

**OXIDACIÓN CONTINÚA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS  
TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: ATMÓSFERA OXIDANTE DERIVADA  
DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN TEÓRICOS DE UNA MEZCLA  
MODELO DE GASES DE REFINERÍA.**

**LAURA DANIELA LÓPEZ DELGADO  
YENNY PATRICIA OSTOS RODRÍGUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2018**

**OXIDACIÓN CONTINÚA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS  
TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: ATMÓSFERA OXIDANTE DERIVADA  
DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN TEÓRICOS DE UNA MEZCLA  
MODELO DE GASES DE REFINERÍA.**

**LAURA DANIELA LÓPEZ DELGADO  
YENNY PATRICIA OSTOS RODRÍGUEZ**

**Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico**

**Director:**

**VIATCHESLAV KAFAROV  
Doctor en Ciencias Técnicas**

**Co director:**

**ANÍBAL ALVIZ MEZA  
Magíster en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2018**

## DEDICATORIA

*En memoria de Alicia Galvis Macías, por enseñarme su fortaleza e iluminar mi camino.*

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

*A mis padres Nubia Delgado y Armando López por su amor, apoyo y paciencia incondicionales.*

*A Mauricio Siabato por su amor y su ayuda en los momentos de dificultad.*

*A Yenny Ostos por ser la mejor amiga y compañera de trabajo.*

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

***Laura Daniela López Delgado***

## DEDICATORIA

*A Dios por darme la vida, permitirme culminar con satisfacción mis estudios y estar donde estoy.*

*A mis papas, Martha y Luis quienes siempre me dieron su apoyo incondicional y se esforzaron por darme todo lo que tengo.*

*A mis hermanos, Alejandra, Mónica y JuanFer porque son mi razón de ser.*

*A Ramiro Martínez Rey por siempre creer en mí, dándome fuerza y valentía frente a los obstáculos, por brindarme consejos sabios, ser mi amigo incondicional.*

*A Nixon Zambrano quien sin lugar a duda es el mejor amigo que tengo; acompañándome en los buenos y malos momentos, haciendo mi estancia en Bucaramanga una de las experiencias más enriquecedoras y felices de mi vida, gracias por dejarme ser parte de la familia Multiemergencias en donde adquirí muchos conocimientos para la vida.*

*A Lau por ser la mejor amiga y compañera de grado, siempre escuchándome y siendo un apoyo muy importante en mi vida*

*A Leidy Alejandra Ricaurte, mi mejor amiga y confidente que durante más de 12 años me ha apoyado y seguido en todas mis locuras, nunca dudo de mí y siempre estuvo ahí dándome una voz de aliento y de fuerza.*

*A las niñas: Silvia, Diana, Yuliana y Yul porque además de compañeras son mis amigas compartiendo momentos únicos y divertidos en el transcurso de esta etapa, que a pesar de ser diferentes siempre nos reímos de nuestras locuras. ¡Las quiero!!!*

*A Aníbal porque además de ser el codirector más lindo siempre creyó en mí y nunca dudo en apoyarme en lo que necesitaba.*

*A los arduinos "Chuchis, Nata, Sebas y Bryan" por ser los mejores compañeros.*

*A Linita quien siempre me colaboro en todos los procesos y se convirtió en mi amiga.*

*A todos y cada una de las personas que de una u otra forma intervinieron en este proceso al que llaman vida.*

**Yenny Ostos**

## AGRADECIMIENTOS

Los autores dan sus más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto a:

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de ingeniería química y su planta docente por la orientación brindada en el transcurso de nuestra formación académica.

**Al Ph.D. Ramiro Martínez Rey**, por los consejos y colaboración brindados durante el proyecto.

**Al Ph.D. Viatcheslav Kafarov**, por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos, con su apoyo nos permitió crecer como profesionales y como personas.

**A COLCIENCIAS**, por darnos la valiosa oportunidad de llevar a cabo este proyecto.

**A M.Sc. Aníbal Alviz**, por el tiempo dedicado, haber creído en nosotras y ser nuestro guía.

**A los técnicos de la Planta de Aceros, del laboratorio de Ingeniería Química y de los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatigará**, por la colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas.

**Al Grupo de Investigación CIDES**, por la atención y la colaboración durante el desarrollo del proyecto.

Finalmente, nuestros más sinceros agradecimientos a todas las personas que de una u otra forma nos ofrecieron su ayuda desinteresada durante la ejecución del proyecto.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	17
1. ESTADO DEL ARTE .....	19
2. MARCO TEÓRICO .....	23
2.1. CORROSIÓN.....	23
3. OBJETIVOS.....	28
3.1. OBJETIVO GENERAL .....	28
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	29
4.1. FASE 1.....	29
4.1.1. Revisión Bibliográfica.....	29
4.1.2. Determinación de la atmósfera de estudio.....	29
4.1.3 Determinación de variables de operación .....	29
4.2. FASE 2 DISEÑO EXPERIMENTAL .....	30
4.2.1. Descripción .....	30
4.2.2. Montaje experimental.....	30
4.2.3. Preparación de cupones .....	31
4.2.4. Pruebas experimentales preliminares .....	31
4.3. FASE 3: ESTUDIO CINÉTICO.....	32
4.3.1. Cinética de corrosión .....	32
4.4. FASE 4: CARACTERIZACIÓN DE CUPONES EXPUESTOS A CORROSIÓN POR OXIDACIÓN .....	32
4.4.1. Análisis Metalográfico .....	32
4.4.2. Análisis de dureza y microdureza .....	32
4.4.3. Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). .....	33

4.4.4. Análisis por difracción de rayos x (DRX).....	33
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	34
5.1. DETERMINACIÓN DE LA ATMOSFERA DE ESTUDIO.....	34
5.1.1. Mezcla modelo de refinería.....	34
5.1.2. Determinación de productos de combustión .....	35
5.1.3. Composición de la atmosfera de oxidación.....	35
5.2. DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN.....	36
5.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO .....	37
5.4. ANÁLISIS METALOGRÁFICO.....	39
5.5. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA .....	41
5.6. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM-EDS)..	42
5.6.1. Morfología y espesor de las capas de óxido .....	42
5.6.2. Composición elemental de las capas de óxidos .....	43
5.6.3. Análisis comparativo de los resultados de SEM-EDS.....	44
5.7. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) .....	46
5.7.1. Análisis comparativo. ....	47
5.8. ESTUDIO CINÉTICO .....	48
5.8.1. Comportamiento de la ganancia de masa.....	48
5.8.2. Velocidad de corrosión.....	49
5.8.3. Análisis comparativo .....	50
6. CONCLUSIONES .....	52
7. RECOMENDACIONES .....	53
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54
BIBLIOGRAFÍA .....	58
ANEXOS .....	62

## LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Imagen SEM de la sección transversal del acero P91 sin recubrimiento que se oxidó a 650 ° C en Ar + 80% H <sub>2</sub> O durante 200 h [11].	21
Figura 2. Representación esquemática del proceso de oxidación en una aleación [18].	24
Figura 3. Comportamiento cinético [18].	26
Figura 4. Montaje experimental, donde: 1) Bala de O <sub>2</sub> , 2) Bala de Argón, 3) Válvula de flujo, 4) Flujometro másico, 5) Regulador de flujo, 6) Humidificador, 7) Indicador de presión, 8) Cable de calefacción, 9) Horno eléctrico tubular horizontal, 10) Válvula de ali	30
Figura 5. Diagrama isotérmicos de estabilidad de fase 650 y 750°C para los sistemas: a) Fe-O-H <sub>2</sub> O; b) Cr-O- H <sub>2</sub> O	38
Figura 6. Micrografías del acero P91: a y b) Antes de la exposición a la atmosfera O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O; c y d) Posterior a la exposición de la atmosfera O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O durante 100 h a 650°C; e y f) Posterior a la exposición de la atmosfera O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O durante 100 h a 750°C.	40
Figura 7. Imágenes de SEM tomadas a los cupones de acero P91, expuestos a la atmósfera de O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O durante 100h: a) 650°C (2000x), b) 750°C (2000x).	42
Figura 8. Perfil elemental de las capas de óxido formadas a 650°C: a) Capa externa; b) Capa intermedia; c) Capa interna.	44
Figura 9. Imágen de SEM tomadas a los cupones de acero P91, después de 100h de exposición a la atmósfera de 79.66 % N <sub>2</sub> - 1.92 % O <sub>2</sub> - 18.40 % H <sub>2</sub> O a 450° [25].	45

Figura 10. Difracción de rayos-x de las fases cristalinas presentes en la superficie metálica del acero P91, luego de 100h de exposición a 650°C y 750°C en una atmósfera de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. ....47

Figura 11. Cinética de crecimiento de las capas en el proceso de oxidación simultánea bajo el efecto del vapor de agua a temperaturas de 650°C y 750°C. ...49

Figura 12. Cuadrado de la ganancia de masa a 650°C y 750°C. ....50

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición de cuatro mezclas de la refinería de Barrancabermeja [2].	34
Tabla 2. Composición molar de los gases de combustión .....	35
Tabla 3. Composición molar de la atmosfera de oxidación.....	35
Tabla 4. Composición del acero P91 .....	37
Tabla 5. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650°C.....	38
Tabla 6. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 750°C.....	39
Tabla 7. Resultados de los análisis de dureza y microdureza. ....	41
Tabla 8. Fases cristalinas identificadas .....	46
Tabla 9. Constantes cinéticas para la temperatura de 650°C y 750°C. ....	50
Tabla 10. Constantes cinéticas para la temperatura de 450°C y 650°C .....	51

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A. Ganancia de masa de los cupones de acero P91.....	62
ANEXO B. Resultados de Dureza y microdureza del acero P91. ....	64
ANEXO C. Gases de Combustión. ....	65
ANEXO D. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja .....	67

## RESUMEN

**TÍTULO:** OXIDACIÓN CONTINÚA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: ATMÓSFERA OXIDANTE DERIVADA DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN TEÓRICOS DE UNA MEZCLA MODELO DE GASES DE REFINERÍA\*

**AUTORES:** López Delgado Laura Daniela\*\*  
Ostos Rodríguez Yenny Patricia

**PALABRAS CLAVES:** Acero ferrítico ASTM A 335 P91, Corrosión a alta temperatura.

**DESCRIPCIÓN:** Actualmente, el proceso de combustión y demás procesos petroquímicos llevados a cabo en las refinerías, utilizan como fuente principal de energía una mezcla de gases recuperados de diferentes procesos que está compuesto de altos contenidos de hidrógeno, etileno, propileno y propano; los cuales, junto con las altas temperaturas, generan un ambiente propicio para favorecer los diferentes fenómenos corrosivos. En esta investigación, se evaluó el fenómeno de oxidación sobre el acero ferrítico ASTM A335 P91 (P91, de composición 9Cr -1 Mo) en un ambiente O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O, el cual se obtuvo mediante la elección de una mezcla modelo de refinería y las relaciones molares de sus productos teóricos de combustión. Con base a la composición del acero y la atmosfera de estudio, se llevó a cabo la simulación de los productos teóricos de corrosión, utilizando el software Aspen HYSYS 8.6 para un exceso de aire del 10%. Para el desarrollo experimental se eligieron 2 temperaturas de análisis 650 y 750 °C y 5 tiempos de exposición (1, 10, 20, 50 y 100 h).

Con respecto a la caracterización de cupones, se analizó la microestructura de la matriz ferrítica, junto con la variación en la dureza y microdureza, en donde a 750 °C fue posible apreciar un aumento en los procesos difusivos, obteniéndose una matriz principalmente de ferrita y una menor dureza y microdureza. De los análisis DRX y SEM-EDS, se concluyó que después de la 100 h de exposición, en ambas temperaturas, se dio la formación de una capa de óxido dúplex compuesta por hematita, magnetita y espinela de Fe-Cr. Comprobándose, por medio del estudio cinético que esta capa era de carácter protector, puesto que presentó un comportamiento parabólico. Finalmente, los resultados de los análisis anteriormente mencionados fueron congruentes con los obtenidos en la simulación.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov, Doctor en Ciencias Técnicas. Co Director: Aníbal Alviz Meza, Magíster en Ingeniería Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** CONTINUOUS OXIDATION OF STEEL ASTM A335 P91 AT HIGH TEMPERATURES. CASE OF STUDY: OXIDIZING ATMOSPHERE DERIVED FROM THEORETICAL COMBUSTION OF PRODUCTOS OF A REFINERY GAS MIX MODEL\*

**AUTHORS:** López Delgado Laura Daniela\*\*  
Ostos Rodríguez Yenny Patricia

**KEY WORDS:** Ferritic steel ASTM A 335 P91, Corrosion at high temperature.

**DESCRIPTION:** Currently, the combustion process and other petrochemical processes carried out in the refineries use, as a main source of energy a mixture of gases recovered from different processes. Such gases are composed of high contents of hydrogen, ethylene, propylene and propane which, along with the high temperatures, generate an environment conducive to entrance the different corrosive phenomena. In this investigation, the oxidation phenomenon on Ferritic steel ASTM A335 P91 (P91, of composition 9Cr -1 Mo) in an O<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O environment was molar evaluated. It was obtained by choosing a refinery model mixture and the relationships of their theoretical combustion products. Based on the composition of the steel and the study atmosphere, the simulation of theoretical corrosion products was performed, using Aspen HYSYS 8.6 software for an excess of air of 10%. For the experimental development, 2 temperatures of 650 and 750 ° C analysis and 5 exposure times (1, 10, 20, 50 and 100 h) were chosen.

