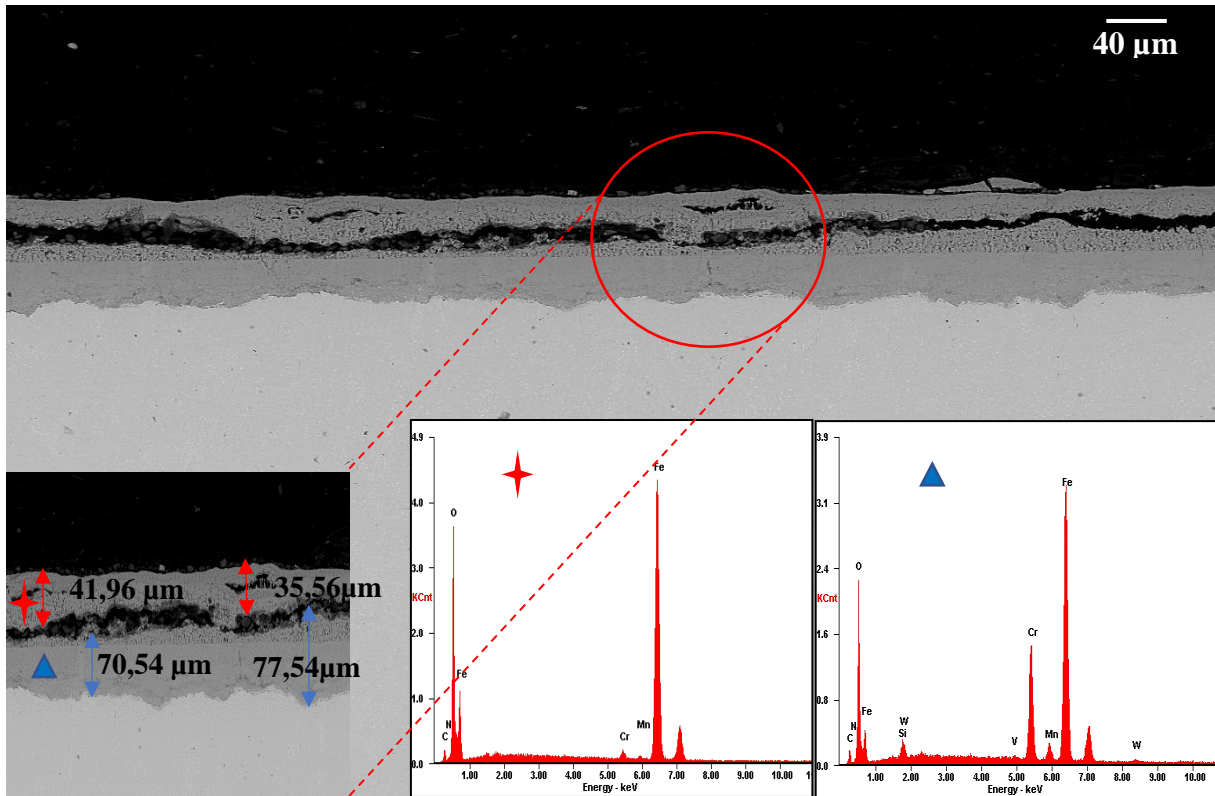


Figura 49. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

A través de la figura 50 se puede observar las características morfológicas del material de estudio para 200 h de exposición al ambiente corrosivo oxidación-nitridación-vapor de agua y temperatura constante de 750 °C. Se observa la formación de dos capas con muy baja adherencia y poca homogeneidad, con espesores promedios de 39.74 y 74.39 μm para las capas externa e interna respectivamente. En la capa externa fue posible observar fracturas, al igual que defectos como microgrietas y macrogrietas. La capa interna presentó defectos morfológicos tales como microgrietas y macrogrietas, principalmente adyacentes al sustrato metálico. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por medio de la técnica de caracterización de Difracción de rayos X

(DRX), fue posible confirmar la presencia de productos de corrosión tales como hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) espinela hierro-cromo ($\text{Fe}(\text{Cr}_2\text{O}_4)$) y nitruros de hierro ($\text{Fe}_3\text{N}_{1.1}$) (sección 5.3.2), los cuales son nitruros metálicos estables.

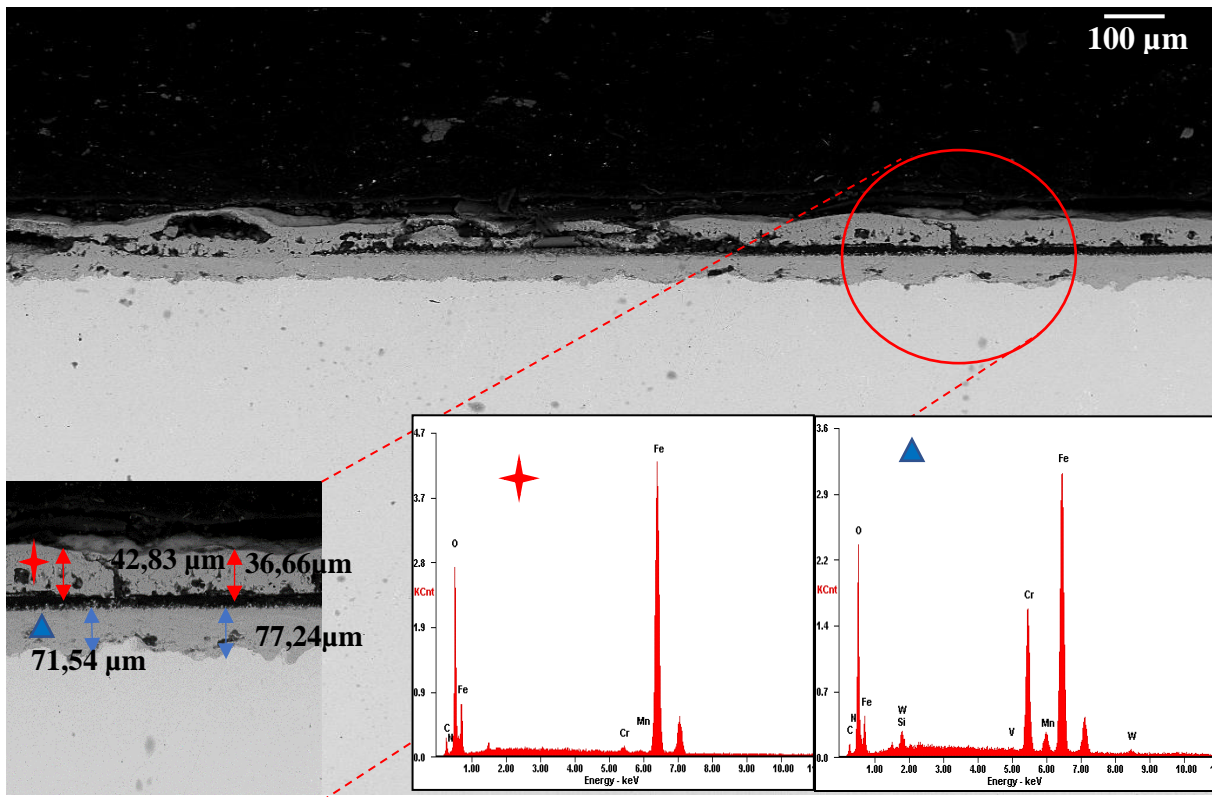
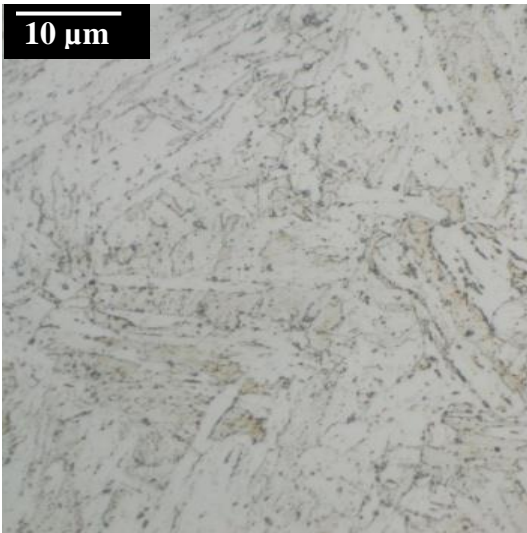


Figura 50. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-nitridación-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.

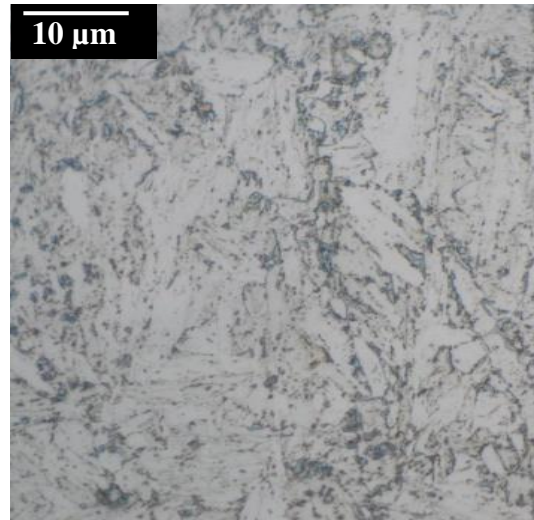
Al igual que para el ambiente corrosivo oxidación-vapor de agua, las probetas fueron atacadas con solución vilella (100 ml etanol, 1g de ácido pícrico y 5 ml de HCl) de acuerdo a la norma ASTM E-407 “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” (ASTM, 2015) para el análisis de la microestructura del material después de un tiempo de exposición de 200 horas para todas las temperaturas de trabajo. En la figura 51 es posible observar que al exponer el acero a las

temperaturas de 750 y 650 °C, la estructura martensítica revenida tiende a transformarse a una matriz ferrítica. De igual manera, se evidencia la precipitación de carburos metálicos de elementos como W, Mo, V, Nb y Fe dentro de la matriz ferrítica y formación de óxidos metálicos. Para la temperatura de 750 °C es posible observar una mayor globulización de los carburos formados.

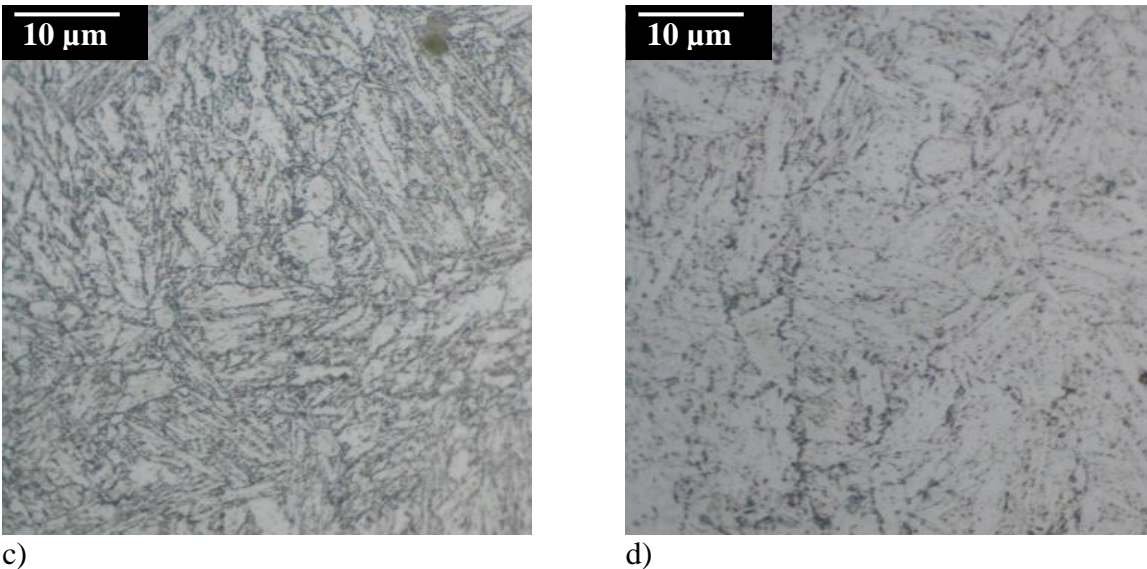
Las micrografías observadas a las temperaturas de 550 ° y 450 °C muestran una microestructura acicular martensítica revenida en el material de estudio que tiende a transformarse a una matriz ferrítica, donde se puede observar la formación de óxidos y carburos metálicos dentro de la estructura del acero.



a)



b)



c) d)
Figura 51. Micrografías del acero ASTM A335 P92 después de 200 horas de exposición al ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua a)750 °C b)650 °C c)550 °C d)450 °C.

Por medio de la figura 52 se observa el comportamiento de la microdureza en el material para las cuatro temperaturas de trabajo. Es posible observar leves variaciones para las temperaturas de 450, 550 y 650 °C. Para la temperatura de 750 °C el comportamiento presentó una tendencia lineal, alcanzando su menor valor (318 HV) después de 200 horas de exposición. Este aumento inicial en la microdureza se debe principalmente a la precipitación de carburos. No obstante, por efecto de la temperatura y los tiempos de exposición se observa una disminución, la cual se atribuye principalmente al efecto de la temperatura, permitiendo que la estructura martensita revenida presente en el acero ASTM A335 P92 tienda a transformarse a una matriz ferrítica.

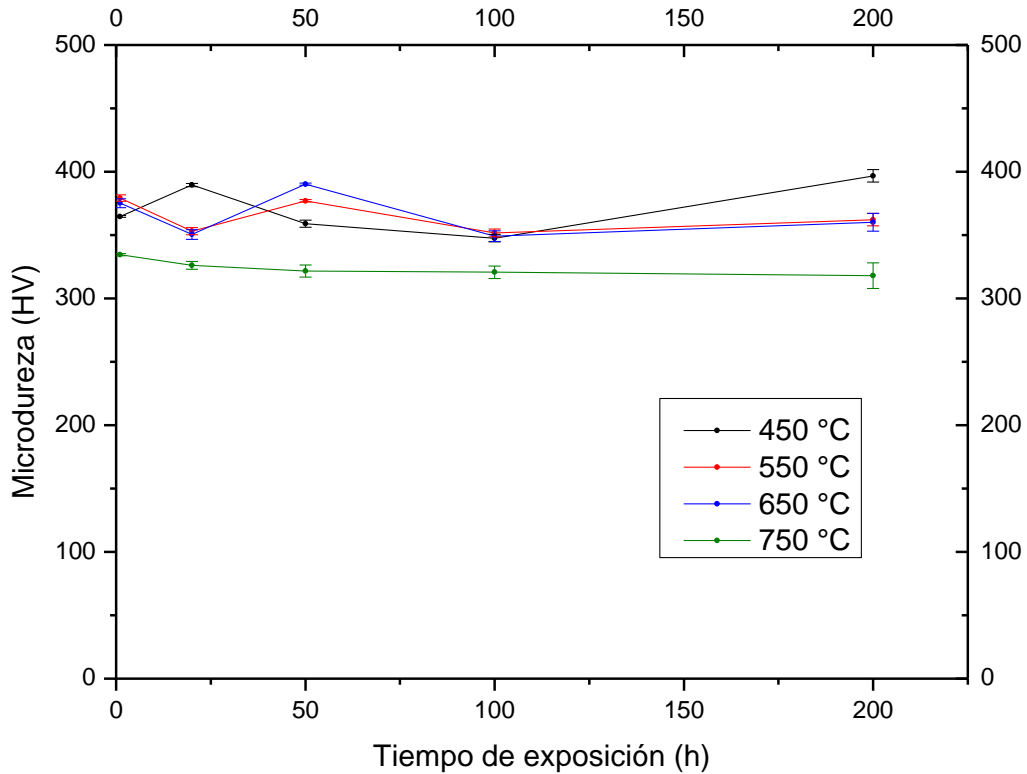


Figura 52. Microdureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua.

En la figura 53 se presenta el comportamiento de la dureza en el material. La dureza inicial del acero fue de 60,2 HRA. La carga aplicada para todos los análisis fue de a 60Kg. El comportamiento observado, es similar al presentado para el ambiente de oxidación- vapor de agua, donde el material para las temperaturas de trabajo de 450, 550 y 650 °C no presentó una variación significativa. Sin embargo, para la temperatura de 750 °C, se observó una disminución hasta un valor de 51 HRA, lo cual se debe principalmente a que al superar la temperatura máxima de trabajo (620°C), el acero experimenta cambios microestructurales, lo cual ocasiona una tendencia de cambio de la estructura

martensítica revenida presente en el acero a una matriz ferrítica, conllevando esto a una disminución en la dureza del material.

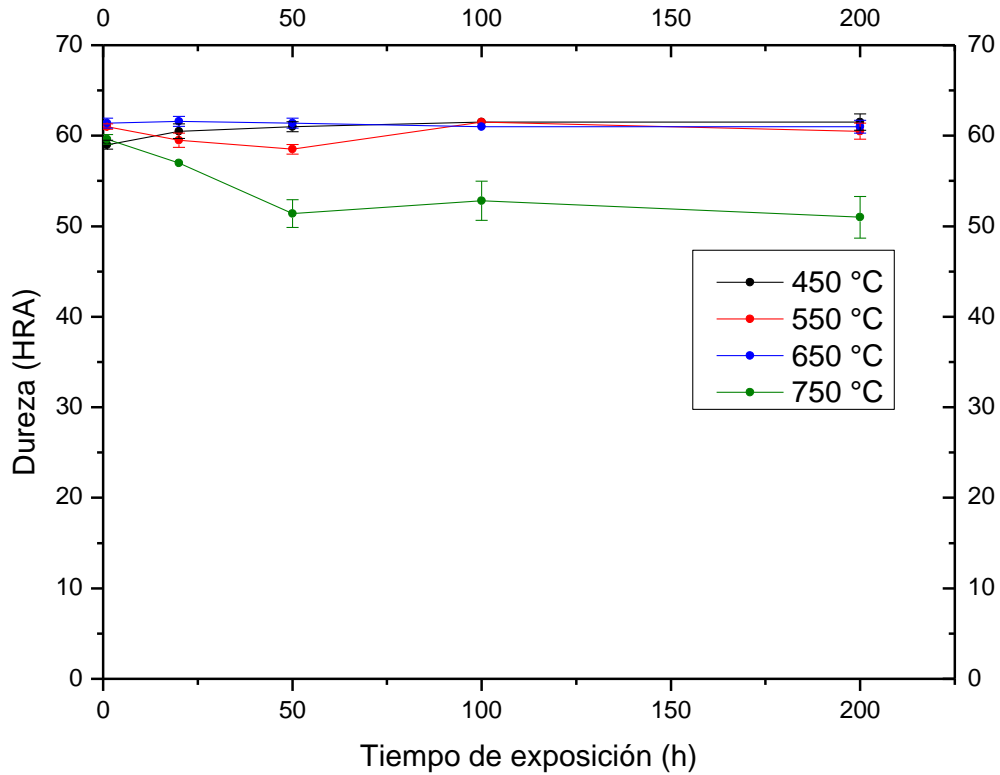


Figura 53. Dureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua.

5.4. Ambiente oxidación-carburización-vapor de agua.

La composición de la mezcla oxidación-carburización-vapor de agua se obtuvo por medio de una normalización de la mezcla de estudio completa (tabla 5) seleccionando los tres productos de interés (O_2 - CO_2 - H_2O); los cálculos para determinar esta mezcla son presentados en el apéndice K.

En la tabla 10 se muestra la composición molar y en peso de la atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua.

Tabla 10. Composición molar atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua.

Gas	Composición (% molar)	Composición (% peso)
O ₂	6,33	7,37
H ₂ O	60,58	39,68
CO ₂	33,07	52,94

Como fue descrito anteriormente, el vapor de agua fue suministrado por medio de un humidificador, el cual permitió humidificar la corriente de gas seco; la temperatura de trabajo seleccionada para este equipo en el ambiente de estudio oxidación-carburización-vapor de agua fue igual a 81 °C, teniendo en cuenta que el flujo volumétrico de vapor de agua deseado era de 0,035 cm³/min. La calibración del humidificador para el ambiente de estudio es mostrada en el apéndice L. El flujo volumétrico del gas seco fue de 30,68 cm³/min; considerando el área de la sección transversal del horno tubular (28,274 cm²), la velocidad de flujo determinada para el estudio de la atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua fue de 1,0865 cm/min.