With regard to the characterization of coupons, the microstructure of the metallic matrix was analyzed, along with the variation in hardness and microhardness.

At 750 ° C, it was possible to observe an increase in the diffusive processes, obtaining a matrix mainly of ferrite and a lower hardness and microhardness. From the DRX and SEM-EDS analyzes, it was concluded that after 100 hours of exposure, at both temperatures, the formation of a duplex oxide layer consisting of hematite, magnetite and Fe-Cr spinel was obtained. By means of the kinetic study, it was proved that layer was protective. Since it presents a semi-parabolic behavior. Finally, the results of the mentioned analyses were congruent with those obtained in the simulation.

---

\* Degree project

\*\* Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Chemical Engineering. Director: Viatcheslav Kafarov, Doctor of Technical Sciences. Co Director: Aníbal Alviz Meza, Master in Chemical Engineering.

## INTRODUCCIÓN

Colombia cuenta con diversas infraestructuras a lo largo de su territorio, como lo es el caso de Ecopetrol S.A. en donde se integra el proceso de refinación, para garantizar la demanda y el consumo nacional de combustibles y petroquímicos [1].

Actualmente, el proceso de combustión y demás procesos petroquímicos llevados a cabo en las refinerías, utilizan como fuente principal de energía gas natural (GN) o un sustituto de este, llamado gas de refinería (GR); el cual comprende una mezcla de gases recuperados de diferentes procesos que está compuesto de altos contenidos de hidrógeno, etileno, propileno y propano [2].

Sin embargo, se ha establecido que el GR causa deterioro en las aleaciones implementadas en la metalurgia de hornos, tuberías, motores de combustión, entre otros equipos de la refinería [2]. Lo anterior, se debe a que estas mezclas de gases son altamente variables en su composición química, lo que, junto con las altas temperaturas de los equipos, generan un ambiente potencial para favorecer diversos fenómenos corrosivos [2]. Entre los efectos corrosivos más comunes se encuentran las picaduras y fracturas en el material, las cuales afectan su vida útil. Lo anterior, genera que el costo global de la corrosión sea de US\$2,5 billones, cifra equivalente a aproximadamente 3,4% del producto interno bruto mundial (PIB) [3,4].

Por el contrario, la oxidación a altas temperaturas es el único fenómeno que favorece el crecimiento de una capa de óxido que protege al material contra los diferentes ataques por corrosión. De acuerdo al grado de protección que pueda suministrar esta capa, la vida útil de las aleaciones implementadas en los equipos de refinería se verá significativamente afectada [4].

Para el desarrollo de esta investigación, se seleccionó el acero ferrítico ASTM A335 P91 (P91, de composición 9Cr-1Mo) el cual pertenece al grupo de materiales de alta resistencia al creep. Debido al alto contenido de cromo (Cr) presenta mejores propiedades mecánicas (elasticidad, dureza, etc.) y mayor resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas (550°C-650°C) en comparación con otros aceros de su clase [4,5,6,7]. Con la finalidad de mitigar los impactos que presenta la corrosión y disminuir las pérdidas económicas actuales [8].

La siguiente propuesta de trabajo nace de un macroproyecto de COLCIENCIAS, el cual abarca los siguientes campos: ambiental (emisiones de gases), eficiencia energética (intercambiabilidad de gases), análisis termo-económico (evaluación económica) y seguridad de equipos (corrosión). Este último, es en el cual se centra esta investigación, más específicamente en el estudio de la oxidación sobre el acero ferrítico P91 en condiciones típicas de los hornos de una refinería.

## 1. ESTADO DEL ARTE

Los aceros inoxidable ferríticos son ampliamente utilizados en la industria debido a que presentan buena resistencia a la corrosión [9]. El acero ferrítico ASTM A335 P91 (P91, de composición 9Cr -1 Mo), pertenece al grupo de los aceros ferríticos de baja aleación o comúnmente conocidos como materiales de alta resistencia al creep.

Sus buenas propiedades mecánicas se deben principalmente a dos efectos: una alta solución sólida en la matriz ferrítica de cromo (Cr) y molibdeno (Mo), y una fina precipitación de carburos en toda la matriz de la aleación. Estos elementos le otorgan al acero P91 menores coeficientes de expansión térmica, mejores propiedades mecánicas y una alta resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas (550°C-650°C), en comparación con otros aceros de este mismo grupo [4, 6,7].

El acero P91 es comúnmente utilizado en plantas de refinación, plantas generadoras de energía, industria química y centrales térmicas modernas, en equipos como intercambiadores de calor, calderas, tuberías de calentamiento, supercalentadores y en general en equipos en contacto con crudos y sus derivados [7].

Varios investigadores han confirmado la presencia de una ganancia de peso significativa, cuando el acero P91 es sometido a condiciones reales de un horno de refinería, en donde se evidencia la formación de una capa de óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), la cual proporciona una defensa contra otros tipos de corrosión. Sin embargo, en caso de que falle puede acelerar la formación de grietas por fatiga en el material y por lo tanto, disminuir la vida útil de los equipos [4,5,6].

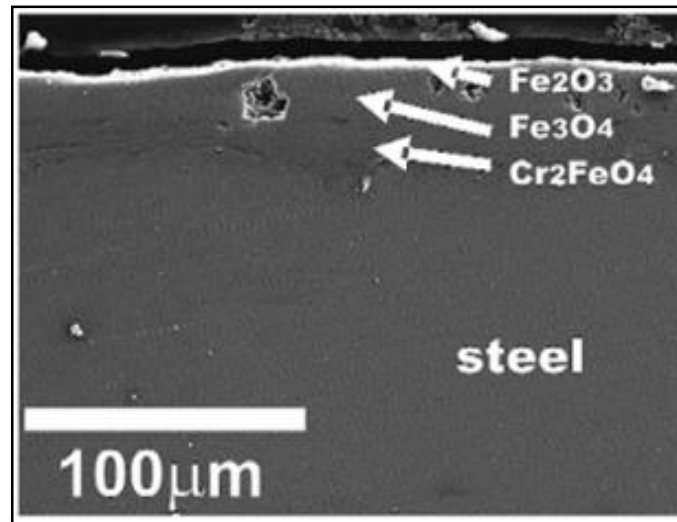
Algunas de las fallas prematuras que se presentan en el acero P91, se ocasionan por operaciones fuera de la temperatura de diseño y la reducción de la resistencia a la fluencia como resultado de una mala fabricación, como lo confirman Fabricius y Jackson [10].