5.4.1 Cinética química. Los comportamientos observados para las cuatro temperaturas evaluadas (450, 550, 650 y 750 °C) en el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua, se ajustaron a comportamientos de tipo parabólico. El grado de ajuste para las temperaturas de 450, 550 y 750 °C, fue igual a 0,98; de igual manera, para 650 °C fue de 0,95. Las ecuaciones 10, 11, 12 y 13 describen estos comportamientos. Las variables w y t representan la masa y el tiempo

respectivamente. La representación gráfica de estos comportamientos de crecimiento puede ser observadas en la figura 54.

$$\Delta w = -1 \times 10^{-7} t^2 + 4 \times 10^{-5} t + 0,0004 \quad (10)$$

$$\Delta w = -3 \times 10^{-7} t^2 + 0,0001 t + 0,0025 \quad (11)$$

$$\Delta w = -2 \times 10^{-6} t^2 + 0,0006 t + 0,0066 \quad (12)$$

$$\Delta w = -8 \times 10^{-7} t^2 + 0,0005 t + 0,0065 \quad (13)$$

Mediante el método de mínimos cuadrados fue posible linealizar las ecuaciones 10, 11, 12 y 13, para obtener las leyes cinéticas que siguieron los procesos corrosivos en el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua para las temperaturas evaluadas (450, 550, 650 y 750 °C). Ver apéndice J. En la Tabla 11, es posible observar las leyes cinéticas para el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua.

Tabla 11. Leyes cinéticas del acero ASTM A335 P92 expuesto a el ambiente oxidación-carburización-vapor.

Temperatura (°C)	Ley cinética	Error
450	$x = 1,49 \times 10^{-5} t + 0,00102$	$6,63 \times 10^{-4}$
550	$x = 5,10 \times 10^{-5} t + 0,00366$	$1,67 \times 10^{-3}$
650	$x = 2,19 \times 10^{-4} t + 0,01555$	$1,09 \times 10^{-2}$
750	$x = 3,70 \times 10^{-4} t + 0,01042$	$6,19 \times 10^{-3}$

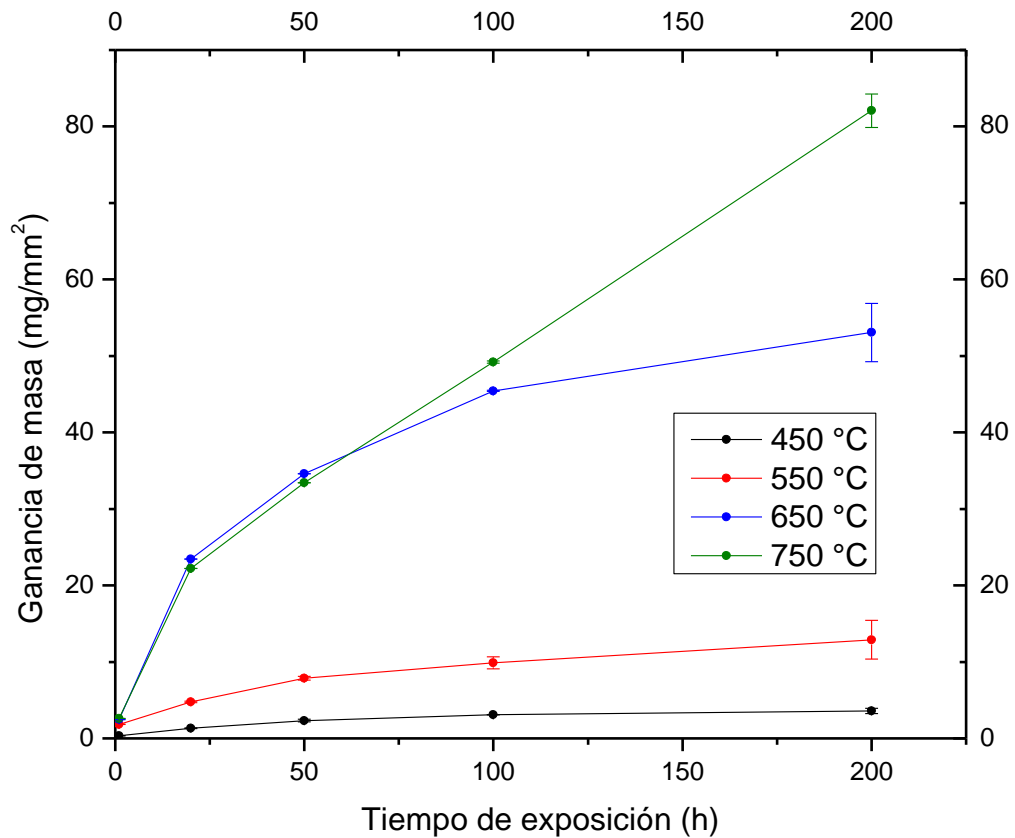


Figura 54. Gráficas ganancia de masa vs tiempo de exposición para la ambiente oxidación – carburización-vapor de agua.

La velocidad de corrosión del material en el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua, para cada una de las condiciones de trabajo evaluadas, se determinó mediante la ecuación 5. Para la temperatura de 450 °C los valores calculados de la velocidad de corrosión en el material presentaron una variación desde un valor de 36,62 mpy a 1 hora de exposición hasta 1,97 mpy para un tiempo de exposición de 200 horas, presentando el mayor gradiente de variación en el intervalo de tiempo de 1 a 20 horas (36,62 mpy – 7,32 mpy).

Para la temperatura de 550 °C la velocidad de corrosión presentó una variación en el rango de 201,43 mpy hasta 7,08 mpy, alcanzando su menor valor para el tiempo de exposición de 200 horas y el valor máximo a 1 hora de exposición. Los gradientes de velocidad de corrosión fueron disminuyendo en los intervalos de tiempo, presentándose la mayor variación entre 1 y 20 horas (201,43 mpy -26,518 mpy), y el menor gradiente entre 100 y 200 horas (10,84 mpy – 7,08 mpy). A la temperatura de 650 °C el mayor valor de la velocidad de corrosión se presentó a 1 hora de exposición alcanzando un valor de 271,01 mpy. El gradiente mayor de variación se observó en el intervalo de temperaturas de 1 a 20 horas (271,01 mpy – 128,91 mpy). La menor velocidad de corrosión se presentó en el tiempo de exposición de 200 horas para un valor de 29,15 mpy.

Finalmente, para la temperatura de estudio de 750 °C, el rango de variación de la velocidad se observó entre 285,66 mpy a 45,08 mpy, presentándose el valor máximo a 1 hora de exposición y el valor mínimo a 200 horas de exposición. Cabe resaltar, que la velocidad obtenida para las 200 horas de exposición fue la mayor en el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua, al igual que en los ambientes de estudios de oxidación-vapor de agua y oxidación-nitración-vapor de agua, lo anterior para el tiempo de exposición de 200 horas y las cuatro temperaturas de trabajo (450, 550, 650 y 750 °C). La representación gráfica de lo descrito anteriormente puede ser observado en la figura 55. Los valores de la velocidad de corrosión para cada tiempo de exposición y la desviación estándar obtenida para cada punto se presentan en el apéndice K.

De acuerdo a la norma SP0775-2013, emitida por NACE International para la Categorización cualitativa de velocidades de corrosión para sistemas de producción de petróleo (NACE, 2013), el acero ASTM A335 P92 expuesto al ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua, presentó una velocidad de corrosión moderada para la temperatura de trabajo de 450 °C y 200

horas de exposición. El criterio obtenido para la temperatura de trabajo de 550°C y 200 horas de exposición fue alto. Asimismo, para las temperaturas de trabajo de 650 y 750°C el criterio fue severo.

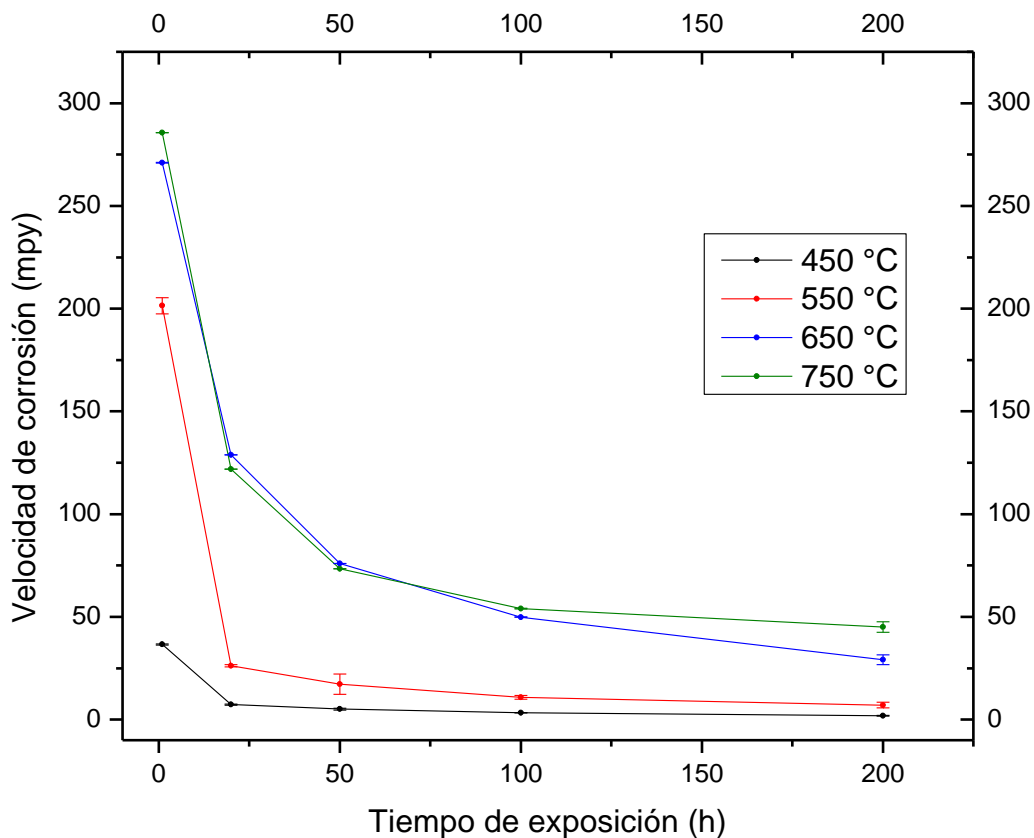


Figura 55. Gráficas de velocidad de corrosión vs tiempo de exposición para el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua.

5.4.2 Determinación de productos de corrosión para la atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua. A través de la técnica de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), se determinó los productos de corrosión formados en el ambiente oxidación-carburización-vapor de agua para las cuatro (4) temperaturas de trabajos y tiempos de exposición

de 200h. Los espectros de alta resolución analizados fueron: Fe2p, O1s, C1s, Si2s, N1s, Cr2p, Mn2p y Mo3d. Los productos de corrosión fueron identificados con ayuda del “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” (Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, 1995) y la base de datos “National Institute of Standards and Technology (NIST)” con una tolerancia de 0.5 eV. Para la temperatura de 450 °C, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p en la posición de 711.13 eV, magnetita (Fe_3O_4) a una energía de enlace de 709.55 eV y espinela hierro-cromo (FeCr_2O_4) en la posición de 724.73 eV (figura 56).

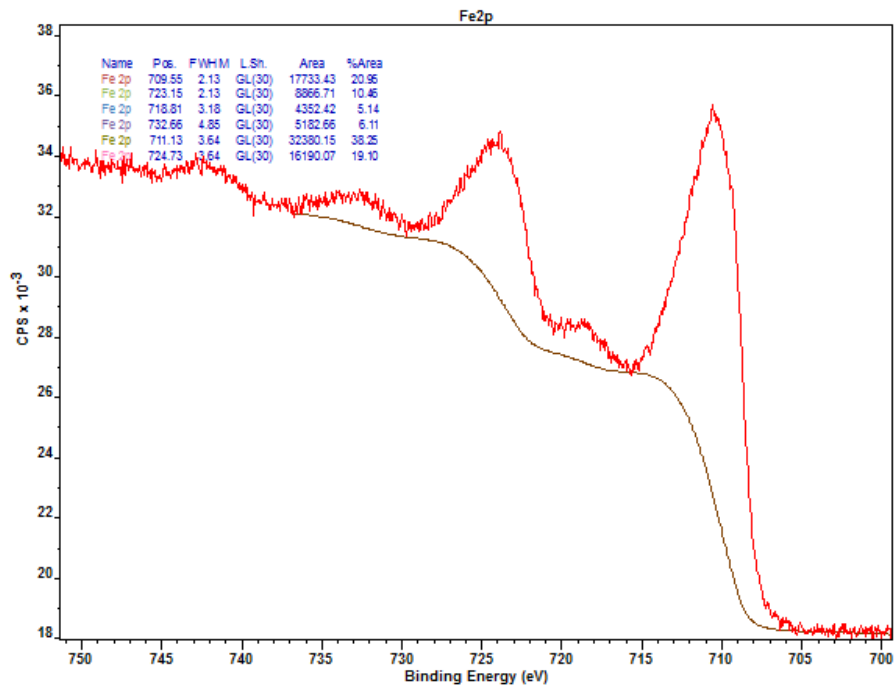


Figura 56. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.

Para las condiciones de trabajo de 550 °C y 200 h, se confirmó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución Fe2p a una energía de enlace igual a 711.05 eV, magnetita en la posición de 709.5 eV, e hidróxido de hierro (FeOOH) en la posición de 724.65 eV (figura 57).

Para la temperatura de 650 °C y tiempo de exposición de 200 h, se determinó la presencia de hematita (Fe_2O_3) en el espectro de alta resolución de Fe2p en la posición de 723.66 eV, hidróxido de hierro (FeOOH) a una energía de enlace igual a 711.46 eV, magnetita (Fe_3O_4) en la posición de 709 eV e espinela hierro-cromo (FeCr_2O_4) en la posición de 710.06 eV (figura 58). De igual manera, en el espectro de alta resolución C1s, se determinó la presencia de carburos de cromo (Cr_7C_3) en la posición de 282.96 eV (figura 59) y, óxidos de molibdeno y manganeso, de la forma Mn_xO_y , Mo_xO_y en el espectro de alta resolución O1s a una energía de enlace igual a 529.74 eV (figura 60).

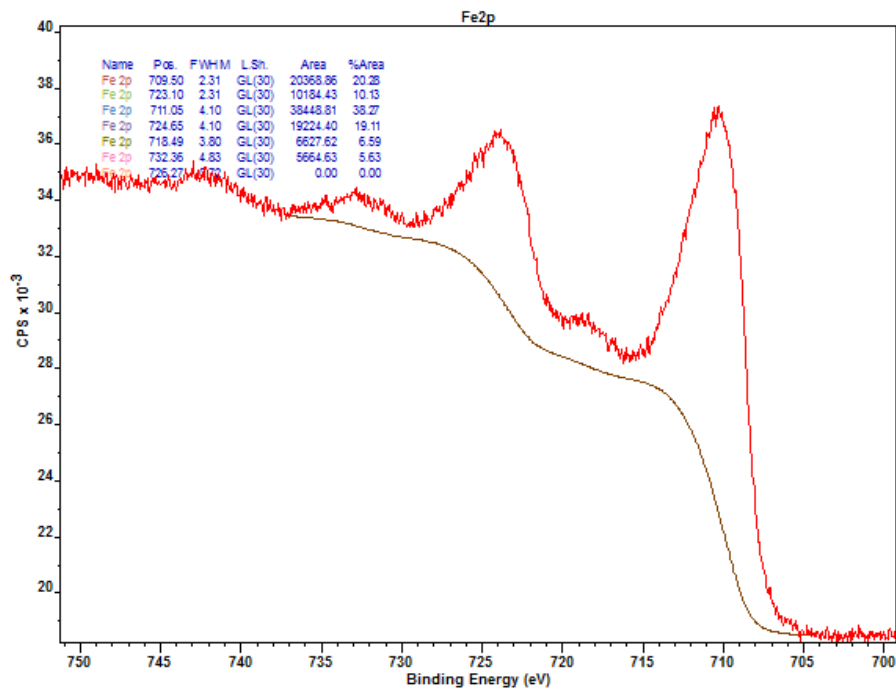


Figura 57. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.

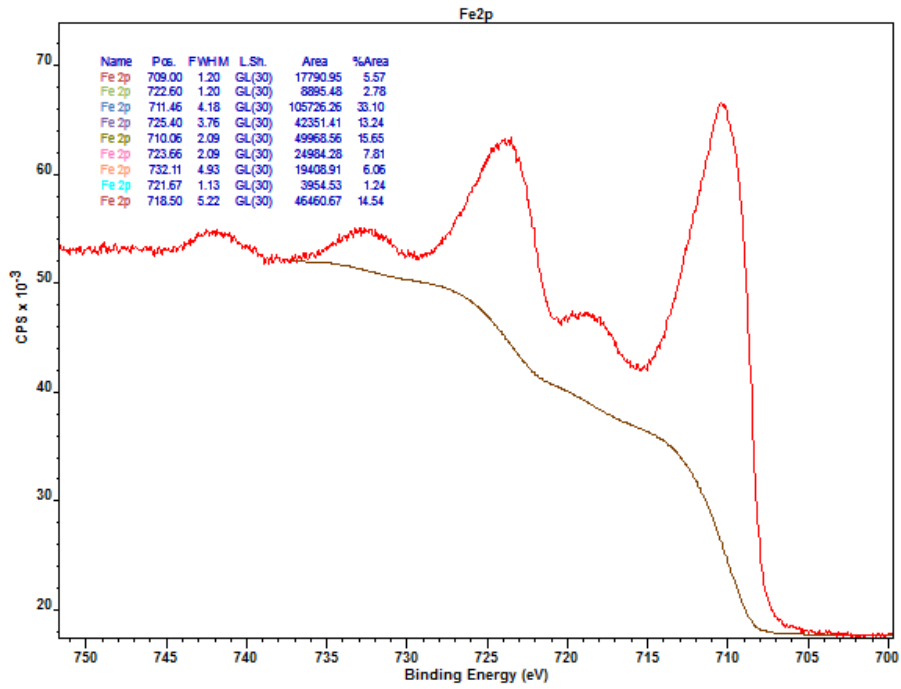


Figura 58. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

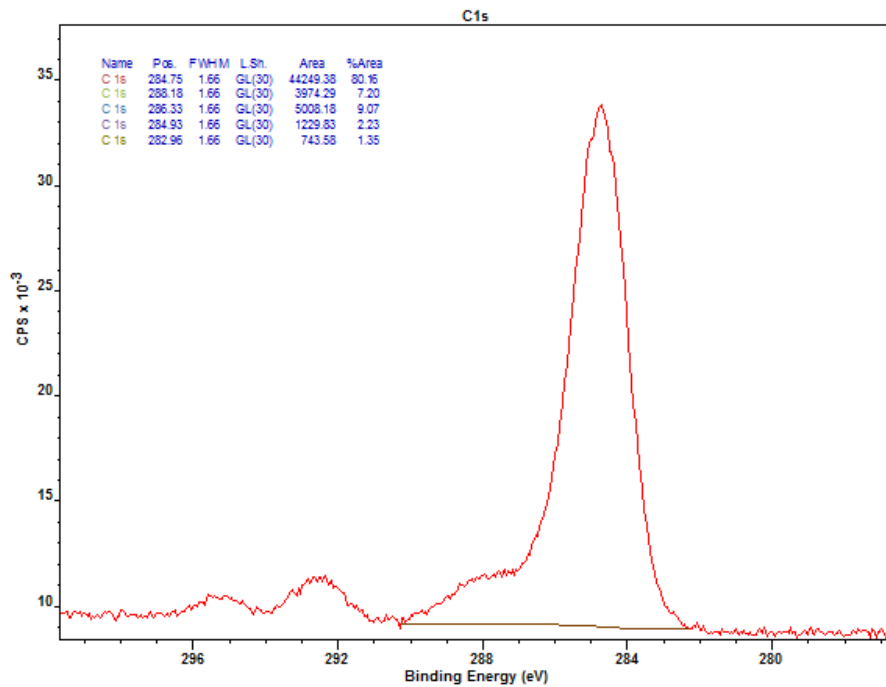


Figura 59. Espectro de alta resolución C1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

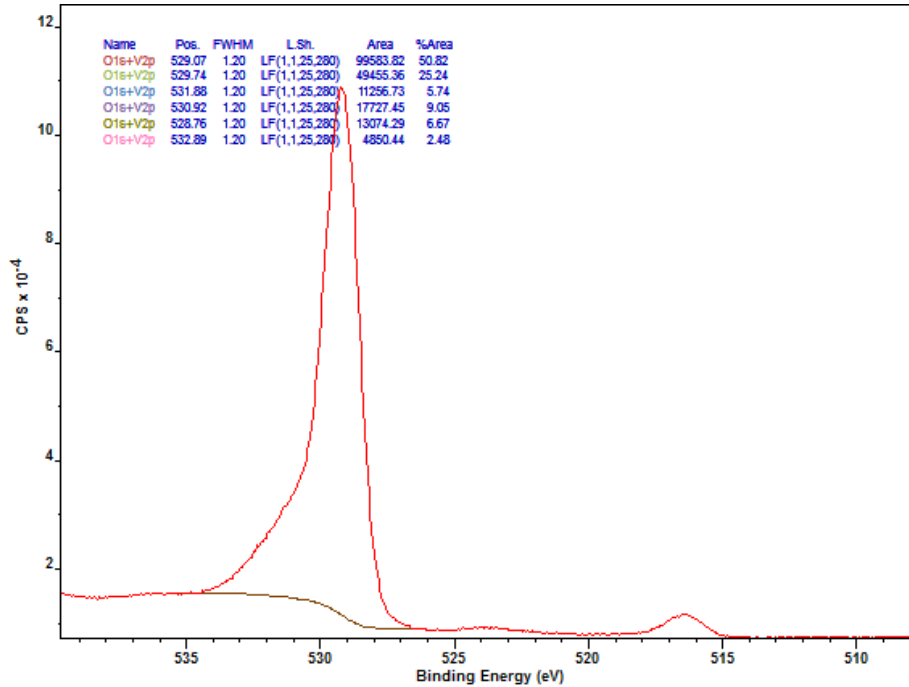


Figura 60. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 650 °C.