El fenómeno de oxidación en ambientes de vapor de agua, aire y oxígeno puro sobre los aceros ferríticos, ha sido objeto de estudio a lo largo del tiempo, con el fin de mitigar impactos y optimizar los diferentes procesos llevados a cabo especialmente dentro de las refinerías [6, 11, 12,13].

En todas las investigaciones, el resultado es el mismo, la capa de óxido formada está compuesta de una estructura dúplex en donde predominan los óxidos de hierro (Fe) y cromo (Cr) tales como:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Como consecuencia del efecto del vapor de agua sobre la capa de óxido, se presenta la formación de óxidos volátiles ( $\text{CrO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CrOOH}(\text{g})$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{g})$ ,  $\text{FeOOH}(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$ ) ocasionando la pérdida de cromo (Cr) durante la oxidación y vacancias en la estructura dúplex de la capa formada, facilitando el daño por diferentes formas de corrosión [5].

**Figura 1. Imagen SEM de la sección transversal del acero P91 sin recubrimiento que se oxidó a 650 ° C en Ar + 80% H<sub>2</sub>O durante 200 h**



Fuente: Perez, F.J. y Castañeda, S.I. Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and slurry coated by Al in contact with Ar+80%H<sub>2</sub>O at 650°C by TG-Mass spectrometry. En: España. Noviembre 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.029

En la figura 1 se muestra una imagen SEM de la sección transversal del acero P91 sin recubrimiento que se oxidó a 650 ° C en Ar + 80% H<sub>2</sub>O durante 200 h según estudios realizados por Pérez y Castañeda [11]. Allí es posible observar una escala de óxido exterior, la cual es una mezcla de óxidos de hierro con porcentajes atómicos hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), y una capa de oxidación interna formada entre los óxidos de hierro y el sustrato, un tipo de mezclado espinela de hierro y cromo (Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>).

Zurek, J. y colaboradores, demuestran la dependencia anómala de la temperatura que presentan algunos aceros ferríticos con el comportamiento de oxidación (550-650°C), especialmente aquellos con contenidos intermedios de cromo (Cr, 10-12%). En donde, las tasas de oxidación no aumentan constantemente con aumento de la temperatura, es decir, a temperaturas más altas se forma una capa de óxido fina y protectora, mientras que, a menor temperatura se desarrollan los

óxidos de manera acelerada y la capa es menos protectora. Este comportamiento no se ve reflejado en aceros cuyo contenido de cromo (Cr) es inferior o superior al mencionado [14].

Teniendo en cuenta las anteriores investigaciones presentadas alrededor del fenómeno de oxidación sobre el acero P91, es posible evidenciar que existen muchos trabajos que tratan de evaluar sus efectos. No obstante, surge la curiosidad investigativa de estudiar cómo se presenta el fenómeno de oxidación del acero P91 en condiciones típicas de un horno de la refinería colombiana.

## 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. CORROSIÓN

La corrosión consiste en el ataque destructivo de un material hasta su degradación como consecuencia del ambiente en el que se encuentra inmerso [15].

Existen dos tipos de corrosión, cuando el ataque se produce por reacción química (sin corriente eléctrica), se le conoce como corrosión seca y cuando es de origen electroquímico (con corriente eléctrica) se le llama corrosión húmeda [16].

#### **CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA**

En la corrosión a alta temperatura se dificulta la presencia de un electrolito líquido sobre la superficie, por lo que la corrosión generada en un ambiente de combustión, es más bien debida a la reacción química entre el metal y los gases circundantes, generalmente con el oxígeno [15,17].

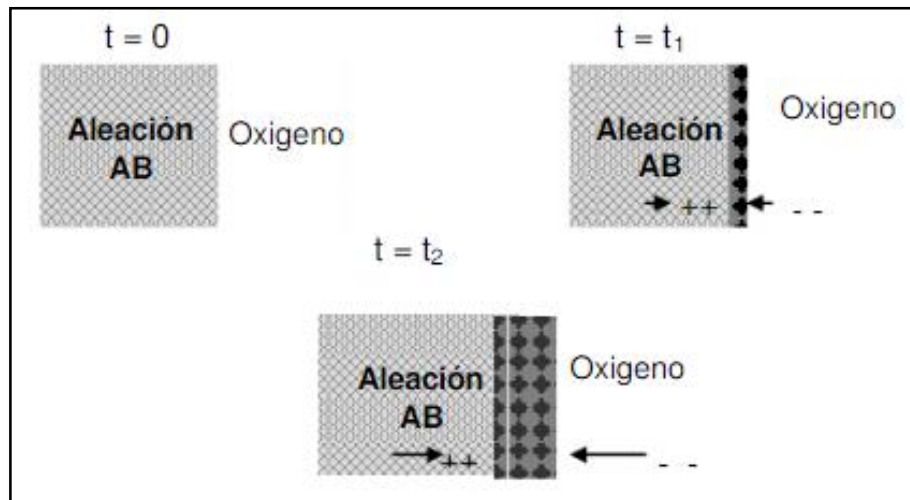
Dependiendo del ambiente químico al cual se exponga el material, se pueden presentar diferentes fenómenos como: oxidación, sulfidación, carburación, nitridación, efectos por hidrogeno, efectos por vapor de agua, entre otros [17].

#### **Oxidación.**

La reacción de oxidación es considerada la más importante, puesto que, constituye el principal mecanismo de defensa o protección de las aleaciones, en los procesos corrosivos generados a altas temperaturas [8].

Cuando la superficie metálica es expuesta a altas temperaturas en un medio oxidante, forma una película de óxido (cromo, hierro, cloruro, etc.) sobre el metal, que funciona como capa protectora. En la figura 2 se evidencia una representación esquemática del proceso de oxidación en una aleación, en donde inicialmente ( $t=0$ ) ocurre la primera interacción entre el material y el gas oxidante (oxígeno), luego de transcurrido un tiempo ( $t=t_1$ ) empieza el movimiento iónico a través de la superficie, el cual permite que se lleve a cabo la oxidación. Este punto es esencial, puesto que, si se lleva a cabo las reacciones necesarias, se formarán capas protectoras, de lo contrario continuará el proceso de oxidación ( $t=t_2$ ) afectando el material.

**Figura 2. Representación esquemática del proceso de oxidación en una aleación**



Fuente: Bolívar Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007

Uno de los elementos aleantes más importantes para mejorar la resistencia a la oxidación es el Cromo (Cr), con mínimo 18% de este elemento es posible desarrollar una capa protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para aleaciones de Fe-Cr [17].

Existen varios factores que están directamente relacionados con el grado de protección de la película, los más relevantes son [18]:

- Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas).
- Buena adherencia de la capa de óxido al metal.
- Punto de fusión y ductilidad del óxido elevadas [17,18].

### **TERMODINÁMICA DE CORROSIÓN**

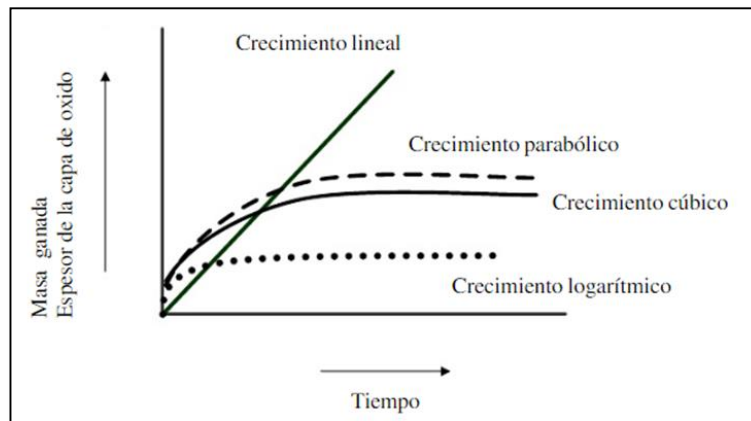
Generalmente los metales se encuentran en la naturaleza como óxidos, razón por la cual la energía libre de formación es negativa, lo que permite que los metales puedan reaccionar con el oxígeno y se oxiden fácilmente cuando están expuestos al aire. Termodinámicamente hablando, la reacción de oxidación será posible en la medida en que la energía libre de formación disminuya, si por el contrario aumenta, el metal no se oxidará [1]. Para realizar estudios de corrosión, es indispensable determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los diferentes óxidos, al igual que los que mayor tendencia a formarse. Para lo anterior, se utilizan los diagramas de Ellingham/Richarson o en otros casos un software comercial [19].

### **CINÉTICA DE CORROSIÓN**

La cinética, es un aspecto clave para el estudio de la corrosión, pues permite conocer la velocidad de oxidación como función de la temperatura, la composición de la aleación y el tiempo de exposición [17,18].

La cinética de corrosión a alta temperatura se basa en la relación del aumento de espesor de la película de óxido en función del tiempo, como se observa en la figura 3 [18]. De lo anterior, se pueden observar tres tipos de comportamiento cinético principalmente: lineal, parabólico y logarítmico.

**Figura 3. Comportamiento cinético [18].**



Fuente: Bolívar Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007

### **Ley lineal:**

La cinética de oxidación lineal se considera indeseable porque está relacionada con materiales que forman una capa de óxido no protectora o porosa, lo cual ocasiona poca adherencia y fácil ruptura. Además, ocurre una rápida reacción exotérmica en la superficie del material influyendo en la obtención de productos de oxidación con bajo punto de fusión [18].

$$x = k_L * t \quad (1)$$

Donde  $x$  es el espesor,  $k_L$  la constante de oxidación lineal y  $t$  el tiempo.

**Ley parabólica:**

Se presenta una capa de óxido continua, uniforme y con fase simple, dado que la difusión de cationes del metal o aniones del oxígeno se lleva a cabo constantemente. A medida que aumenta el espesor de la capa de óxido, los aniones tienen que recorrer una mayor distancia para la difusión, por lo que la velocidad de oxidación se ve afectada y disminuye con el tiempo [18].

$$x^2 = k_p * t \quad (2)$$

Donde  $x$  es el espesor,  $k_p$  la constante de oxidación parabólica y  $t$  el tiempo.

**Ley logarítmica:**

Se aplica a metales que han sido expuestos a temperaturas menores a los 500°C, en donde la capa de óxido formada es muy delgada. A temperaturas elevadas, la capa será plástica, lo cual genera una desviación de la ley parabólica [18].

$$x = k_L * \log(at + 1) \quad (3)$$

Donde  $x$  es el espesor,  $k_L$  la constante de oxidación logarítmica,  $a$  constante determinada experimentalmente y  $t$  el tiempo.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar la oxidación continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas, tomando como caso de estudio un ambiente oxidante derivado de los productos teóricos de combustión de una mezcla de gases de la refinería.

#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Estudiar la corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera oxidante de refinería a altas temperaturas.
- Establecer la cinética de corrosión de la atmósfera oxidante de refinería sobre el acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas.
- Determinar los compuestos corrosivos que se forman en las condiciones de estudio seleccionadas sobre el acero ASTM A335 P91.

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta la metodología que se llevó a cabo para el desarrollo del trabajo de investigación, el cual se dividió en cuatro fases.

### 4.1. FASE 1

**4.1.1. Revisión Bibliográfica.** Se consultó fuentes bibliográficas como: tesis de grado, revistas, recursos electrónicos, artículos científicos, referente al fenómeno de oxidación a altas temperaturas.

**4.1.2. Determinación de la atmósfera de estudio.** Se eligió una mezcla modelo, basado en la investigación realizada por Cala O., y colaboradores, en donde se reportaron mezclas modelos de la refinería de Barrancabermeja [2].

Con base a la mezcla modelo de gases seleccionada, se encontraron los productos teóricos de combustión, a través del software Aspen HYSYS 8.6, para un exceso de aire del 10%. Luego se obtuvo la composición molar de la atmósfera a estudiar O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, partiendo de la composición molar de los productos teóricos de combustión y su relación molar.

**4.1.3 Determinación de variables de operación.** Las variables claves para el desarrollo experimental fueron: temperatura, velocidad del flujo másico, presión y tiempo de exposición.