Finalmente, para las condiciones de estudio de 750°C y 200 h, de acuerdo con el espectro de alta resolución Fe2p (figura 61), se evidencia la presencia de óxido de hierro (Fe_2O_3) en la posición de 709.79 eV, hidróxido de hierro (FeOOH) a una energía de enlace igual a 711.74 eV y magnetita (Fe_3O_4) en la posición de 709.26 eV. Asimismo, en el espectro de alta resolución O1s (figura 62) se determinó la presencia de óxidos de molibdeno y manganeso de la forma Mo_xO_y y Mn_xO_y , a una energía de enlace igual a 529.49 eV, considerando la tolerancia de 0.5 eV. De acuerdo con los resultados obtenidos por medio de la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), para estas condiciones de trabajo, se confirmó la presencia de hematita (Fe_2O_3), además de observar magnetita (Fe_3O_4) en los espectros de fases cristalinas (figura 63).

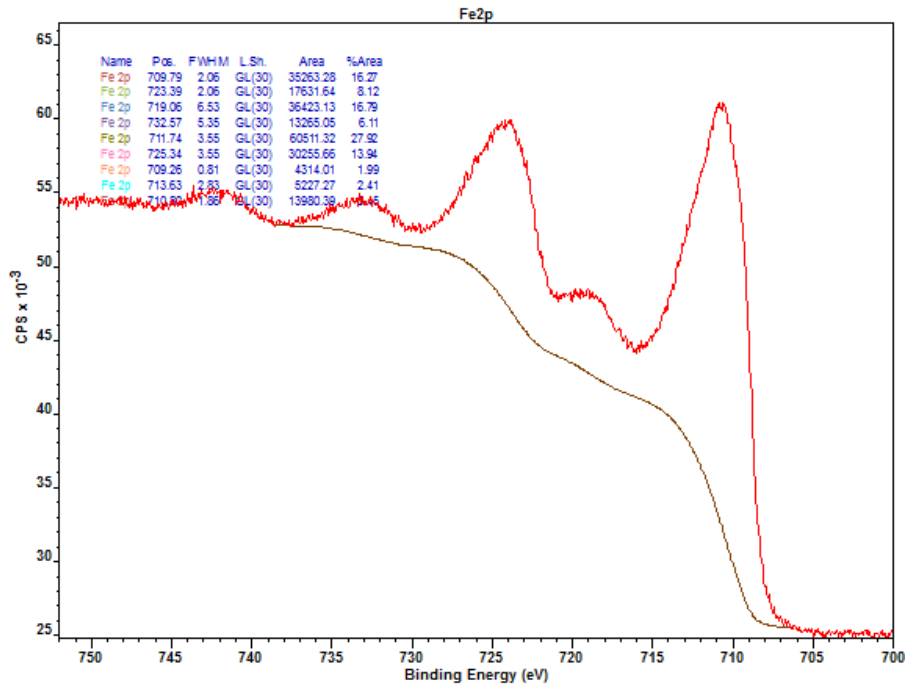


Figura 61. Espectro de alta resolución Fe2p del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.

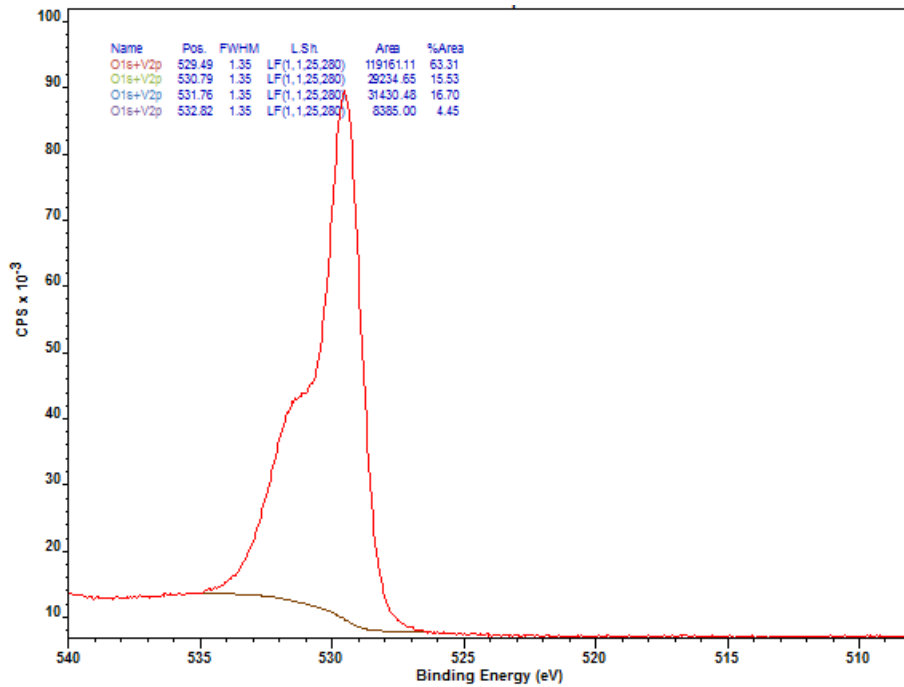


Figura 62. Espectro de alta resolución O1s del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.

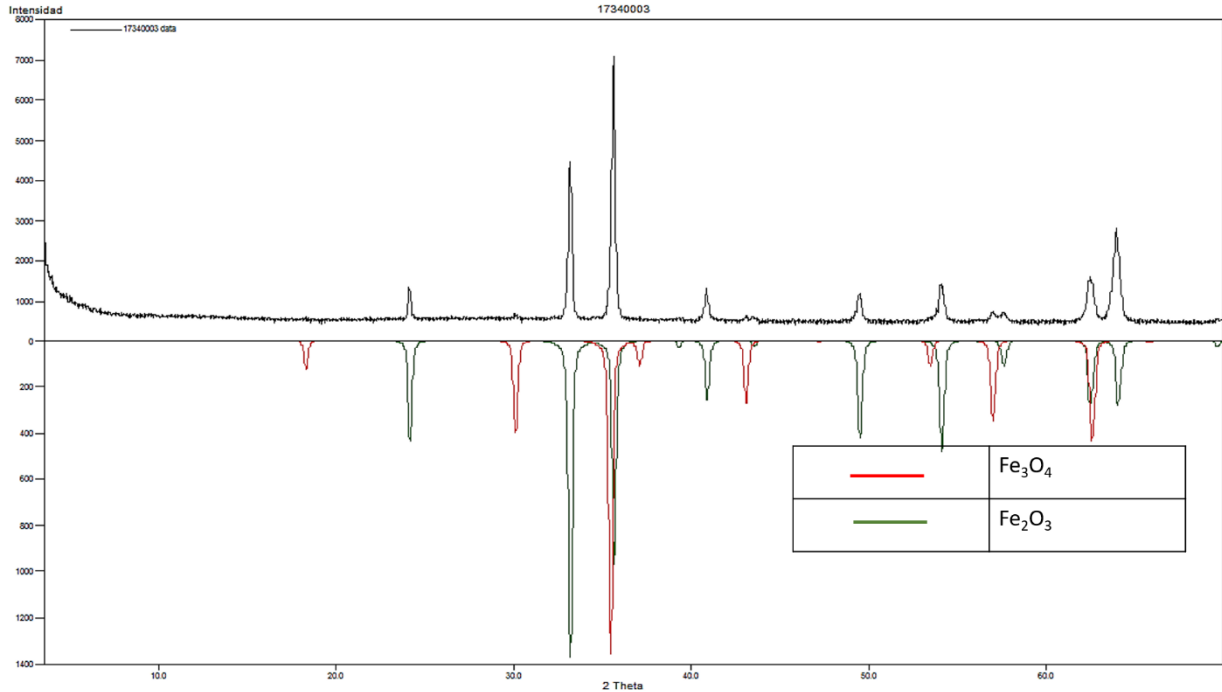


Figura 63. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) de la muestra de acero ASTM A335 P92 expuesta a un ambiente oxidación- carburización-vapor de agua a 750 °C y 200 horas.

Acorde a la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.0, donde se obtuvieron los productos de corrosión teóricos para el ambiente oxidación-carburización-vapor de agua (apéndice P), se puede confirmar la presencia de hematita (Fe₂O₃) para las cuatro (4) temperaturas de trabajo, al igual que la presencia de compuestos hierro-cromo para la temperatura de 450 °C. De igual manera, óxidos de molibdeno y manganeso para las temperaturas de 650 y 750 °C.

5.4.3 Análisis morfológico del material para la atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua. El acero ASTM A335 P92 presentó la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato metálico para las condiciones de trabajo de 450 °C y 200 h de exposición (figura 64); estas dos capas de carácter continuo, sin embargo, no se observó adherencia entre estas, apreciándose vacíos. La capa externa mostró características de homogeneidad, con un espesor promedio igual a 2.41 μm . La capa interna exhibió una gran adherencia al sustrato metálico. Fue posible evidenciar la presencia de elementos metálicos aleantes tales como cromo, wolframio, manganeso, molibdeno y silicio, por medio del espectro EDS en la capa interna. El espesor promedio de esta capa fue igual a 2.67 μm .

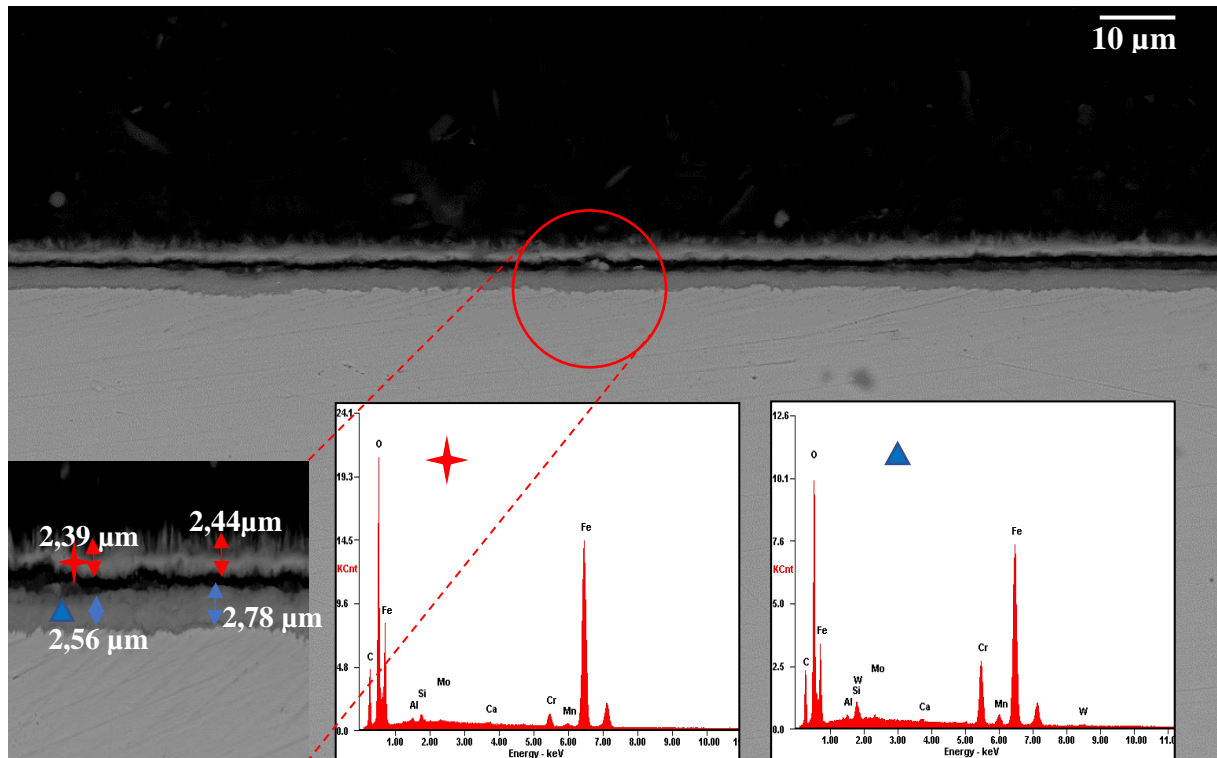


Figura 64. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 450 °C.

Por medio de la figura 65 fue posible observar la morfología del material de estudio expuesto al ambiente corrosivo oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 550 °C. Es posible observar la formación de dos capas. La capa externa presentó fracturas, al igual que defectos internos tales como microgrietas y macrogrietas. La adherencia de esta capa externa con la capa interna no fue muy buena observándose vacíos, debidos principalmente a las fracturas sufridas por la capa externa. El espesor promedio de la capa externa fue igual a 8.30 μm . Por su parte, la capa interna exhibió características de continuidad, además de ser compacta y observarse una buena adherencia de esta capa con el sustrato metálico. Igualmente, fue posible observar la presencia de elementos aleantes en esta capa. El espesor promedio fue igual a 8.74 μm .

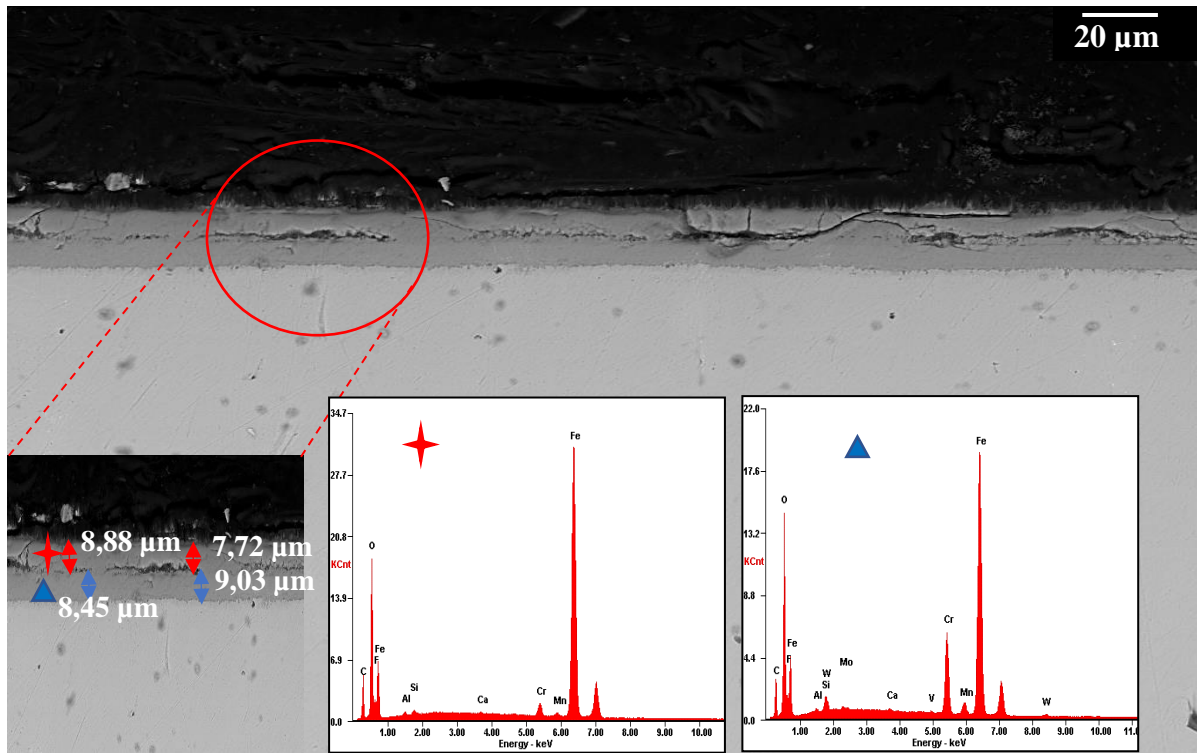


Figura 65. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 550 °C.

Se presentó la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato metálico para las condiciones de 100 h de exposición y 650 °C (figura 66). En la capa externa fue posible observar fracturas principalmente en la parte superior, al igual se apreció porosidad en esta capa y defectos internos tales como microgrietas. Esta capa mostró buena adherencia a la capa interna. Su homogeneidad fue baja con un espesor promedio igual a 44.87 μm .

La capa interna tuvo características de continuidad, además de observarse buena adherencia al sustrato metálico. La homogeneidad de esta capa fue baja con un espesor promedio igual a 46.62 μm . No obstante, por medio del espectro EDS para la capa interna fue posible observar la presencia

de elementos aleantes como cromo, manganeso, molibdeno, wolframio, entre otros, que permitieron estabilizarla y brindarle un carácter protector.

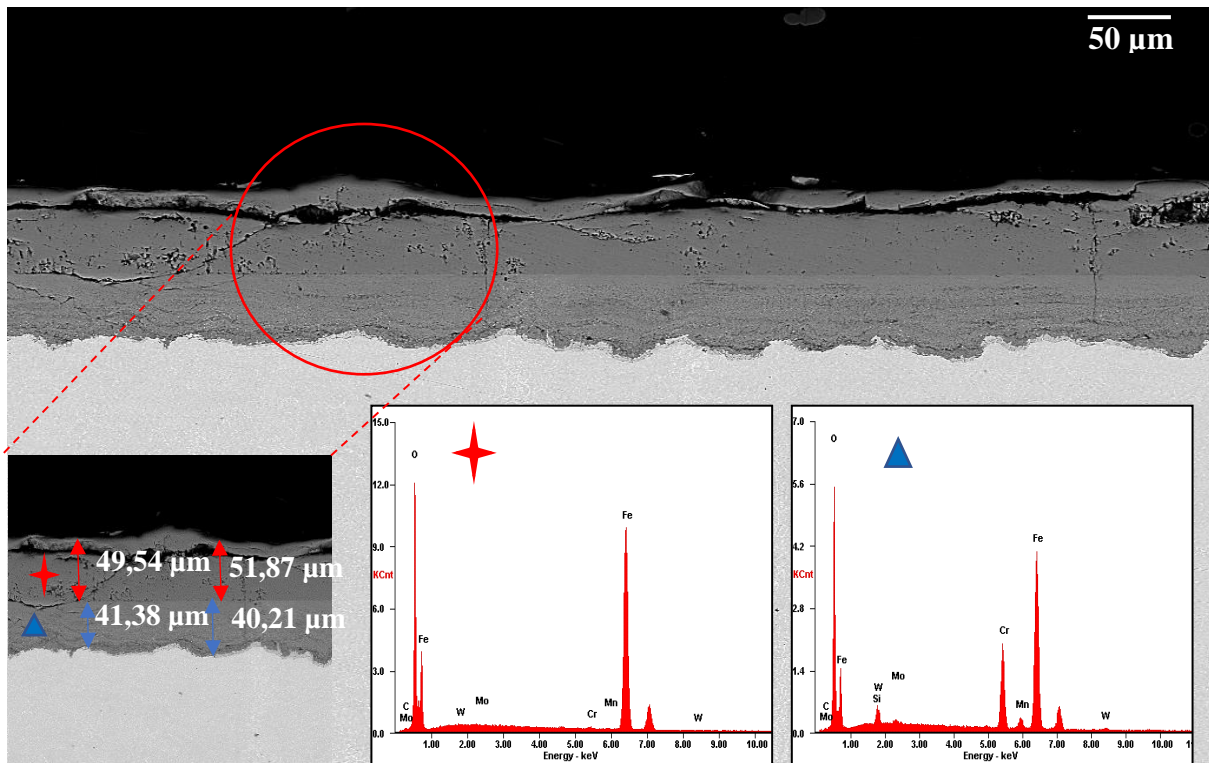


Figura 66. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 650 °C.