Se eligieron temperaturas y tiempos de exposición de acuerdo a los reportes en investigaciones previas desarrolladas por Serna sobre el acero P91 siendo temperaturas de 650 y 750 °C y 5 tiempos de exposición (1, 10, 20,50 y 100 h), la

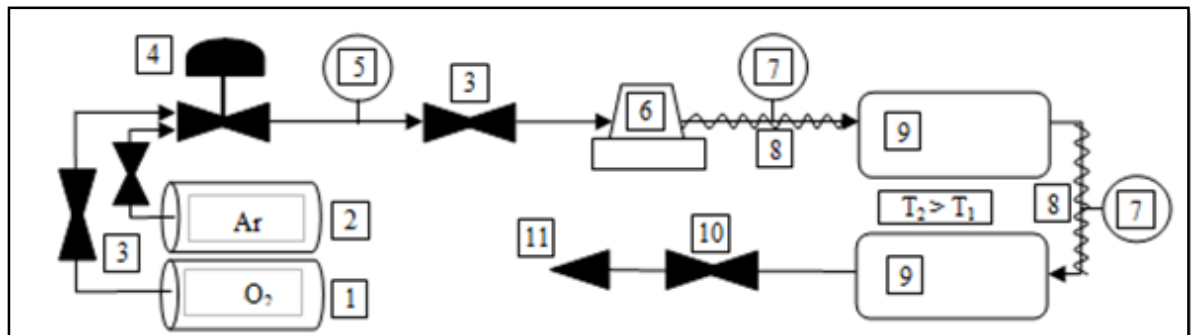
velocidad del flujo másico fue supuesta y a partir de la misma y de las propiedades físicas de cada compuesto en la mezcla, se determinaron los flujos másicos de los compuestos de interés. La presión del sistema fue de 1 atm [19].

## 4.2. FASE 2 DISEÑO EXPERIMENTAL

**4.2.1. Descripción.** Después de haber seleccionado la atmósfera de estudio y tener claras las variables de operación se implementó un diseño estándar, producto de 5 tiempos y 2 temperaturas entre las variables independientes, para un total de 10 experimentos bajo el desarrollo de la norma JIS 2281-1993; cabe resaltar que se emplearon duplas de cupones para cada tiempo de exposición [22].

### 4.2.2. Montaje experimental

**Figura 4. Montaje experimental, donde: 1) Bala de O<sub>2</sub>, 2) Bala de Argón, 3) Válvula de flujo, 4) Flujo métrico másico, 5) Regulador de flujo, 6) Humidificador, 7) Indicador de presión, 8) Cable de calefacción, 9) Horno eléctrico tubular horizontal, 10) Válvula de ali**



Cómo se observa en la figura 4 se inicia el montaje con una entrada de oxígeno y argón que fueron controlados por una válvula con un regulador de presión y flujo. El argón solo se usó entre corridas para dejar inerte la atmosfera del horno.

Las líneas del sistema conducían el gas seco ( $O_2$ ) hasta el regulador de presión y el flujómetro digital, dónde se ajustaba el flujo volumétrico de  $O_2$ , se contó con un burbujeador, en donde se humidificaba con vapor de agua, dicho flujo de agua se calibro previamente, seleccionando la temperatura apropiada para el flujo másico supuesto.

Los gases se transportaban mediante líneas cubiertas por cordones de calentamiento que evitaron la condensación del vapor de agua hasta los hornos eléctricos horizontales de reactor tubular, calibrados con una temperatura de 650 y 750°C, dónde entraban en contacto con los cupones de acero P91.

Por último, la corriente de gas seco ( $O_2$ ) se pasó por una válvula de alivio para luego ser liberados a la atmósfera.

**4.2.3. Preparación de cupones.** Se realizó la preparación por medio de la técnica de corte de hilo de 20 cupones de acero P91 (con dimensiones: 15 mm de alto x 10 mm de largo x 2mm de ancho) y se acondiciono la superficie del acero de acuerdo a la norma ASTM G1-03, con el propósito de garantizar uniformidad sin cambiar la composición original del acero [23].

**4.2.4. Pruebas experimentales preliminares.** Se realizó pruebas experimentales para la verificación y calibración del montaje, con el objetivo de minimizar posibles fugas en redes y equipos.

### **4.3. FASE 3: ESTUDIO CINÉTICO**

**4.3.1. Cinética de corrosión.** En base a los datos registrados de masa antes y después de la experimentación se halló la ganancia de masa y se realizó las respectivas graficas de masa por unidad de área con en función de los tiempos de exposición. Teniendo en cuenta las leyes matemáticas que describen el comportamiento de corrosión a altas temperaturas se hizo el respectivo estudio cinético. Los datos de ganancia de masa se muestran en el anexo A.

La masa registrada para cada cupón, antes y después de la experimentación, se realizó hallando el promedio de tres datos tomados por la balanza gravimétrica.

### **4.4. FASE 4: CARACTERIZACIÓN DE CUPONES EXPUESTOS A CORROSIÓN POR OXIDACIÓN**

**4.4.1. Análisis Metalográfico.** Con el objetivo examinar los cambios microestructurales del acero P91, se realizó un análisis metalográfico antes y después de la experimentación, para ello se preparó la superficie metálica siguiendo la norma ASTM E3-11 y se realizó el ataque químico con solución vilella de acuerdo a la norma ASTM E-407. Por último, se efectuó la toma de las micrografías a diferentes aumentos mediante el microscopio óptico Olympus BX41 [20,21].

**4.4.2. Análisis de dureza y microdureza.** Estas pruebas se realizaron antes y después de la experimentación, con el fin de evaluar el efecto simultáneo de la temperatura y la atmósfera de estudio sobre la dureza y microdureza del acero P91. La prueba de dureza fue realizada con el durómetro Rockwell-A (HRA),

aplicando una carga de 60 kgf y la prueba de microdureza fue realizada con el durómetro Vickers (HV) aplicando una carga de 50 gf.

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

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

## 5. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. DETERMINACIÓN DE LA ATMOSFERA DE ESTUDIO

**5.1.1. Mezcla modelo de refinería.** La composición química de la mezcla modelo, se determinó en base al estudio realizado por Cala a las redes de combustibles de gas de la refinería de Barrancabermeja.

A Continuación, se muestran los datos obtenidos por Cala y colaboradores.

**Tabla 1. Composición de cuatro mezclas de la refinería de Barrancabermeja**

Tipo de gas	GN	C1	C2	C3	C4
CH <sub>4</sub>	97	55	70	25	35
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	10	0	8	3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	0	16	25	35
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	4	5	10	12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,5	5	3	10	7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,5	2	0	5	8
H <sub>2</sub> S	0	4	1	2	0
H <sub>2</sub>	0	20	5	15	0
PCI	913	955	1200	1530	1800

Fuente: Cala, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. p. 101-112

De las cuatro mezclas modelos anteriores, se seleccionó la mezcla C1, ya que se tuvo en cuenta como criterio de selección el poder calorífico inferior (PCI) más similar al del gas natural (GC) de la refinería de Barrancabermeja.