Por medio de la figura 67 es posible observar la morfología del acero ASTM A335 P92 para las condiciones de servicio de 100 h de exposición y temperatura constante de 750 °C. Se observó la formación de dos capas sobre la superficie del sustrato. La capa externa presentó defectos internos tales como microgrietas y macrogrietas; asimismo, se evidenció que esta capa no tuvo buena adherencia con la capa interna, observándose vacíos. El espesor promedio para esta capa fue igual a 45.47 µm. La capa interna presentó características de heterogeneidad con un espesor

promedio de 42.28 μm . Esta capa presentó porosidad, además de observarse una baja adherencia al sustrato metálico.

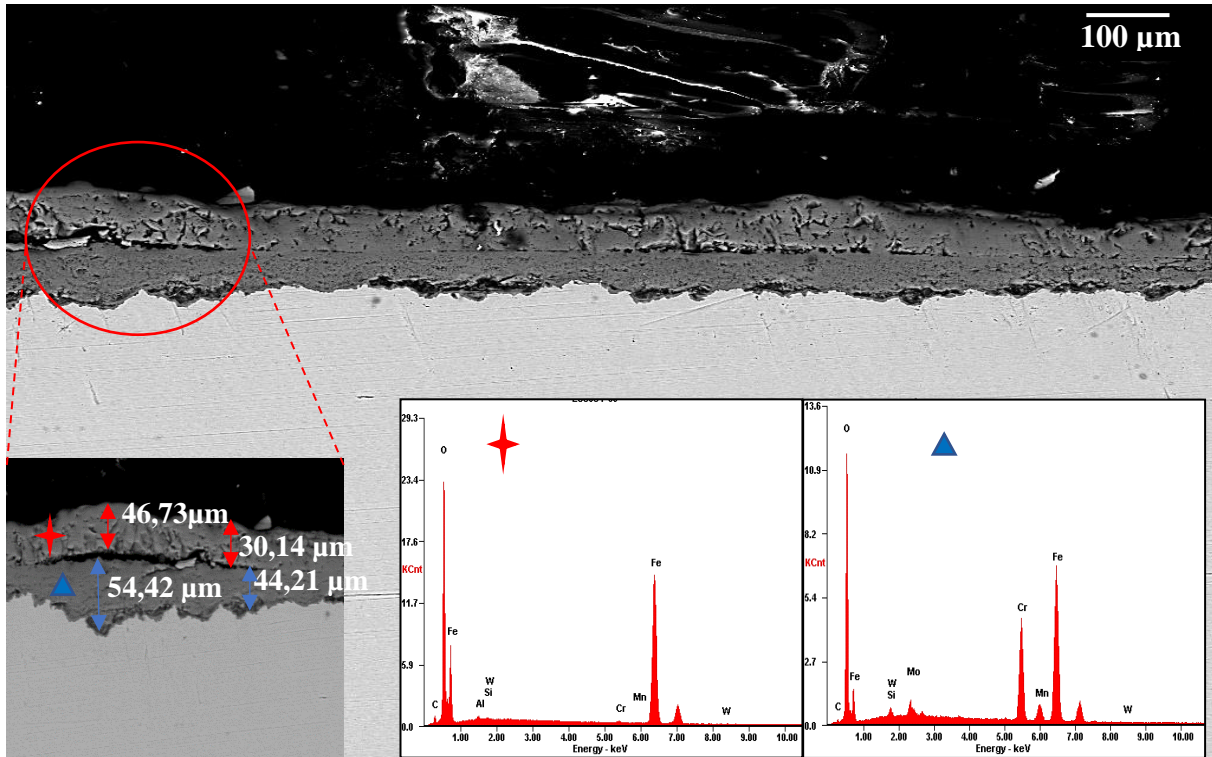


Figura 67. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 100 horas de exposición y 750 $^{\circ}\text{C}$.

Para las condiciones de trabajo de 200 h de exposición y temperatura constante de 450 $^{\circ}\text{C}$, se observó la formación de tres capas sobre la superficie del sustrato metálico (figura 68). La capa externa presentó características de continuidad. Su homogeneidad fue baja con un espesor promedio de 1.22 μm . La adherencia de esta capa con la capa intermedia fue nula, presentándose vacíos entre estas dos. La capa intermedia fue continua, con defectos internos principalmente debidos a microgrietas. La adherencia de esta con la capa externa fue nula, sin embargo, la

adherencia con la capa interna fue aceptable. La homogeneidad de esta capa fue baja con un espesor promedio igual a 3.52 μm .

Por otro lado, la capa interna presentó características de continuidad, no obstante, se presentaron defectos internos principalmente producto de microgrietas. El espesor promedio de esta capa fue igual a 2.53 μm . La presencia de estas tres capas está asociada a los procesos de difusión que sufre el material, por medio de los cuales, el acero para estas condiciones de trabajo experimenta una serie de reacciones, que conducen a la morfología observada. De acuerdo con los resultados obtenidos en la sección de determinación de productos de corrosión (sección 5.4.2), para estas condiciones de trabajo (450 °C y 200 h de exposición), se evidenció la presencia de hematita, magnetita y espinela hierro-cromo, luego de la exposición al ambiente corrosivo oxidación-carburización-vapor de agua en el acero ASTM A335 P92. La concentración de elementos aleantes como cromo, manganeso, entre otros, fue mayor en la capa interna en relación con las capas externa e intermedia.

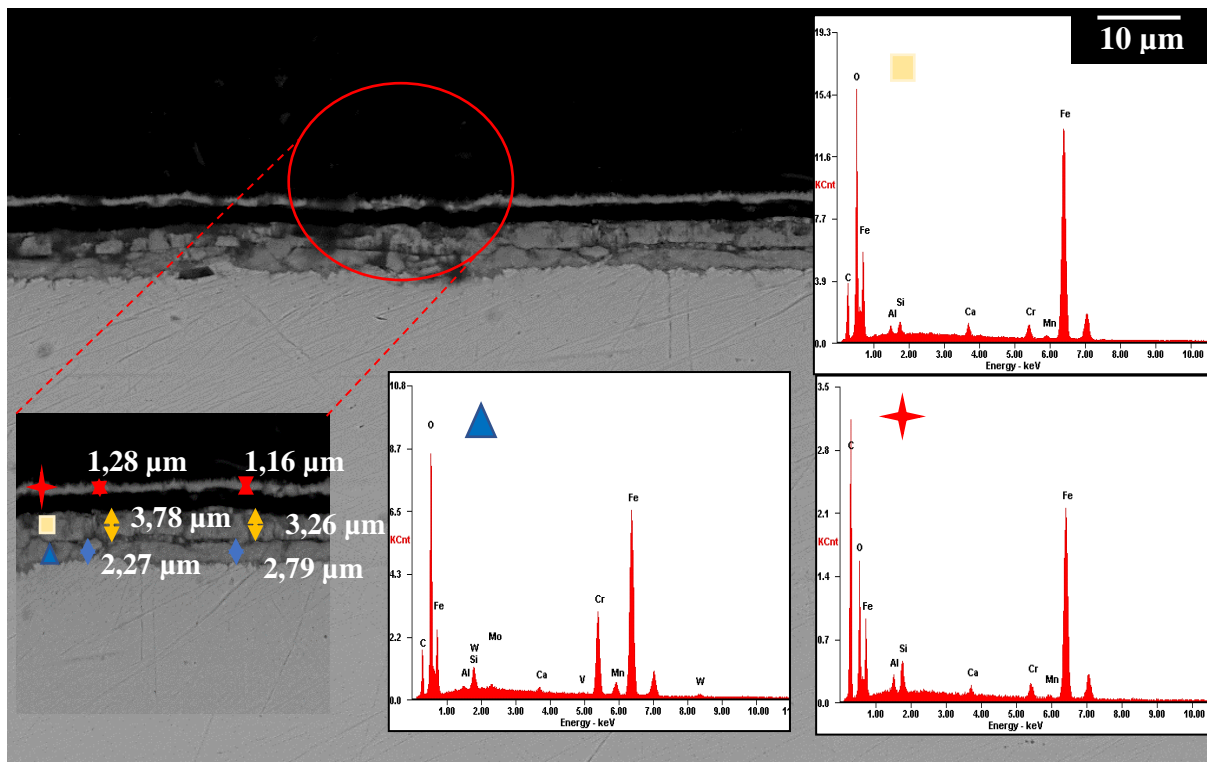


Figura 68. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 450 °C.

Por medio de la figura 69 fue posible observar la morfología del material para las condiciones de trabajo de 200 h de exposición y temperatura constante igual a 550 °C. Se pudo observar la presencia de dos capas sobre la superficie del sustrato metálico. La capa externa fue continua y presentó buena adherencia a la capa interna. El espesor promedio de esta capa fue igual a 8.52 μm . De la misma forma, fue posible observar porosidad en esta capa. Por otro lado, la capa interna exhibió una adherencia nula con el sustrato metálico, observándose vacíos. Esta capa fue compacta y continua, además de mostrar una alta homogeneidad con un espesor promedio igual a 9.47 μm . No obstante, esta capa presentó fracturas y defectos internos como microgrietas. Teniendo en

cuenta los resultados obtenidos a través de la técnica de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) (sección 5.4.2), fue posible observar la presencia de productos de corrosión tales como hidróxidos de hierro, hematita y magnetita para las condiciones estas condiciones de trabajo.

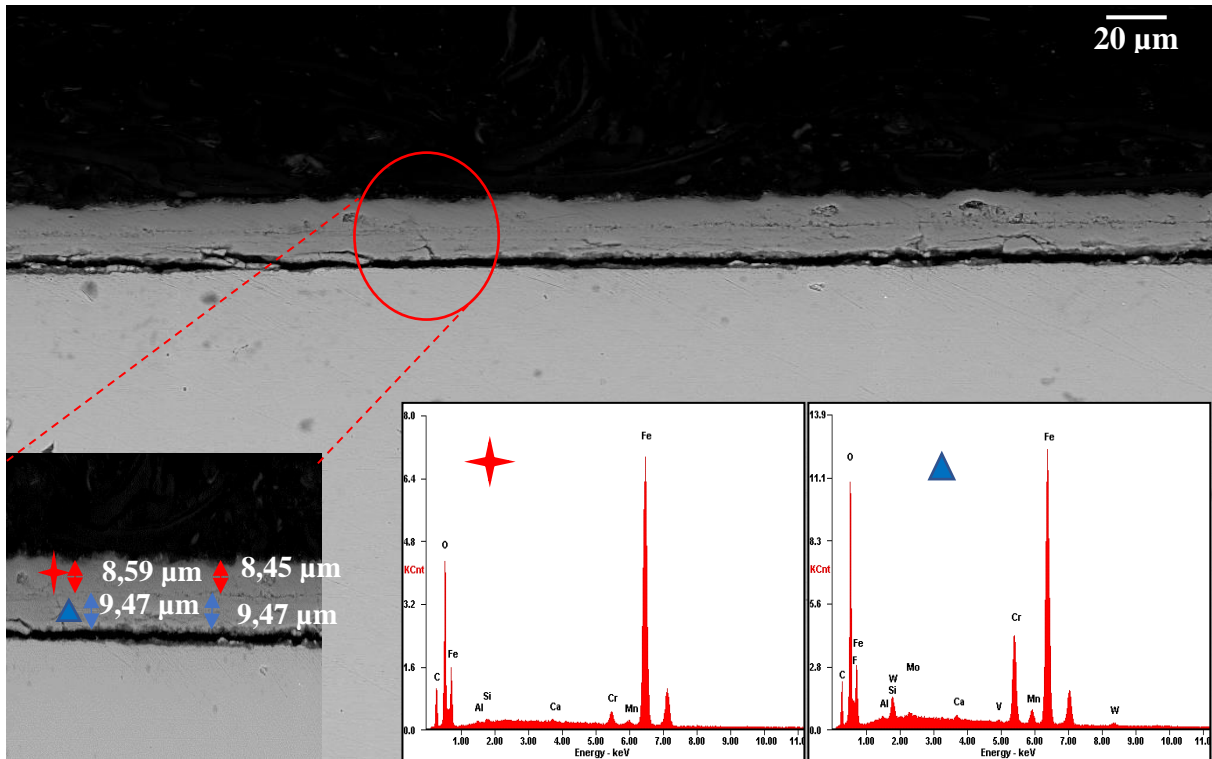


Figura 69. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 550 °C.

La morfología observada para las condiciones de trabajo de 200 h de exposición y temperatura constante de 650 °C muestra una estructura muy deteriorada de las capas formadas (figura 70), principalmente en la capa externa, donde se puede evidenciar una capa deteriorada y discontinua, con muchas fracturas y vacíos. Este deterioro está directamente relacionado con el efecto de la temperatura y el ambiente de estudio (oxidación-carburización-vapor de agua), los cuales

contribuyen a la formación de productos de corrosión como hidróxidos de hierro y carburos de cromo (sección 5.4.2). Además, esta capa externa presentó baja homogeneidad con un espesor promedio igual a $108.42\ \mu\text{m}$. Por otro lado, se observó que la capa interna es una capa continua, con baja homogeneidad y espesor promedio de $83.92\ \mu\text{m}$. Esta capa presentó defectos internos como poros y macrogrietas como se puede observar en la figura 70.

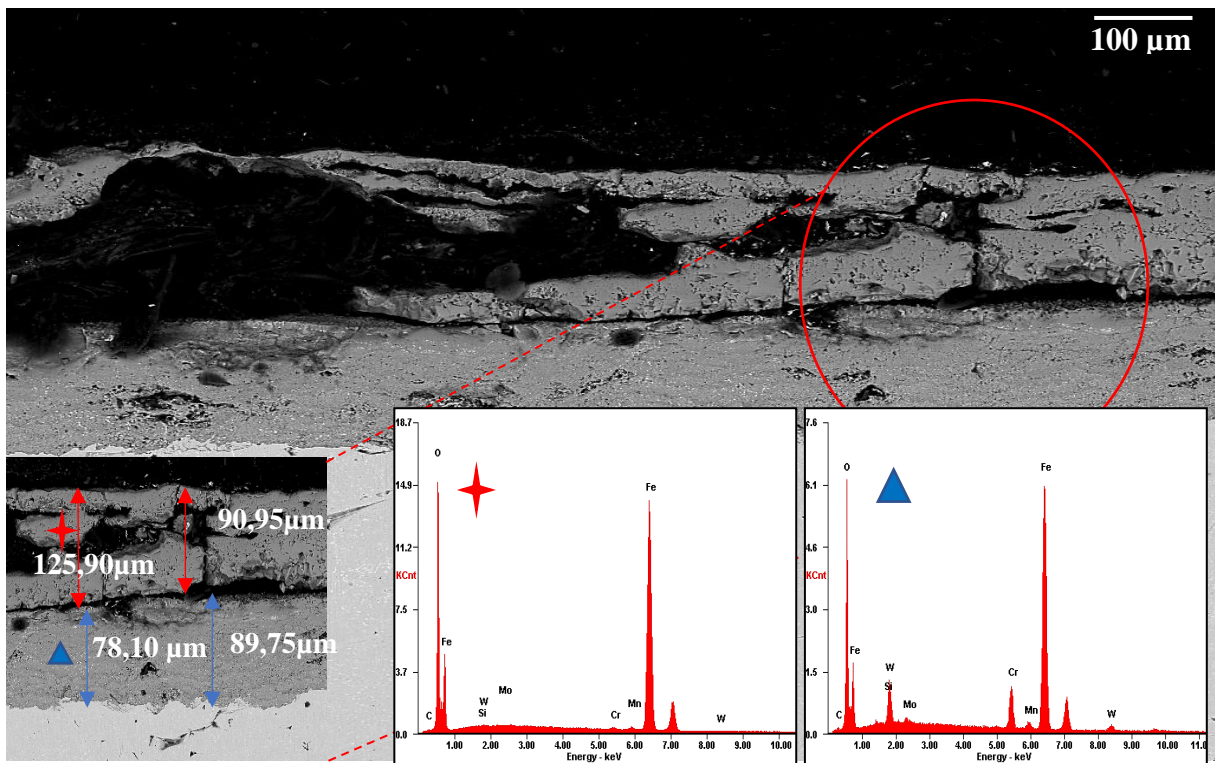


Figura 70. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y $650\ ^\circ\text{C}$.

El acero ASTM A335 P92 a las condiciones evaluadas de 200 h de exposición al ambiente corrosivo oxidación-carburización-vapor de agua y temperatura constante de $750\ ^\circ\text{C}$ (figura 71), presentó la formación de dos capas con baja homogeneidad. La capa externa evidenció un espesor

promedio igual a $103.18 \mu\text{m}$. Esta capa fue de carácter discontinuo. Se observaron fracturas, principalmente en la parte superior de esta capa. En la capa interna se observó la presencia de fracturas, además de defectos internos como poros. El espesor promedio de esta capa fue de $82.65 \mu\text{m}$. De igual manera, esta capa exhibió buena adherencia con el sustrato metálico. Por medio de los espectros EDS (figura 71), fue posible observar una mayor concentración de cromo en esta capa interna, que la concentración de este mismo elemento observada en la capa externa.

Considerando los resultados alcanzados por medio de las técnicas de caracterización Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) para estas condiciones de servicio ($750 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 h de exposición), se presentó la formación de productos de corrosión tales como hematita, magnetita, hidróxidos de hierro, óxidos de manganeso y molibdeno (sección 5.4.2).

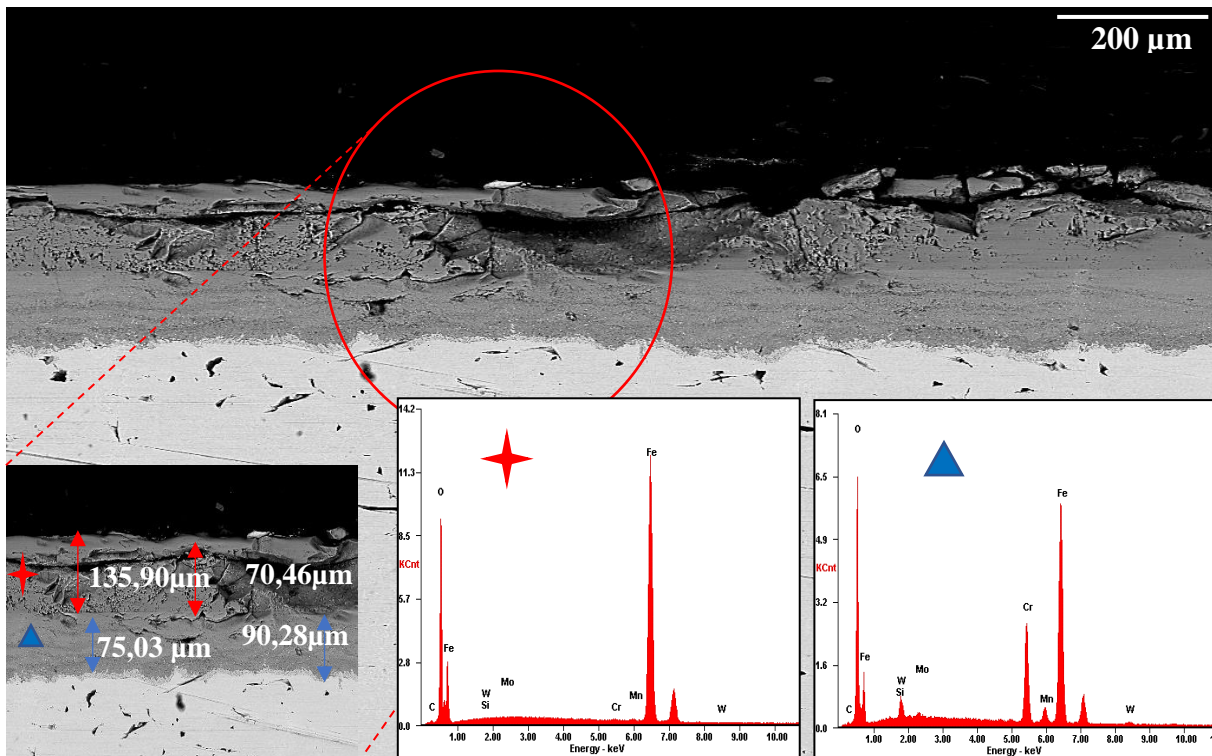


Figura 71. Micrografía electrónica de la sección transversal del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera oxidación-carburización-vapor de agua después de 200 horas de exposición y 750 °C.

Al igual que para los ambientes corrosivos oxidación-vapor de agua y oxidación-nitridación-vapor de agua, las probetas fueron atacadas con solución vilella (100 ml etanol, 1g de ácido pícrico y 5 ml de HCl) de acuerdo a la norma ASTM E-407 “ Standard Practice for Microetching Metals and Alloys” (ASTM, 2015) para el análisis de la microestructura del material después de un tiempo de exposición de 200 horas para todas las temperaturas de trabajo en el ambiente oxidación-carburización-vapor de agua. En la figura 72, es posible observar que para las temperaturas de 650 y 750 °C, el material presenta una estructura martensítica revenida. Se puede observar formación de óxidos y carburos metálicos; de igual manera, se puede evidenciar una alta densidad de carburos en los límites de grano.

Para las temperaturas de 450 °C y 550 °C, se observa una estructura martensítica revenida, donde se observa la presencia de óxidos y carburos metálicos en menor proporción y crecimiento que los evidenciados a las temperaturas superiores.

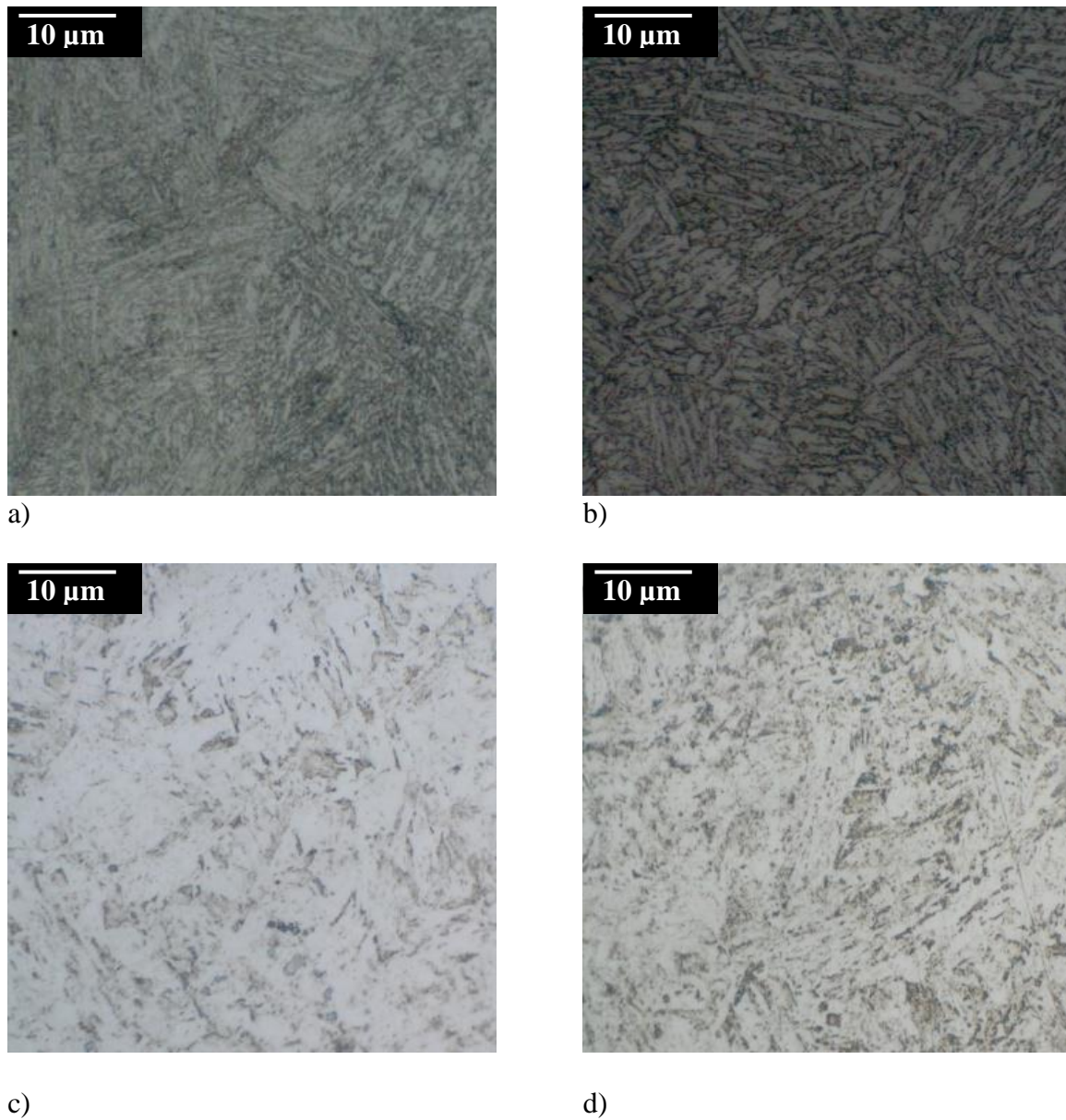


Figura 72. Micrografías del acero ASTM A335 P92 después de 200 horas de exposición al ambiente de oxidación- carburización-vapor de agua a) 750 °C b) 650 °C c) 550 °C d) 450 °C.

Es posible observar en la figura 73 el comportamiento de la microdureza en el material para el ambiente corrosivo de estudio. Se evidencia una disminución significativa para todas las temperaturas de trabajo, con respecto al valor inicial antes de la exposición al ambiente corrosivo (310,9 HV). La mayor disminución se obtuvo para la temperatura de trabajo de 750 °C, donde

después de 200 horas de exposición, el material alcanzó un valor de 119.1 HV, disminuyendo su valor en un porcentaje igual a 61.7 % con respecto al valor inicial. Esta disminución se debe principalmente al hecho que al superar la temperatura máxima de diseño del material (620 °C), el material aumenta la velocidad de los procesos difusivos, lo cual conlleva a una redistribución en el contenido de carbono, agrupándose en los límites de grano en forma de carburos. De esta manera, debido al efecto de la temperatura, la martensita revenida tiende a transformarse en una matriz ferrita estable y la precipitación de carburos.

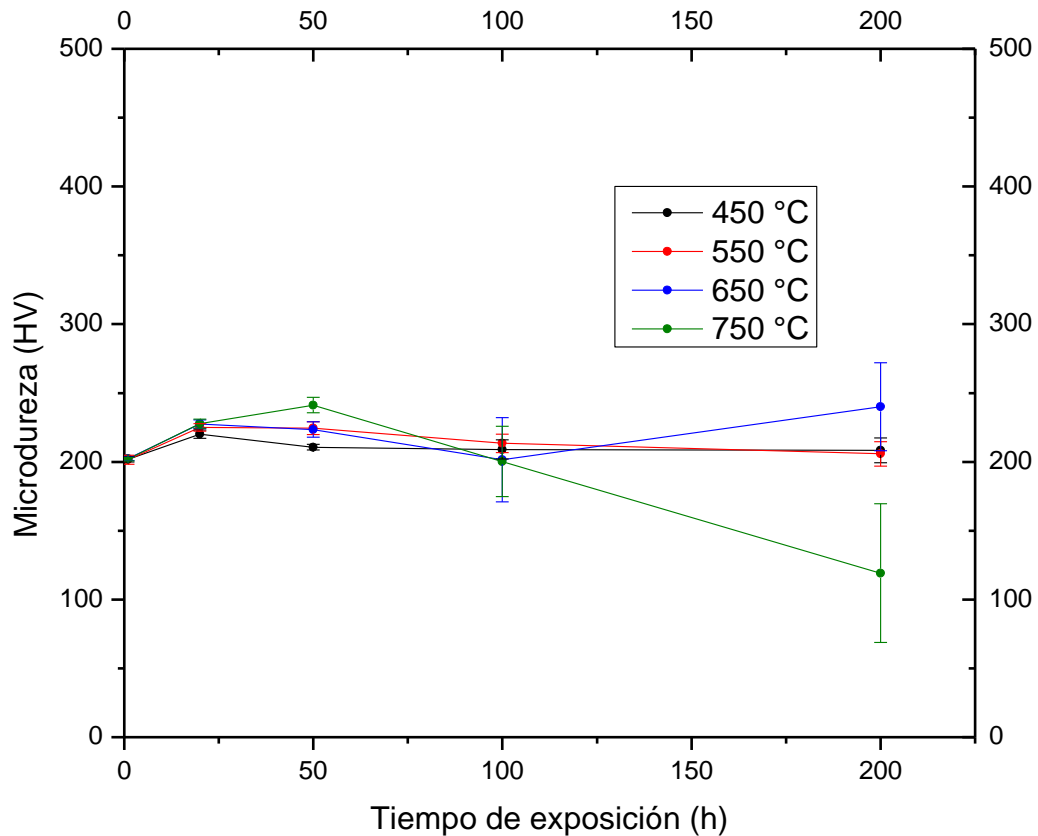


Figura 73. Microdureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-carburización-vapor de agua.

En la figura 74 se observa el comportamiento de la dureza en el material hasta 200 horas de trabajo. Este acero no presentó cambios significativos, excepto a tiempos de exposición prolongados (200 horas) para las temperaturas de trabajo de 650 y 750 °C. Para estas condiciones debido al efecto de la temperatura, el material tiende a transformar la estructura martensítica revenida a una matriz ferrítica.

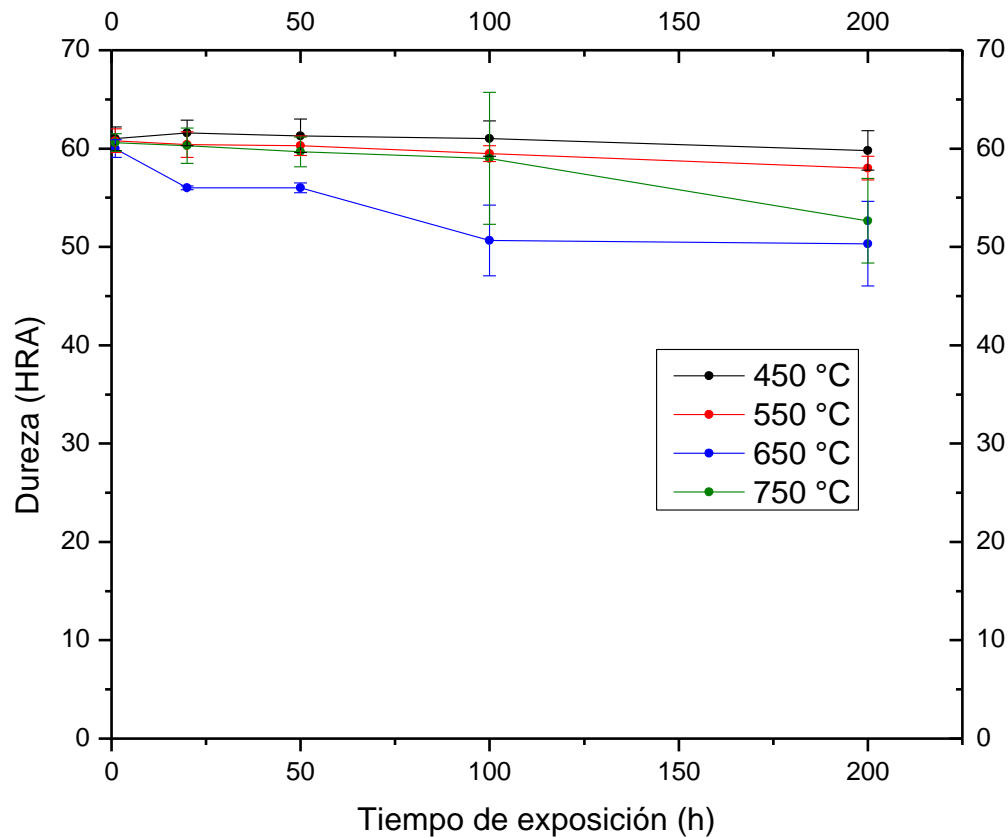


Figura 74. Dureza del acero ASTM A335 P92 después de la exposición al ambiente oxidación-carburización-vapor de agua.

6. Conclusiones

En esta investigación los fenómenos de corrosión isotérmica producidos por los ambientes oxidación-vapor de agua, oxidación-nitridación-vapor de agua y oxidación-carburización vapor de agua, teniendo como base una mezcla simulada de la refinería de Barrancabermeja fueron evaluados. Se observó el efecto del vapor de agua para los tres (3) ambientes de estudio, el cual contribuyó al desarrollo de fenómenos de volatilización y desprendimiento de las capas formadas sobre el sustrato metálico, principalmente para temperaturas iguales y superiores a 650 °C. El fenómeno de carburización en el material fue evidenciado especialmente a las condiciones de temperatura de trabajo de 650 °C y 200 horas de exposición, donde se observó la formación de carburos de cromo en el material, produciendo cambios en la dureza y estructura de este. El fenómeno de nitridación se observó principalmente para la temperatura de trabajo de 750°C y 200 horas de exposición, a estas condiciones se observó en el material un aumento de defectos internos, tales como macrogrietas, microgrietas y poros.

El comportamiento observado en el material considerando el criterio de la norma SP0775-2013, emitido por NACE International para la “Categorización cualitativa de velocidades de corrosión para sistemas de producción de petróleo” para los ambientes corrosivos estudiados a las temperaturas de 450 y 550 °C, presentó velocidades de corrosión altas y moderadas. Por otro lado, se obtuvieron velocidades de corrosión severas en el material para las temperaturas de trabajo de 650 y 750 °C en todos los ambientes de estudio.

Se determinaron cinéticas de carácter logarítmico en el acero ASTM A335 P92 para los ambientes corrosivos oxidación-vapor de agua (450 °C) y oxidación-nitridación-vapor de agua

(450 y 550 °C), evidenciándose procesos protectores en el material con la formación de capas delgadas sobre el sustrato metálico. Por otro lado, para los ambientes de estudio oxidación-carburización-vapor de agua (450, 550, 650 y 750 °C), oxidación-nitridación-vapor de agua (650 y 750 °C) y oxidación-vapor de agua (550,650 y 750 °C), se obtuvieron cinéticas de carácter parabólico en el material, observándose procesos controlados por la difusión de especies.

Por medio de las técnicas de caracterización de Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX), se analizaron los efectos corrosivos en el acero ASTM A335 P92 para los diferentes ambientes corrosivos de estudio. Para temperaturas inferiores a 600 °C, en el ambiente oxidación-vapor, se observó buena adherencia en las capas formadas sobre el sustrato metálico debido al efecto del vapor de agua, el cual contribuyó a disminuir la porosidad de los óxidos formados al proporcionar un transporte rápido de oxígeno en la fase gaseosa dentro del espacio poroso. Para temperaturas mayores y tiempos de exposición prolongados, las moléculas de vapor favorecieron el aumento de transporte de masa acelerado en el material, promoviendo el desarrollo de poros y vacíos sobre las capas de óxidos formadas.

7. Divulgación de resultados

Artículos:

1. Orozco, J. C., Kafarov, V., Pena, D. (2018). *Methodology for the Analysis of ASTM A335 P92 Steel Exposed to Real Atmospheres of Refinery Combustion*. *Chemical Engineering Transactions*, 70, 163–168. <https://doi.org/10.3303/CET1870028>.
2. Orozco, J. C., Kafarov, V., Pena, D. Y., & Alviz, A. (2017). *Study of corrosive behavior of ASTM A335 P92 steel exposed to simulated refinery environments*. *Journal of*

Material Sciences & Engineering, 6(10), 4172. <https://doi.org/10.4172/2169-0022-C1-089>.

3. Orozco, J. C., Kafarov, V., Pena, D. Y., & Alviz, A. (2017). ***Effects of oxidation-nitridation in the presence of water vapor on ASTM A335 P92 steel using SEM-EDS and XPS characterization techniques***. *Journal of Physics: Conference Series*, 935(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012056>.
4. Orozco, J., Alviz-meza, A., Kafarov, V., Peña-, D. Y., Osses, C., & Pinto, M. (2018). ***Evaluation of Cyclic Corrosion on ASTM A335 P92 Steel Exposed to a Combustion Atmosphere in a Horizontal Boiler***, *Chemical Engineering Transactions*, 67(2017), 13–18. <https://doi.org/10.3303/CET186700>.

Ponencias:

1. Orozco, J; Kafarov, V; Peña, D; Alviz A. ***Estudio del comportamiento de un material utilizado en la industria de refinería frente a una atmósfera de combustión característica de la refinería de Barrancabermeja***. Congreso internacional de eficiencia y gestión energética. Febrero 07-09 de 2018, Barranquilla - Colombia.
2. Orozco, J; Kafarov, V; Peña, D; Alviz A. ***Study of corrosive behavior of ASTM A335 P92 steel exposed to simulated refinery environments***. 14th International Conference on energy and Materials Research. Diciembre 06-07 de 2017, Dallas - USA.
3. Orozco, J; Kafarov, V; Peña, D; Alviz A. ***Corrosion evaluation of ASTM A335 P92 steel exposed to a simulated refinery environment: oxidation- water vapor***. Noviembre 14-16 de 2017, Barranquilla - Colombia.

4. *Orozco, J; Kafarov, V; Peña, D; Alviz A. Efectos del ambiente corrosivo simulado de refinería: oxidación -nitridación sobre el acero ASTM A335 P92.* Septiembre 17-20 de 2017, Bucaramanga - Colombia.
5. *Orozco, J; Kafarov, V; Peña, D; Alviz A. Effects of oxidation-nitridation in the presence of water vapor on Astm A335 P92 steel using SEM-EDS and XPS characterization techniques.* Mayo 23-26 de 2017, Santa Marta - Colombia.