**5.1.2. Determinación de productos de combustión.** Con ayuda del software Aspen HYSYS 8.6 se realizó la simulación de un convertidor de combustión adiabático, que permitió determinar los productos de combustión presentes en la mezcla C1 para un exceso de aire del 10% tal como existe en condiciones reales [24].

Se presenta la composición molar de los gases de combustión.

**Tabla 2. Composición molar de los gases de combustión**

Tipo de gas	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	N <sub>2</sub>
Composición (% molar)	1.74	9.10	16.67	0.34	72.15

**5.1.3. Composición de la atmosfera de oxidación.** La composición molar de la atmosfera O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, se determinó teniendo en cuenta las proporciones de los compuestos en la mezcla de gases de combustión de la tabla 2 (Anexo C).

**Tabla 3. Composición molar de la atmosfera de oxidación.**

Tipo de gas	Composición (% molar)
O <sub>2</sub>	9.47
H <sub>2</sub> O	90.53

Debido a que el vapor de agua fue obtenido mediante la humidificación del gas seco (O<sub>2</sub>), se calculó el flujo de agua para evaporar y el flujo de gas seco a humidificar.

Se tuvo en cuenta las densidades, composición molar de los compuestos, temperatura y el flujo másico supuesto.

A partir de estos parámetros se determinó que el flujo másico de vapor de agua en el humidificador es de 2,15 g/h y el flujo volumétrico de 5.0 cm<sup>3</sup> / min para el gas de O<sub>2</sub> con una composición molar de 0,094O<sub>2</sub>-0,905H<sub>2</sub>O (Anexo C). La temperatura para obtener el flujo másico de agua es de 25°C [25].

## 5.2. DETERMINACIÓN DE VARIABLES DE OPERACIÓN

Las variables de operación bajo las cuales se desarrollaron las pruebas experimentales fueron: Temperatura, tiempo de exposición, presión y velocidad de flujo.

- ✓ Temperatura: Para el presente trabajo de investigación se eligió la temperatura de 650° y 750°C ya que son las temperaturas límites, alcanzados por de los hornos de refinería de Barrancabermeja (Anexo D) [25].
- ✓ Tiempo de exposición: Se implementaron 5 tiempos de exposición distribuidos así: 1h, 10h, 20h, 50h, 100h, con el objetivo de comparar con otros trabajos de oxidación realizados con tiempos de exposición similares.
- ✓ Presión: Los experimentos se desarrollaron a presión atmosférica, tal como ocurre en condiciones reales [24].
- ✓ Flujo másico: Con base al flujo másico supuesto para los gases de combustión, se determinó que el flujo másico de la atmósfera de estudio "O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O" es de 20 g/h y corresponde a un flujo volumétrico de 5.01 cm<sup>3</sup> / min con respecto al O<sub>2</sub> (Anexo C).

### 5.3. ESTUDIO TERMODINÁMICO

Con base en la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.9, se determinaron los productos principales de corrosión teórica para el acero P91 a 650°C y 750°C, en un ambiente de oxidación bajo el efecto de vapor de agua a 1 atm de presión. En la tabla 4 se presenta la composición química del acero.

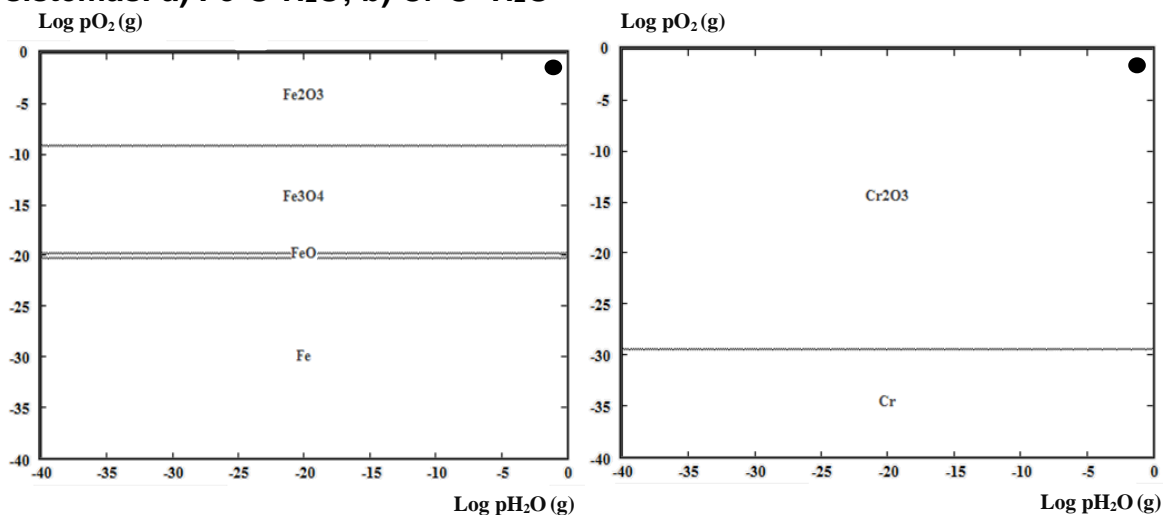
**Tabla 4. Composición del acero P91**

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

Fuente: TENARIS

En la Fig. 5, Se observan los diagramas de estabilidad de fase a 650 y 750°C, donde se evidencia que debido a la alta presión parcial del oxígeno (calculada a través de la composición molar de la mezcla) solo es factible termodinámicamente la formación de hematita  $Fe_2O_3$ , y óxido de cromo  $Cr_2O_3$  sobre el acero P91 en una atmósfera de  $O_2-H_2O$ .

**Figura 5. Diagrama isotérmicos de estabilidad de fase 650 y 750°C para los sistemas: a) Fe-O-H<sub>2</sub>O; b) Cr-O- H<sub>2</sub>O**



Los principales productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650 y 750°C, fueron: Óxido de hierro (III) (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de cromo (III) (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>), magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), espinela de manganeso (Fe<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>), Óxido de cromo (IV) (CrO<sub>2</sub>), Carbonato de manganeso (MnCO<sub>3</sub>) y dióxido de manganeso (MnO<sub>2</sub>) cuya composición se observa en la tabla 5 y 6.