Referencias bibliográficas

- ASTM. (2015). E407 – 07ε1: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. *Astm*, *i*(November), 1–21. <https://doi.org/10.1520/E0407-07.2>
- ASTM, A. A. N. S. (1995). Standard practice for preparation of metallographic specimens (E3-95). *Annual Book of ASTM Standards*, *3*(March), 1–9. <https://doi.org/10.1520/E0535-12.2>
- ASTM, & Environments, C. A. (2010). ASTM G1 - 03 Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. *Annual Book of ASTM Standards*, 1–9. <https://doi.org/10.1520/G0001-03>
- Barbadikar, D. R., Deshmukh, G. S., Maddi, L., Laha, K., Parameswaran, P., Ballal, A. R., ... Mathew, M. D. (2015). Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, *132–133*, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2015.07.001>
- Cala, O. M., Meriño, L., Kafarov, V., & Saavedra, J. (2013). Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. *Universidad de Medellín*, *12*(23), 11.
- Cala Parra, O. M. (2014). *Determinacion de un indice de eficiencia energetica para los procesos de combustion de los gases de refineria.*
- Casallas Salinas, Q. (2011). La corrosión Y el mantenimiento Industrial. *Revista Ingenio Libre*, (10), 2. Retrieved from <http://www.unilibre.edu.co/revistaingeniolibre/revista10/articulos/la-corrosion-y-el-mantenimiento-industrial.pdf>
- Chandra, K., Kranzmann, A., Saliwan Neumann, R., Oder, G., & Rizzo, F. (2015). High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry

- Oxyfuel Environment. *Oxidation of Metals*, 83(3–4), 291–316.
<https://doi.org/10.1007/s11085-014-9521-4>
- Cortes Alvarez, E. A., & Infazón Cardenas, D. de J. (2009). Oxidación Isotérmica Y Cíclica Del Acero Astm a335 P92 a Alta Temperaura, 81.
- Dario Yesid Peña B., Hugo Estupiñán D, José Chacón Nava, Danaies Infanzon, A. Á. (2014). Oxidación A Alta Temperatura De Un Acero ASTM A335 P92 En Condiciones Isotérmicas Y De Ciclado Térmico. *Fuentes*, 12(2), 5–13.
- Dudko, V., Belyakov, A., & Kaibyshev, R. (2012). Effect of Tempering on Mechanical Properties and Microstructure of a 9% Cr Heat Resistant Steel. *Materials Science Forum*, 706–709, 841–846. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.841>
- Espinosa, L., & Franco, E. (2017). *ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92 BAJO UNA ATMÓSFERA OXIDACIÓN-NITRURACIÓN CONTINUA A ALTAS TEMPERATURAS*. Universidad Industrial de Santander.
- G. H. Meier, K. Jung, N. Mu, N. M. Yanar, F. S. Petit, J. P. Abellan, T. Olszewski, L. N. Hierro, W. J. Q. and G. R. H. (2010). *Oxidation of Metals*.
- Galerie, A., Petit, J.-P., Wouters, Y., Mougin, J., Srisrual, A., & Hou, P.-Y. (2011). Water vapour effects on the oxidation of chromia-forming alloys. In *Materials Science Forum* (Vol. 696, pp. 200–205). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.696.200>
- Gamo, R. M. (2016). *RECUBRIMIENTOS RESISTENTES A LOS FENÓMENOS DE DEGRADACIÓN EN LAS NUEVAS TURBINAS GENERADORAS DE ENERGÍA POR VAPOR DE AGUA*. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. [https://doi.org/ISBN: 978-84-693-1123-3](https://doi.org/ISBN:978-84-693-1123-3)

- Gil De Fuentes, L. (2013). Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección.
- Gómez de León Hijes, F. C., Alcaraz Lorente, D. J. (2004). *Manual básico de corrosión para ingenieros*.
- Gond, D., Chawla, V., Puri, D., & Prakash, S. (2010). Oxidation Studies of T-91 and T-22 Boiler Steels in Air at 900 ° C, *9*(8), 749–761.
- Grabke, H. J. (2000). Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention. *Materials at High Temperatures*, *17*(4), 483–487.
<https://doi.org/10.1179/mht.2000.063>
- Hallama Maroš, Tkáč Ján, Monbaliu Ornella, Z. Y. (2015). Non-destructive technique for evaluation of degradation on solar cells. *Materials Science Forum*, *811*, 3–10. Retrieved from <http://bibliotecavirtual.uis.edu.co:2095/eds/ebookviewer/ebook/bmxlYmtfXzkyOTQ3MI9fQU41?sid=d04c7160-9774-4e8f-a6eb-3d2b9173a6b5@sessionmgr120&vid=8&format=EB&rid=3>
- Hierro, M., Trilleros, J., & Perez, F. (2008). *Efecto De Elementos Reactivos En Recubrimientos Base Aluminuro De Hierro Mediante “Cvd-Fbr” Para Aplicaciones En Turbinas Supercríticas*.
- Hultquist, G., Tveten, B., Hornlund, E., Limback, M., & Haugrud, R. (2001). Self-repairing metal oxides. *Oxidation of Metals*, *56*(3/4), 313–346. Retrieved from http://www.cermet.com/Server/Server%5Cliteratur%5Cedo%5Carticles%5CAL%5CAL_0398.pdf
http://www.cermet.com/Server/Server%5Cliteratur%5Cedo%5Carticles_ocrtxt%5CAL%5CAL_0398.txt
- Jones, D. (1993). Principles and prevention of corrosion. *Materials & Design*.
[https://doi.org/10.1016/0261-3069\(93\)90066-5](https://doi.org/10.1016/0261-3069(93)90066-5)

- Katerina Kreislova, Hana Geiplova, Lubomir Mindos, R. N. (2015). Corrosion Protection Of Infrastructure Of Power Industry. *Materials Science Forum*, 811, 31–40.
- Lai, G. Y. (2007). Challenges in Materials Applications for High-Temperature Service. *Corrosion*, 445. <https://doi.org/10.1361/hcma2007p001>
- Mayorga, M., & Rueda, M. (2017). *EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P92 SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS BAJO UNA ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN TÍPICA DE UNA REFINERÍA*. Universidad Industrial de Santander.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. *Surface and Interface Analysis*, 261. <https://doi.org/9780962702624>
- Moulder John, Stickle William, Sobol Peter, B. K. (1995). *Moulder et al. - 1995 - Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.pdf*.
- NACE. (2013). Standard Practice Preparation , Installation , Analysis , and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, 2013(21017).
- Nausha Arar, Bruce Mackay, Oystein Birketveit, Marko Stipanicev, J. E. J. (2016). La corrosión: La lucha más extensa. *Oilfield Review*, 28(2), 36–50.
- Orozco, J. C., Kafarov, V., Pena, D. Y., & Alviz, A. (2017). Effects of oxidation-nitridation in the presence of water vapor on ASTM A335 P92 steel using SEM-EDS and XPS characterization techniques. *Journal of Physics: Conference Series*, 935(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/935/1/012056>
- Othman, N. K., Othman, N., Zhang, J., & Young, D. J. (2009). Effects of water vapour on

- isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ atmospheres. *Corrosion Science*, 51(12), 3039–3049. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.032>
- Peña-Ballesteros, D. Y., Vásquez-Quintero, C., Laverde-Cataño, D., & Serna G, A. (2012). Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. *Revista de Metalurgia*, 48(2), 97–106. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1139>
- Perez, J., Sanchez, E., Ballesteros, D., Amador, A., & Duran, H. A. (2016). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄ – NaCl. *Ingeniería Y Desarrollo*, 3461, 20.
- Pettit, F. (2011). Hot Corrosion of Metals and Alloys. *Oxidation of Metals*, 76(1/2), 1–21. <https://doi.org/10.1007/s11085-011-9254-6>
- Rouillard, F., & Furukawa, T. (2016). Corrosion of 9-12Cr ferritic–martensitic steels in high-temperature CO₂. *Corrosion Science*, 105(105), 120–132. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.009>
- Schmidt, D., Galetz, M. C., & Schütze, M. (2013). Ferritic–martensitic steels: Improvement of the oxidation behavior in steam environments via diffusion coatings. *Surface and Coatings Technology*, 237, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.018>
- Serna, J. A. (2003). Oxidación, Carburación y Sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-0-Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 C, 1–285.
- Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectroscopy XPS. (2018). Retrieved June 27, 2018, from <https://xpssimplified.com/>
- Vaillant, J. (2008). New grades for advanced coal-fired power plants—Properties and experience. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 85(1), 38–46.

- Yesid, D., Peña B, Hugo, E., Nava José, C., Infanzon, D., & Amaury, Á. (2014). OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE UN ACERO ASTM A335 P 92 EN CONDICIONES ISOTERMICAS Y DE CICLADO TERMICO. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 12.
- Young, D. (2015). *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier Corrosion Series* (Vol. 1). <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Young, D. J. (2008). Effects of Water Vapour on the Oxidation of Chromia Formers. *Materials Science Forum*, 595–598(1), 1189–1197. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.595-598.1189>
- Yuan, J., Wu, X., Wang, W., Zhu, S., & Wang, F. (2014). Investigation on the enhanced oxidation of ferritic/martensitic steel P92 in pure steam. *Materials*, 7(4), 2772–2783. <https://doi.org/10.3390/ma7042772>
- Zhong, X., Wu, X., & Han, E. H. (2015). Effects of exposure temperature and time on corrosion behavior of a ferritic-martensitic steel P92 in aerated supercritical water. *Corrosion Science*, 90, 511–521. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.022>
- Zurek, J., Young, D. J., Essuman, E., Hänsel, M., Penkalla, H. J., Niewolak, L., & Quadackers, W. J. (2008). Growth and adherence of chromia based surface scales on Ni-base alloys in high- and low-pO₂ gases. *Materials Science and Engineering A*, 477(1–2), 259–270. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.05.035>

Apéndices

Apéndice A. Obtención de la atmósfera de oxidación-vapor de agua

Productos de combustión	Fracciones molares	Peso molecular (g/mol)	Densidad (kg/m ³) a 25°C
CO ₂	0,091001134	44,01	1.84
O ₂	0,017434797	32	1.43
N ₂	0,721468492	28	1.25
H ₂ O	0,166693666	18,01	1000
H ₂ S	0,003401912	34,1	1.36

Flujo másico supuesto (g/h)	Peso molecular promedio de la mezcla (g/mol)	Flujo molar promedio de la mezcla (mol/h)
20	27.88	0.71

Compuestos	Flujo molar compuesto (mol/h)	Flujo másico compuesto (g/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
CO ₂	0.0650	2.8727	26.021
O ₂	0.0125	0.4001	4.664
N ₂	0.5175	14.4903	193.204
H ₂ O	0.1195	2.1534	0.0358
H ₂ S	0.0024	0.0832	1.0197

Flujo volumétrico (cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo de (cm/min)
224,946	28.274	7.957

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Normalización de la mezcla de interés	Fracción molar mezcla oxidación-vapor de agua
O ₂	0,0174	$0,0174/0.1841$	0.095
H ₂ O	0,1667	$0,1667/0.1841$	0.905
Total	0,1841		1

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Fracciones en peso de los compuestos de interés	Fracción en peso mezcla oxidación-vapor de agua
O ₂	0.095	$\frac{0.095 * 32}{(0.095 * 32 + 0.905 * 18.01)}$	0.157
H ₂ O	0.905	$\frac{0.905 * 18.01}{(0.095 * 32 + 0.905 * 18.01)}$	0.843
Total	1		1

Compuestos	Composición (% molar)	Flujo másico compuesto (g/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
O ₂	9.5	0,4001	4,664266167
H ₂ O	90.5	2,1534	0,035890979

Flujo volumétrico de O ₂ – H ₂ O(cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo de O ₂ -H ₂ O (cm/min)
4.7	28.2743	0.1662

Apéndice B. Calibración humidificador mezcla oxidación- vapor de agua.

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio(g/h)
95	59,30	61,10	1,72
	59,36	61,08	
	59,42	61,06	
96	59,11	61,33	2,15
	59,15	61,26	
	59,17	61,30	
98	59,24	61,64	2,39
	59,27	61,66	
	59,21	61,58	

Apéndice C. Determinación de la ganancia de masa para el ambiente Oxidación-Vapor de agua.

Temperatura: 450 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,4332	2,4333	2,4335	2,4333	2,4336	2,4336	2,4336	2,4336	0,00027
20	2,1652	2,1655	2,1654	2,16537	2,1673	2,1673	2,1673	2,1673	0,00193
50	2,2373	2,2376	2,2375	2,23747	2,2399	2,240	2,2396	2,23983	0,00237
100	2,1696	2,1697	2,1700	2,1697	2,1725	2,1724	2,1724	2,1724	0,0267
200	2,2600	2,2601	2,2600	2,2600	2,2634	2,2638	2,2634	2,2635	0,0035

Temperatura: 450 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,071	2,0707	2,0709	2,07087	2,0713	2,0713	2,0713	2,07130	0,00043

20	2,1999	2,1998	2,1999	2,19987	2,2014	2,2015	2,2015	2,20147	0,00160
50	2,2035	2,2034	2,2033	2,20340	2,2058	2,2058	2,2058	2,20580	0,00240
100	2,0448	2,0447	2,0450	2,04483	2,0475	2,0475	2,0475	2,04750	0,00267
200	2,198	2,198	2,198	2,198	2,2026	2,2023	2,2023	2,20240	0,00440

Temperatura: 550 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2205	2,22	2,2204	2,22030	2,2213	2,2216	2,2216	2,22150	0,00120
20	2,1284	2,1285	2,1284	2,12843	2,1318	2,1319	2,132	2,13190	0,00347
50	2,2085	2,2085	2,2084	2,20847	2,214	2,2141	2,2141	2,21407	0,00560
100	2,1554	2,1554	2,1557	2,15550	2,1626	2,1626	2,1626	2,1626	0,00710
200	2,0352	2,035	2,0351	2,03513	2,0449	2,045	2,0451	2,04500	0,00987

Temperatura: 550 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,4449	2,445	2,4447	2,44487	2,4461	2,4461	2,4461	2,4461	0,00123
20	1,9678	1,9679	1,9679	1,96787	1,9719	1,9719	1,9719	1,9719	0,00403
50	2,1257	2,1258	2,1259	2,12580	2,1328	2,1329	2,1327	2,13280	0,00700
100	2,1236	2,1232	2,1235	2,12343	2,1328	2,1327	2,1327	2,1327	0,00930
200	2,2298	2,2297	2,2299	2,2298	2,242	2,2419	2,242	2,2420	0,01217

Temperatura: 650 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,0182	2,0180	2,0180	2,01807	2,0199	2,0199	2,0199	2,0199	0,00143
20	2,3609	2,3609	2,3609	2,36090	2,4077	2,4077	2,4077	2,40770	0,013
50	2,3442	2,3443	2,3444	2,34430	2,3794	2,3794	2,3792	2,3793	0,03503

100	2,1906	2,1907	2,1906	2,1906	2,2397	2,2399	2,2396	2,23973	0,04910
200	2,1829	2,1833	2,1832	2,18313	2,2465	2,2463	2,2464	2,24640	0,06327

Temperatura: 650 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,0515	2,0514	2,0516	2,05150	2,0531	2,0526	2,0529	2,05287	0,00137
20	2,2127	2,2125	2,2128	2,21267	2,2264	2,226	2,2257	2,22603	0,01337
50	2,1895	2,1896	2,1897	2,18960	2,2246	2,2246	2,2247	2,22463	0,03503
100	2,4207	2,4208	2,4209	2,42080	2,4736	2,4732	2,4743	2,47370	0,05290
200	2,2197	2,2193	2,2197	2,21957	2,2928	2,2929	2,2928	2,29283	0,07327

Temperatura: 750 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,1839	2,184	2,1836	2,18383	2,1844	2,1846	2,1839	2,18430	0,00047
20	2,2026	2,2023	2,2022	2,20237	2,2262	2,2262	2,2262	2,2262	0,02383
50	2,2296	2,2295	2,2293	2,22947	2,2675	2,2675	2,2677	2,26757	0,03810
100	2,4596	2,4595	2,4595	2,45953	2,5173	2,5174	2,5171	2,51727	0,05773
200	2,3607	2,3613	2,3609	2,36097	2,4382	2,4382	2,438	2,43813	0,07717

Temperatura: 750 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,0744	2,0744	2,0746	2,07447	2,0746	2,0738	2,0746	2,0746	0,00042
20	2,139	2,1386	2,1386	2,13873	2,2183	2,2183	2,2183	2,21837	0,02563
50	2,2296	2,2295	2,2293	2,22947	2,2675	2,2675	2,2677	2,26757	0,03810
100	2,2251	2,2251	2,2255	2,22523	2,2773	2,2775	2,2772	2,2773	0,05210
200	2,2127	2,213	2,2123	2,21267	2,3421	2,3422	2,3422	2,3422	0,08

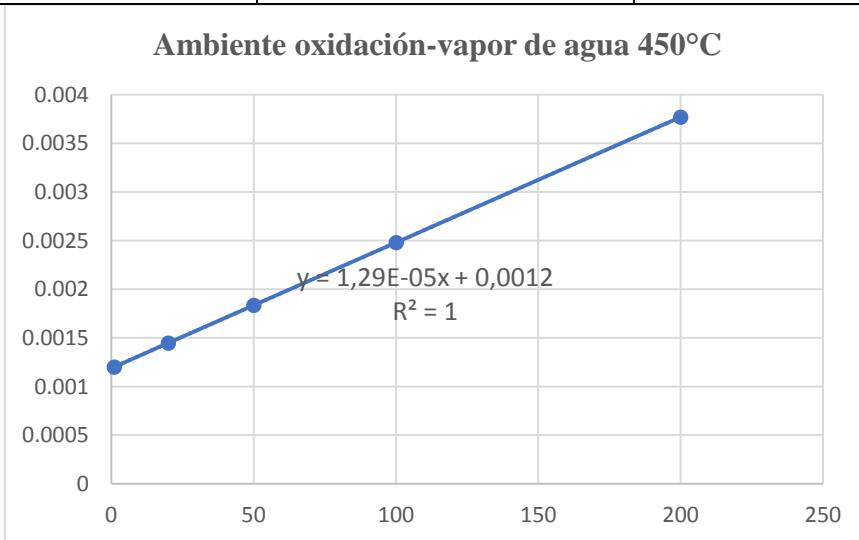
Apéndice D. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para el ambiente de oxidación-vapor de agua.

$$y = mx + b$$

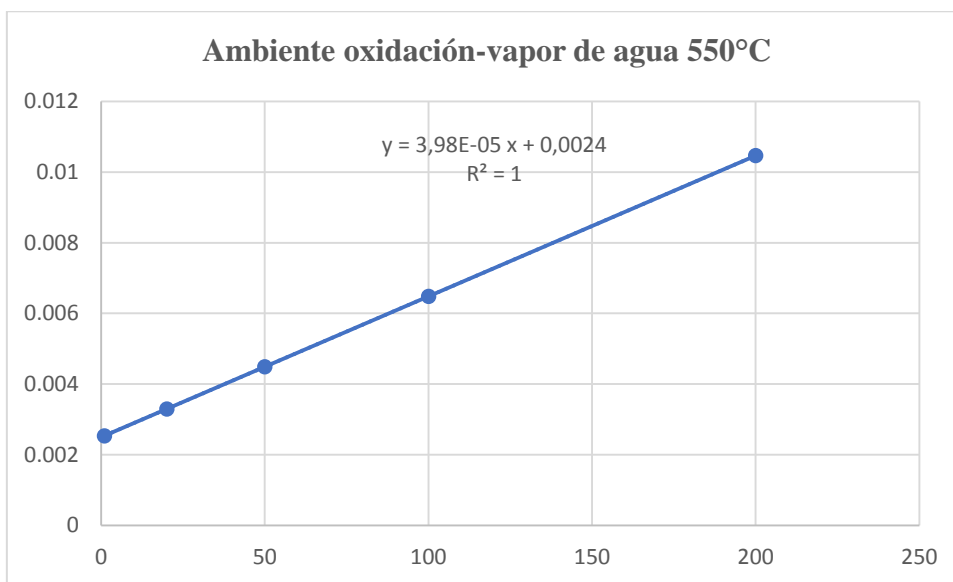
$$m = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{N \sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

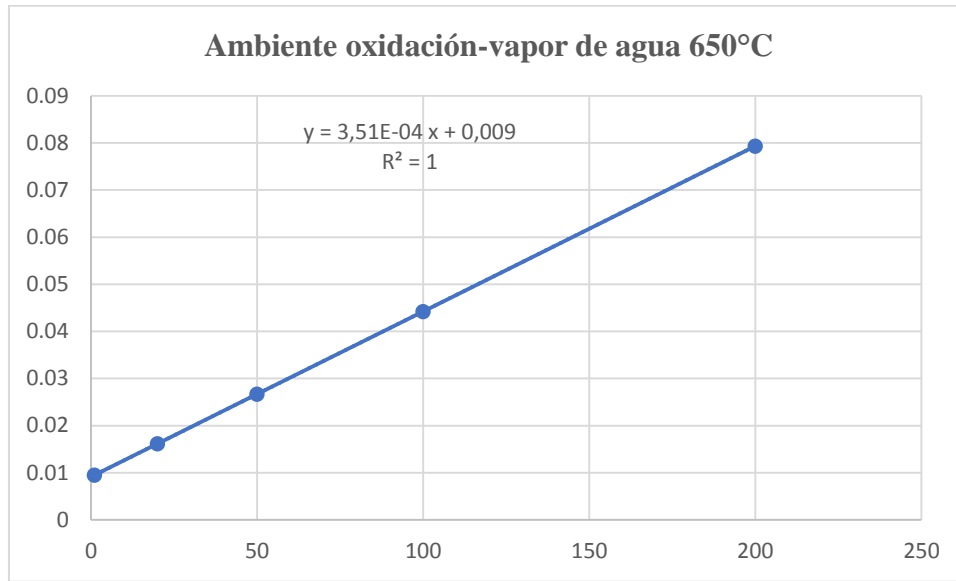
x	y	xy	x ²
1	0,00026667	0,00026667	1
20	0,00193333	0,03866667	400
50	0,00236667	0,11833333	2500
100	0,00266667	0,26666667	10000
200	0,0035	0,7	40000
$\sum x = 371$	$\sum y = 0,01073333$	$\sum xy = 1,12393333$	$\sum x^2 = 52901$



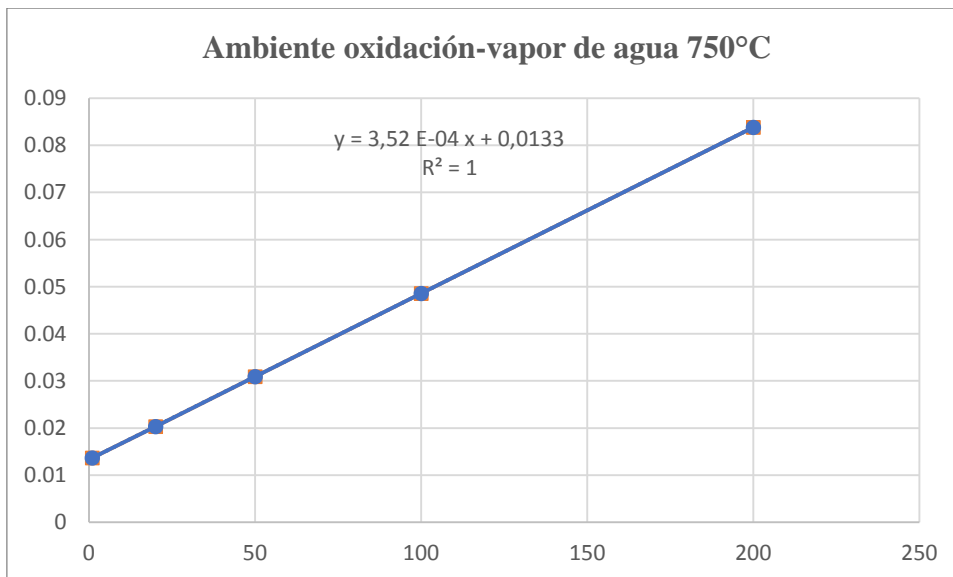
x	y	xy	x ²
1	0,00123333	0,00123333	1
20	0,00346667	0,06933333	400
50	0,0056	0,28	2500
100	0,0071	0,71	10000
200	0,00986667	1,97333333	40000
$\Sigma x = 371$	$\Sigma y = 0,02726667$	$\Sigma xy = 3,0339$	$\Sigma x^2 = 52901$



x	y	xy	x ²
1	0,00136667	0,00136667	1
20	0,01336667	0,2673334	400
50	0,03503333	1,7516665	2500
100	0,0529	5,29	10000
200	0,07326667	14,653334	40000
$\Sigma x = 371$	$\Sigma y = 0,17593334$	$\Sigma xy = 21,9637006$	$\Sigma x^2 = 52901$



x	y	xy	x²
1	0,00046667	0,00046667	1
20	0,02383333	0,4766666	400
50	0,0381	1,905	2500
100	0,05773333	5,773333	10000
200	0,07716667	15,433334	40000
Σx= 371	Σy= 0,1973	Σxy= 23,5888003	Σx²= 52901



Apéndice E. Cálculo De La Velocidad De Corrosión para el ambiente de oxidación-vapor de agua.

$$\text{Velocidad corrosión} = Vel_{corr} = \frac{K \Delta W}{\rho * A t}, \text{ donde:}$$

$$A = \text{área} = 4 \text{ cm}^2$$

$$t = \text{tiempo (h)}$$

$$K = \text{Contante} = 3,45 \times 10^6$$

$$\rho = \text{densidad} = 7,85 \text{ g/cm}^3$$

$$\Delta W = \text{ganancia de masa (g)}$$

$$\text{Temperatura} = 450 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	29,29936306	12,68963921
20	10,62101911	1,294861144
50	5,200636943	0,051794446
100	2,929936306	0,002589722
200	1,922770701	0,349612509

$$\text{Temperatura} = 550 \text{ }^\circ\text{C}$$

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	135,509554	0,258972229

20	19,044586	2,188315333
50	12,3057325	2,175366722
100	7,80095541	1,70921671
200	5,42038217	0,89474905

Temperatura = 650 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	150,159602	2,589463316
20	73,431547	1,424360207
50	76,9840691	0,005174265
100	58,1226115	2,952283408
200	40,2500018	3,883289865

Temperatura = 750 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	51,2742516	3,625870175
20	130,93151	4,532026952
50	83,7229299	0
100	63,4331174	4,376628077
200	42,3925178	1,100630677

Apéndice F. Obtención de la atmosfera de oxidación-nitridación-vapor de agua

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Normalización de la mezcla de interés	Fracción molar mezcla oxidación-vapor de agua
O ₂	0,0174	$0,0174 / 0,9055$	0,0192
H ₂ O	0,1667	$0,1667 / 0,9055$	0,1840
N ₂	0,7214	$0,7214 / 0,9055$	0,7966
Total	0,9055		1

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Fracciones en peso de los compuestos de interés	Fracción en peso mezcla oxidación-vapor de agua
O₂	0,0192	$\frac{0,0192 * 32}{(0,0192 * 32 + 0,184 * 18.01 + 0,7966)}$	0,0234
H₂O	0,1840	$\frac{0,184 * 18.01}{(0,0192 * 32 + 0,184 * 18.01 + 0,7966)}$	0,1263
N₂	0,7966	$\frac{0,7966 * 28}{(0,0192 * 32 + 0,184 * 18.01 + 0,7966)}$	0,8501
Total	1	3.56	1

Compuestos	Composición (% molar)	Flujo másico compuesto (g/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
O ₂	1,92	0,4001	4,6642

H ₂ O	18,40	2,1534	0,0358
N ₂	79,66	14,49	193,2047

Flujo volumétrico de O ₂ – H ₂ O(cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo de O ₂ -H ₂ O (cm/min)
197,90	28.2743	7,00

Apéndice G. Calibración humidificador mezcla oxidación-nitridación- vapor de agua.

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio(g/h)
55	59,65	61,63	1,98
	59,63	61,61	
	59,67	61,65	
60	59,26	61,43	2,15
	59,27	61,41	
	59,25	61,39	
61	59,26	61,66	2,39
	59,29	61,68	
	59,23	61,60	

Apéndice H. Determinación de la ganancia de masa para el ambiente Oxidación-Nitridación- Vapor de agua.

Temperatura: 450 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)	Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)	Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
------------	-----------------------------------	--------------	---------------------------------	-------------	--

1	2,1886	2,1886	2,1886	2,1886	2,1893	2,1898	2,1895	2,18953	0,00093
20	2,1429	2,1429	2,1434	2,14307	2,1454	2,1452	2,1452	2,14257	0,00220
50	2,2241	2,2241	2,2241	2,2241	2,2268	2,2266	2,2266	2,2265	0,00253
100	2,1421	2,1419	2,1418	2,14193	2,1446	2,1443	2,1444	2,14443	0,00250
200	2,1983	2,1986	2,1983	2,19840	2,2007	2,2004	2,2008	2,20063	0,00253

Temperatura: 450 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,1816	2,1816	2,1813	2,1815	2,1815	2,182	2,1817	2,18173	0,00090
20	2,2031	2,2031	2,2028	2,20300	2,2032	2,2034	2,2035	2,20337	0,0027
50	2,1557	2,1557	2,1557	2,1557	2,1569	2,1567	2,1567	2,15677	0,00107
100	2,1677	2,1679	2,1679	2,16783	2,1717	2,1713	2,1706	2,17120	0,00337
200	2,2325	2,2328	2,2325	2,2326	2,2357	2,2356	2,2356	2,23563	0,00303

Temperatura: 550 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,1216	2,1215	2,1214	2,12150	2,1222	2,1229	2,1221	2,12207	0,00057
20	2,222	2,2222	2,2221	2,22210	2,2261	2,2262	2,2262	2,22617	0,00407
50	2,1607	2,1606	2,1608	2,16070	2,1642	2,1641	2,1644	2,16423	0,00353
100	2,1725	2,172	2,172	2,17217	2,1764	2,1768	2,1766	2,17660	0,00443
200	2,1225	2,1228	2,1227	2,12267	2,1331	2,1326	2,1326	2,13277	0,01010

Temperatura: 550 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,1547	2,1548	2,1547	2,15473	2,1553	2,1553	2,1553	2,1553	0,00057
20	2,1711	2,1711	2,1711	2,1711	2,1765	2,1756	2,1757	2,17593	0,00483

50	2,151	2,1511	2,151	2,15103	2,1588	2,1587	2,1589	2,15880	0,00777
100	2,0542	2,0538	2,0538	2,05393	2,0618	2,0618	2,0621	2,0619	0,00797
200	2,2085	2,2089	2,2089	2,20877	2,2169	2,2168	2,2167	2,2168	0,00803

Temperatura: 650 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2101	2,21	2,2101	2,21007	2,2122	2,2125	2,2123	2,21233	0,00227
20	2,223	2,2232	2,2231	2,22310	2,2435	2,2433	2,2435	2,24343	0,02033
50	2,3442	2,3443	2,3444	2,34430	2,3794	2,3794	2,3792	2,37933	0,03503
100	2,3447	2,3447	2,3446	2,34467	2,3699	2,3699	2,3699	2,3699	0,02523
200	2,3631	2,3629	2,363	2,3630	2,4268	2,4268	2,4268	2,4268	0,06380

Temperatura: 650 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,1209	2,1208	2,1209	2,12087	2,123	2,1231	2,1229	2,12300	0,00223
20	2,2162	2,216	2,2161	2,2161	2,2399	2,2399	2,24	2,23993	0,02083
50	2,1895	2,1896	2,1897	2,1896	2,2246	2,2246	2,2247	2,22463	0,03503
100	2,1677	2,1679	2,1678	2,1678	2,2124	2,2124	2,2124	2,2124	0,04460
200	2,165	2,1649	2,165	2,16497	2,2254	2,2256	2,2256	2,22553	0,06057

Temperatura: 750 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio (g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,0434	2,0436	2,0434	2,04347	2,0446	2,0445	2,0448	2,0447	0,00123
20	2,1792	2,1792	2,1792	2,1792	2,2088	2,2087	2,2088	2,20877	0,02957

50	2,2182	2,2181	2,2184	2,21823	2,25434	2,25433	2,25432	2,25433	0,03610
100	2,4021	2,4022	2,4022	2,40217	2,4523	2,4523	2,4523	2,4523	0,05013
200	2,1574	2,1573	2,1574	2,15737	2,2223	2,2223	2,2223	2,2223	0,06493

Temperatura: 750 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio (g)	Ganancia de masa (g/mm ²)
1	2,3673	2,3669	2,367	2,36707	2,3684	2,3682	2,3684	2,3683	0,00127
20	2,1874	2,1874	2,1873	2,18737	2,2161	2,2161	2,2161	2,2161	0,02873
50	2,2296	2,2295	2,2293	2,22947	2,2675	2,2675	2,2677	2,26757	0,03810
100	2,1749	2,1751	2,1749	2,17497	2,2297	2,2298	2,2297	2,2297	0,05477
200	2,4192	2,4193	2,4193	2,41927	2,4895	2,4891	2,4895	2,4894	0,07010

Apéndice I. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua.

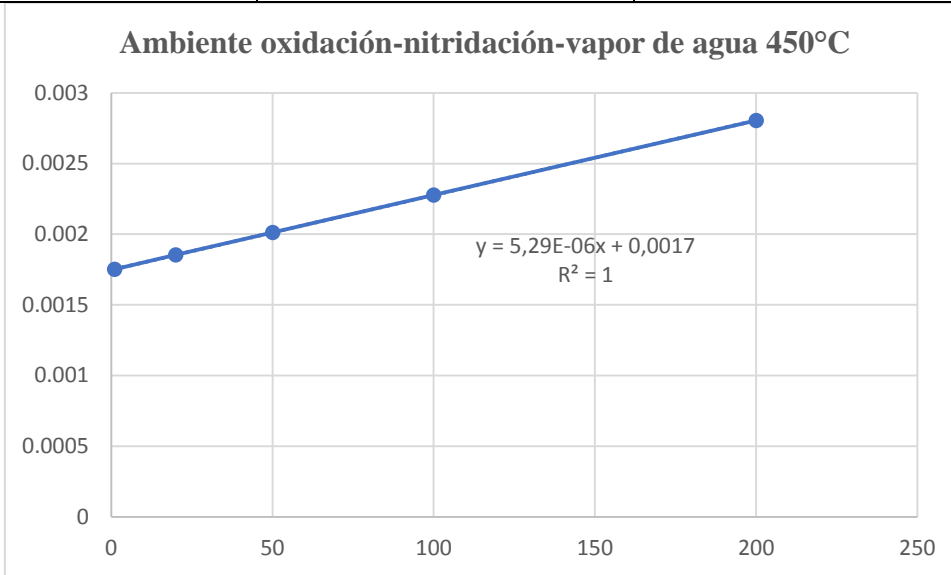
$$y = mx + b$$

$$m = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

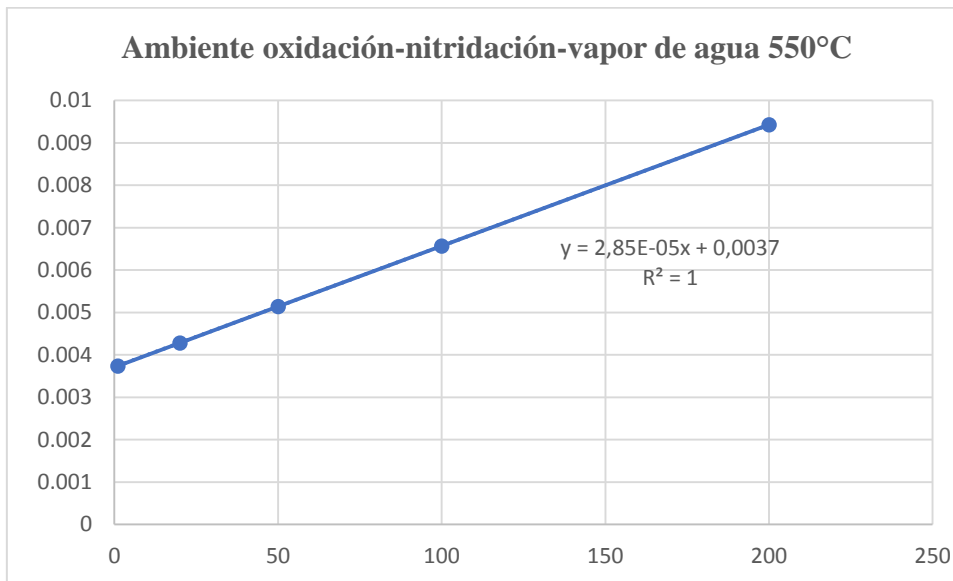
$$b = \frac{N \sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

x	y	xy	x ²
1	0,00093333	0,00093333	1
20	0,0022	0,044	400

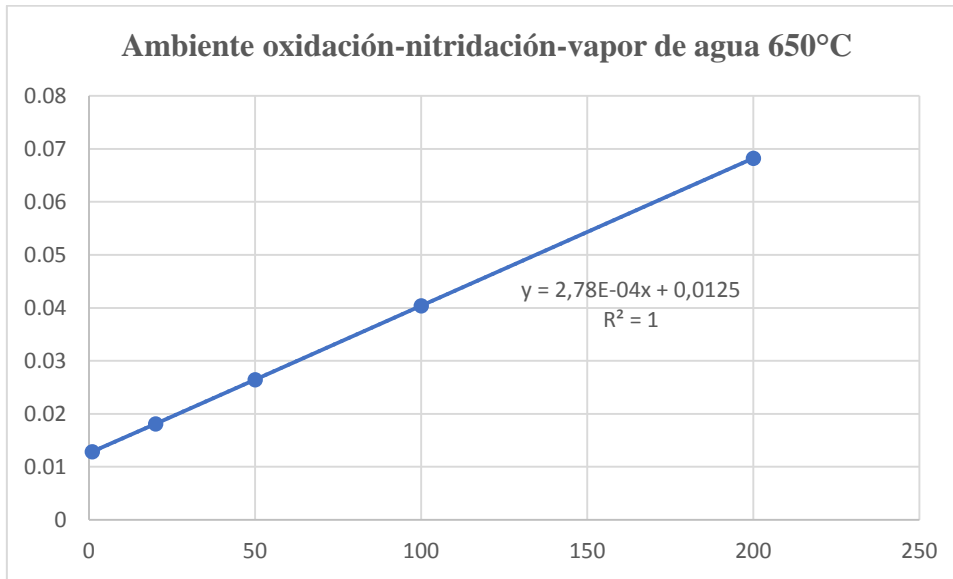
50	0,00253333	0,12666667	2500
100	0,0025	0,25	10000
200	0,002533	0,5066	40000
$\sum x = 371$	$\sum y = 0,01069967$	$\sum xy = 0,9282$	$\sum x^2 = 52901$



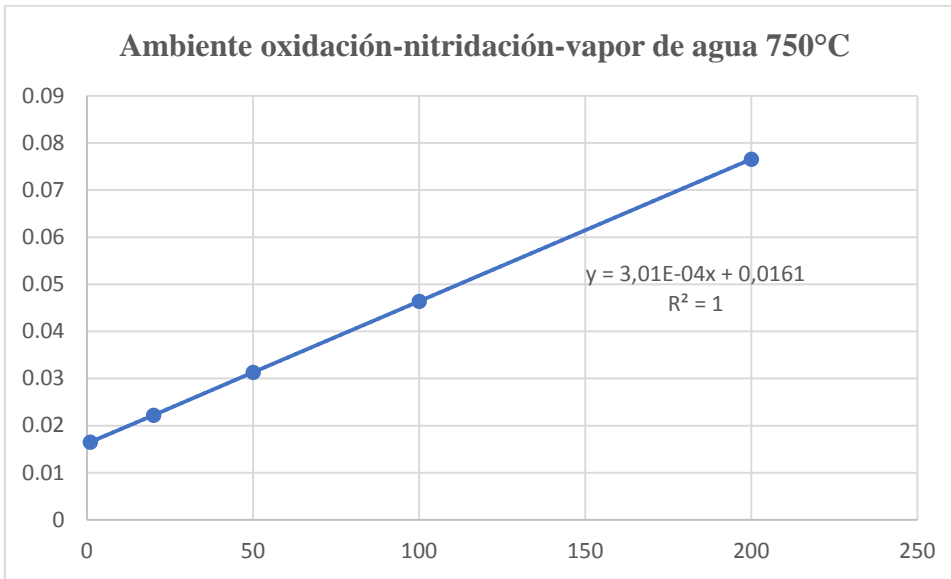
x	y	xy	x ²
1	0,00056667	0,00056667	1
20	0,00483333	0,09666667	400
50	0,00776667	0,38833333	2500
100	0,00796667	0,79666667	10000
200	0,00803333	1,606666	40000
$\sum x = 371$	$\sum y = 0,02916666$	$\sum xy = 2,88889933$	$\sum x^2 = 52901$



x	y	xy	x ²
1	0,00226667	0,00226667	1
20	0,02033333	0,4066666	400
50	0,03503333	1,7516665	2500
100	0,0446	4,46	10000
200	0,0638	12,76	40000
$\sum x = 371$	$\sum y = 0,16603333$	$\sum xy = 19,3805998$	$\sum x^2 = 52901$



x	y	xy	x ²
1	0,00126667	0,00126667	1
20	0,02873333	0,5746666	400
50	0,0381	1,905	2500
100	0,05476667	5,476667	10000
200	0,0701	14,02	40000
$\sum x = 371$	$\sum y = 0,19296667$	$\sum xy = 21,9776003$	$\sum x^2 = 52901$



Apéndice J. Cálculo de la velocidad de corrosión para el ambiente de oxidación-nitridación-vapor de agua.

Velocidad corrosión = $Vel_{corr} = \frac{K \Delta W}{\rho * A t}$, donde:

A = área = 4 cm²

t = tiempo (h)

K = Constante = 3,45x10⁶

ρ = densidad = 7,85 g/cm³

ΔW = ganancia de masa (g)

Temperatura = 450 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	102,5477707	2,589722288
20	12,08598726	1,942291716

50	5,566878981	2,273776169
100	2,746815287	0,675917517
200	1,391536624	0,193063797

Temperatura = 550 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	62,2611465	0,258972229
20	26,5525478	2,96523202
50	17,066879	6,583074056
100	8,75318471	2,747695347
200	4,41321473	0,802815204

Temperatura = 650 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	249,044952	2,848953489
20	111,703803	1,929356053
50	76,9840691	0,005174265
100	49,0031847	0
200	35,0493631	1,254720448

Temperatura = 750 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	139,172341	2,848953489
20	157,8503	3,25011442
50	83,7229299	3,107666745
100	60,1735705	3,602306292
200	38,5103503	2,008329634

Apéndice K. Obtención de la atmosfera de oxidación-carburización-vapor de agua

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Normalización de la mezcla de interés	Fracción molar mezcla oxidación-vapor de agua
O ₂	0,0174	$0,0174/0,2751$	0,0633
H ₂ O	0,1667	$0,1667/0,2751$	0,6058
CO ₂	0,091	$0,091/0,2751$	0,3307
Total	0,2751		1

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Fracciones en peso de los compuestos de interés	Fracción en peso mezcla oxidación-vapor de agua
O ₂	0,0633	$\frac{0,0633 * 32}{(0,0633 * 32 + 0,6058 * 18,01 + 0,3307 * 44)}$	0,0737
H ₂ O	0,6058	$\frac{0,6058 * 18,01}{(0,0633 * 32 + 0,6058 * 18,01 + 0,3307 * 44)}$	0,3968
CO ₂	0,3307	$\frac{0,3307 * 44}{(0,0633 * 32 + 0,6058 * 18,01 + 0,3307 * 44)}$	0,5294
Total	1	3.56	1

Compuestos	Composición (% molar)	Flujo másico compuesto (g/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
O ₂	6,33	0,4001	4,664
H ₂ O	60,58	2,1534	0,0358
CO ₂	33,07	2,8727	26,0215

Flujo volumétrico de O ₂ – H ₂ O (cm ³ /min)	Área de la sección transversal (cm ²)	Velocidad de flujo de O ₂ -H ₂ O (cm/min)
30,7213	28,2743	1,0865

Apéndice L. Calibración humidificador mezcla oxidación-carburización- vapor de agua.

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio(g/h)
79	61,42	62,61	1,19
	61,41	62,60	
	61,43	62,62	
82	61,95	64,27	2,32
	61,96	64,25	
	61,97	64,28	
81	61,84	63,98	2,15
	61,83	63,99	
	61,82	63,96	

Apéndice M. Determinación de la ganancia de masa para el ambiente Oxidación-Carburización-Vapor de agua.

Temperatura: 450 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2913	2,2912	2,2911	2,2912	2,2916	2,2914	2,2916	2,29153	0,00033
20	2,2868	2,287	2,2871	2,28697	2,2883	2,2883	2,2883	2,2883	0,00133
50	1,954	1,954	1,9542	1,95407	1,9564	1,9565	1,9563	1,9564	0,00233
100	2,0039	2,004	2,0041	2,004	2,0066	2,0067	2,0065	2,0066	0,00260
200	2,347	2,3464	2,3458	2,3464	2,3500	2,3501	2,3499	2,3500	0,00360

Temperatura: 450 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio (g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,1205	2,1197	2,1202	2,12013	2,12046	2,12047	2,12045	2,12046	0,00033

20	2,1275	2,1276	2,1276	2,12757	2,12898	2,12896	2,12897	2,12927	0,00140
50	2,1903	2,1904	2,1904	2,19037	2,1929	2,193	2,193	2,1929	0,00260
100	2,2831	2,283	2,2831	2,28307	2,2866	2,2857	2,2862	2,28617	0,00310
200	2,3595	2,3582	2,3591	2,35893	2,3629	2,3629	2,3632	2,3629	0,00407

Temperatura: 550 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2168	2,2161	2,2164	2,21643	2,21823	2,21824	2,217825	2,21823	0,00180
20	2,3152	2,3151	2,3151	2,31513	2,3202	2,32	2,3199	2,32003	0,00490
50	2,358	2,358	2,3579	2,35797	2,3655	2,3655	2,3655	2,3655	0,00753
100	1,932	1,932	1,9321	1,93203	1,9406	1,9411	1,9407	1,9408	0,00877
200	2,0487	2,0476	2,0477	2,048	2,0576	2,0572	2,0572	2,05733	0,00933

Temperatura: 550 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2926	2,2912	2,2917	2,29183	2,2945	2,2935	2,293	2,2937	0,00183
20	1,9374	1,9372	1,9371	1,93723	1,9421	1,942	1,9419	1,942	0,00477
50	2,0362	2,0361	2,0359	2,03607	2,0439	2,0439	2,044	2,0439	0,00787
100	2,2821	2,2822	2,2822	2,28217	2,2921	2,2918	2,2921	2,292	0,00987
200	2,3325	2,3322	2,333	2,33257	2,348	2,347	2,3414	2,3455	0,01290

Temperatura: 650 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,3565	2,3567	2,3566	2,3566	2,3592	2,359	2,359	2,35907	0,00247
20	2,3575	2,3571	2,3571	2,35723	2,3807	2,3807	2,3807	2,3807	0,02347
50	2,37	2,3696	2,3689	2,3695	2,4041	2,4041	2,4041	2,4041	0,03460

100	2,267	2,267	2,267	2,267	2,31244	2,31245	2,31242	2,31243	0,04543
200	2,2101	2,2097	2,2097	2,20983	2,2637	2,2626	2,2624	2,2629	0,05307

Temperatura: 650 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,3565	2,3567	2,3566	2,3566	2,3592	2,359	2,359	2,35907	0,00247
20	2,3575	2,3571	2,3571	2,35723	2,3807	2,3807	2,3807	2,3807	0,02347
50	2,37	2,3696	2,3689	2,3695	2,4041	2,4041	2,4041	2,4041	0,03460
100	2,0844	2,0844	2,0844	2,0844	2,12972	2,12971	2,12975	2,12973	0,04533
200	2,1642	2,1639	2,1637	2,16393	2,2223	2,2228	2,2221	2,2224	0,05847

Temperatura: 750 °C – Cupón 1.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2993	2,2992	2,2994	2,2993	2,3018	2,3021	2,3018	2,3019	0,00260
20	2,3395	2,339	2,3396	2,33937	2,3611	2,36	2,3636	2,36157	0,02220
50	2,1865	2,1858	2,1867	2,18633	2,2197	2,2197	2,2198	2,21973	0,03340
100	2,3747	2,3743	2,3744	2,37447	2,4234	2,4239	2,4237	2,42367	0,04920
200	2,2452	2,2453	2,2456	2,24537	2,3274	2,3275	2,3274	2,32743	0,08207

Temperatura: 750 °C – Cupón 2.

Tiempo (h)	Masa inicial (g/mm ²)			Promedio (g)	Masa final (g/mm ²)			Promedio(g)	Ganancia de masa (g/ mm ²)
1	2,2993	2,2992	2,2994	2,2993	2,3018	2,3021	2,3018	2,3019	0,00260
20	2,3395	2,339	2,3396	2,33937	2,3611	2,36	2,3636	2,36157	0,02220
50	2,1865	2,1858	2,1867	2,18633	2,2197	2,2197	2,2198	2,21973	0,03340
100	2,310	2,3095	2,3096	2,3097	2,3588	2,3586	2,3587	2,3587	0,0490
200	2,306	2,3057	2,30593	2,30588	2,3915	2,3909	2,3907	2,3910	0,08516

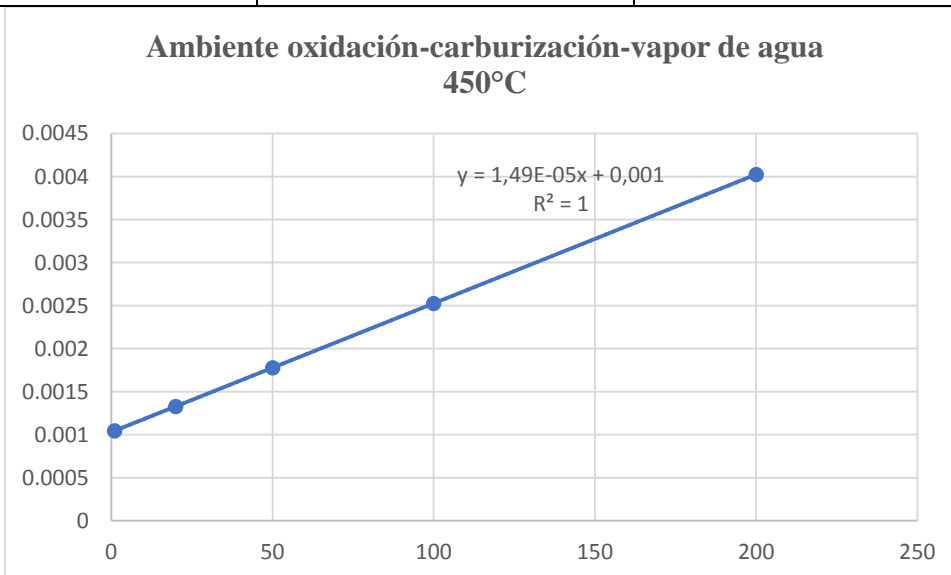
Apéndice N. Ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados para el ambiente de oxidación- carburización-vapor de agua.

$$y = mx + b$$

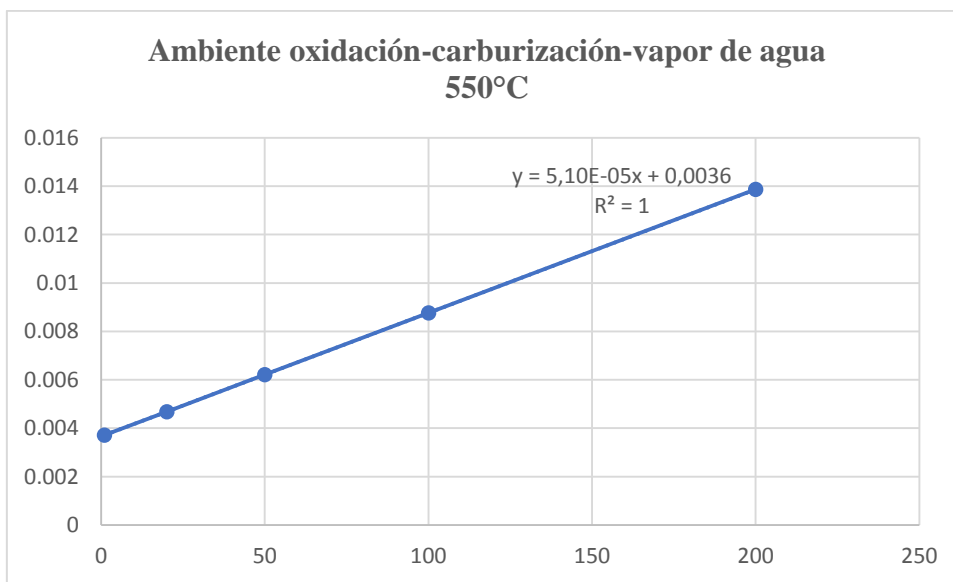
$$m = \frac{N \sum xy - \sum x \sum y}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{N \sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{N \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

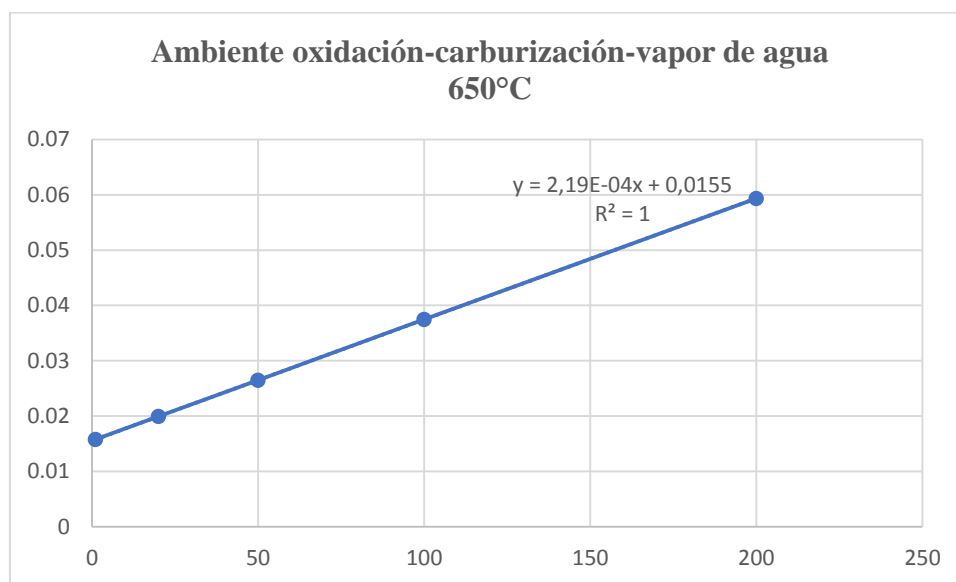
x	y	xy	x ²
1	0,00033333	0,00033333	1
20	0,00133333	0,02666667	400
50	0,00233333	0,11666667	2500
100	0,0031	0,31	10000
200	0,0036	0,72	40000
$\sum x = 371$	$\sum y = 0,0107$	$\sum xy = 1,17366667$	$\sum x^2 = 52901$



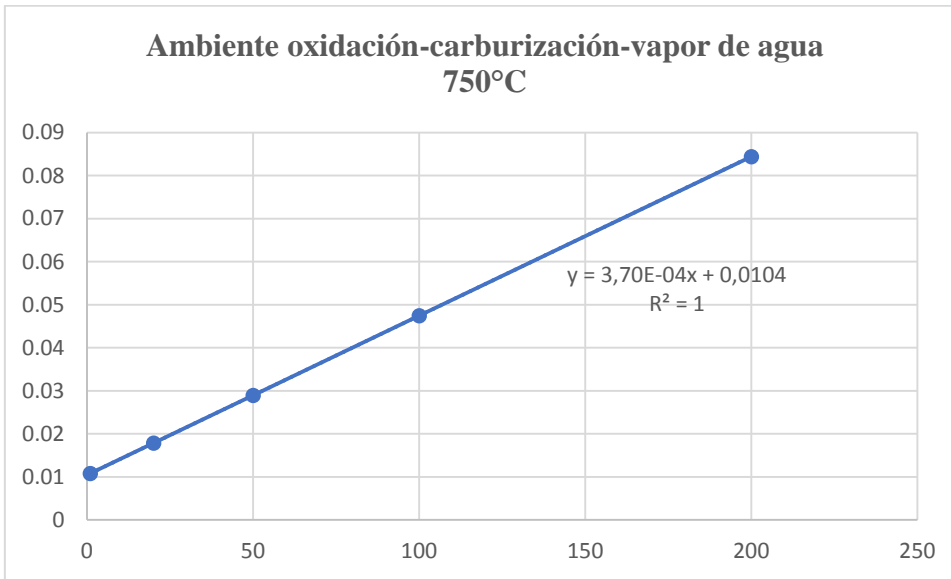
x	y	xy	x ²
1	0,00183333	0,00183333	1
20	0,00476667	0,09533333	400
50	0,00786667	0,39333333	2500
100	0,00986667	0,98666667	10000
200	0,0129	2,58	40000
$\Sigma x = 371$	$\Sigma y = 0,03723333$	$\Sigma xy = 4,05716667$	$\Sigma x^2 = 52901$



x	y	xy	x ²
1	0,00246667	0,00246667	1
20	0,02346667	0,46933333	400
50	0,0346	1,73	2500
100	0,04543	4,543	10000
200	0,05306667	10,6133333	40000
$\Sigma x = 371$	$\Sigma y = 0,15903$	$\Sigma xy = 17,3581333$	$\Sigma x^2 = 5290$



x	y	xy	x ²
1	0,0026	0,0026	0,00046667
20	0,0222	0,444	0,4766666
50	0,0334	1,67	1,905
100	0,0492	4,92	5,773333
200	0,08206667	16,4133333	15,433334
$\Sigma x = 371$	$\Sigma y = 0,18946667$	$\Sigma xy = 23,4499333$	$\Sigma x^2 = 52901$



Apéndice O. Cálculo De La Velocidad De Corrosión para el ambiente de oxidación-carburización-vapor de agua.

Velocidad corrosión = $Vel_{corr} = \frac{K \Delta W}{\rho * A t}$, donde:

A = área = 4 cm²

t = tiempo (h)

K = Contante = 3,45x10⁶

ρ = densidad = 7,85 g/cm³

ΔW = ganancia de masa (g)

Temperatura = 450 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	36,62420382	0,258972229
20	7,324840764	0,258972229

50	5,127388535	0,414355566
100	3,406050955	9,2636E-14
200	1,977707006	0,182575421

Temperatura = 550 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	201,433121	2,589722288
20	26,1863057	0,517944458
50	17,2866242	0,523123902
100	10,8407643	0,852018633
200	7,08678344	1,386796285

Temperatura = 650 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	271,019108	0,258972229
20	128,917197	0,012948611
50	76,0318471	2,91582E-13
100	49,9151274	0,077691669
200	29,1528662	2,098969914

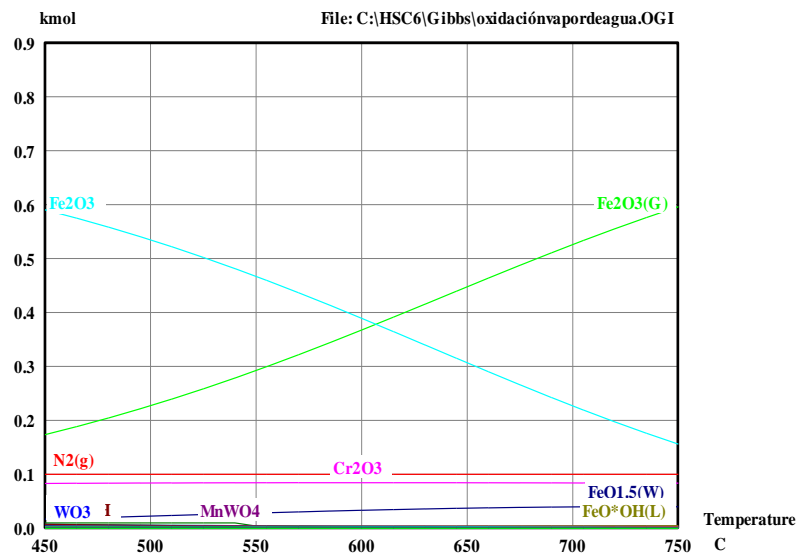
Temperatura = 750 °C

Tiempo (h)	Velocidad de corrosión promedio (mpy)	Desviación estándar.
1	285,66879	2,22275E-11
20	121,958599	8,54189E-13
50	73,3949045	4,92484E-13
100	54,0573248	0,155383337
200	45,0843949	1,201631142

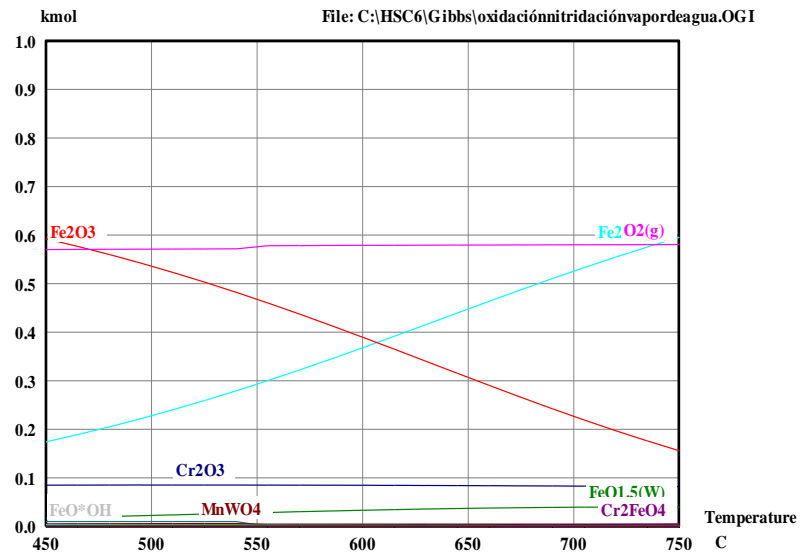
Apéndice P. Simulación de productos de corrosión teóricos por medio del software HSC

Chemistry 6.0

Ambiente oxidación-vapor de agua



Ambiente oxidación-nitridación-vapor de agua



Ambiente oxidación-carburización-vapor de agua