**Tabla 5. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650°C**

Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.42E+01	Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	1.44E-01	Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	1.01E-01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.01E+00	Fe <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	2.49E-01	CrO <sub>2</sub>	1.21E-01
MoO <sub>3</sub>	5.17E-01	MoO <sub>2.889</sub>	2.15E-01	MnCO <sub>3</sub>	1.06E-01
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8.43E-02	FeO*OH	2.05E-01	MnO <sub>2</sub>	8.86E-02

**Tabla 6. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 750°C**

Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol	Compuesto	Kmol
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.36E+01	Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	3.59E-01	Fe <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	1.59E-01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.82E+00	Fe <sub>2</sub> NiO <sub>4</sub>	2.43E-01	CrO <sub>2</sub>	8.56E-02
MoO <sub>3</sub>	4.51E-01	MoO <sub>2.889</sub>	2.27E0.1	MnCO <sub>3</sub>	1.06E0.1
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	4.01E-01	FeO*OH	1.48E-01	MnO <sub>2</sub>	3.40E-02

#### 5.4. ANÁLISIS METALGRÁFICO

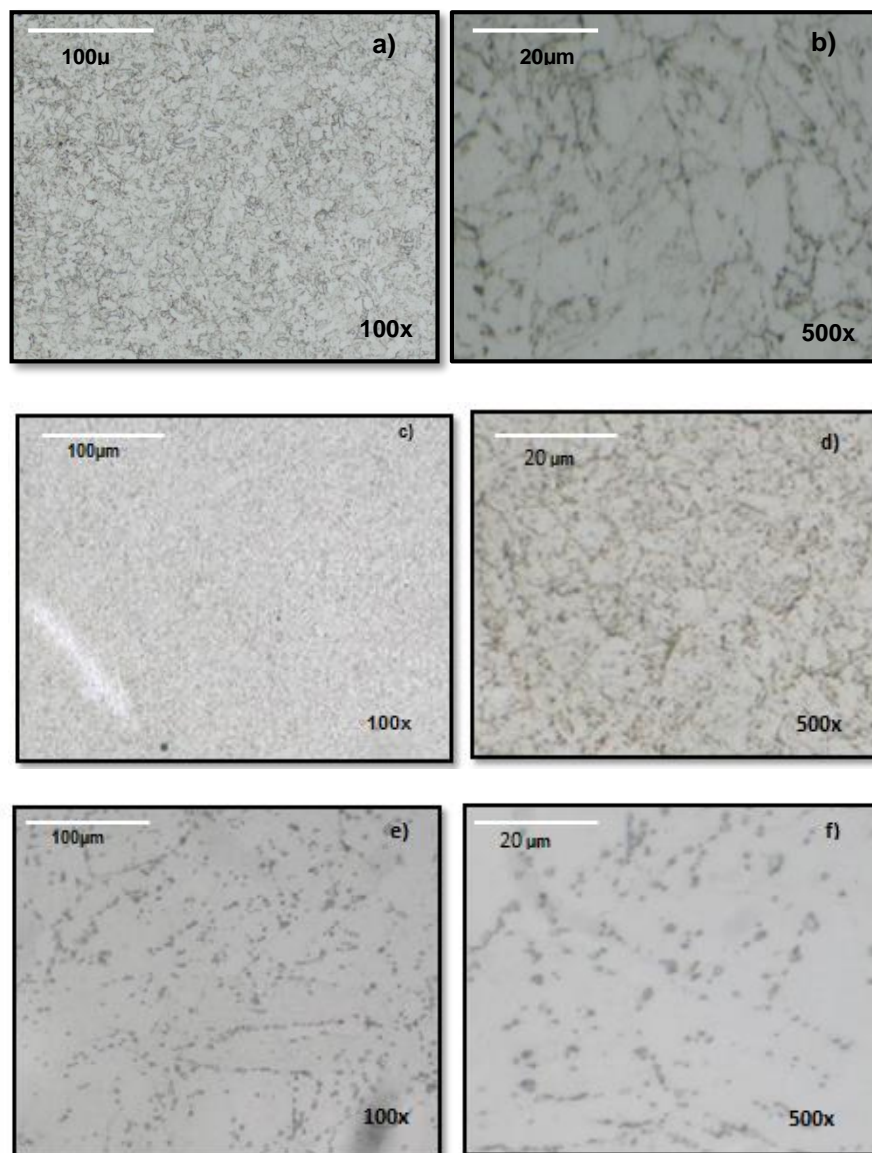
De acuerdo a la composición química (Tabla 5) y el estado de suministro del acero P91, se observa inicialmente (Fig. 6.a) una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita de acuerdo a la norma ASTM E112 [26].

En la Fig. 6. c, se observa la microestructura del acero P91 expuesto a 650°C durante 100h, en la cual se evidencia igualmente una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita laminar, sin embargo, a 500x (Fig. 6.d) se observa la formación de finos precipitados en la matriz que corresponden a carburos del tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M=Cr, Fe, Mo, Nb, V). Las buenas características del acero P91 a altas temperaturas se debe en gran medida a la presencia de pequeñas cantidades de Nb y V, los cuales generan una distribución homogénea de los carburos y retardan su crecimiento, produciendo un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento [19].

Luego de someter el acero a 750°C durante 100h, se observa en la Fig. 6. e una microestructura ferrítica con un menor contenido de perlita respecto al observado en la Fig. 6. a y 6.c, debido a que los procesos difusivos aumentan y se precipita un mayor contenido de carbono, además se observa en la micrografía a 500x (Fig. 6.f) que los carburos han aumentado de tamaño por el efecto de la coalescencia y

adoptado una morfología más globular comparada con la observada en la Fig. 6. d.

**Figura 6. Micrografías del acero P91: a y b) Antes de la exposición a la atmosfera O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; c y d) Posterior a la exposición de la atmosfera O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durante 100 h a 650°C; e y f) Posterior a la exposición de la atmosfera O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durante 100 h a 750°C.**



## 5.5. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

En la tabla 7, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de dureza y microdureza luego de 100h de exposición (Anexo B).

En todos los cupones expuestos a 650°C el análisis de dureza no mostró cambios significativos. Esto lleva a la conclusión de que el material no sufrió cambios estructurales sustanciales durante las pruebas, como lo demostró el análisis metalográfico.

En los cupones expuestos a 750°C, se presentó una disminución en la dureza y microdureza respecto al estado inicial, esto se debe a que se superó la temperatura máxima de trabajo (650°C) para la cual está diseñado el acero P91; aumentando los procesos difusivos, lo que ocasiono que el bajo contenido de carbono (Tabla 4) distribuido uniformemente en la matriz en forma de perlita se precipitara y se uniera en los límites de grano en forma de carburos, obteniendo una matriz principalmente de ferrita y una menor dureza y microdureza.

**Tabla 7. Resultados de los análisis de dureza y microdureza.**

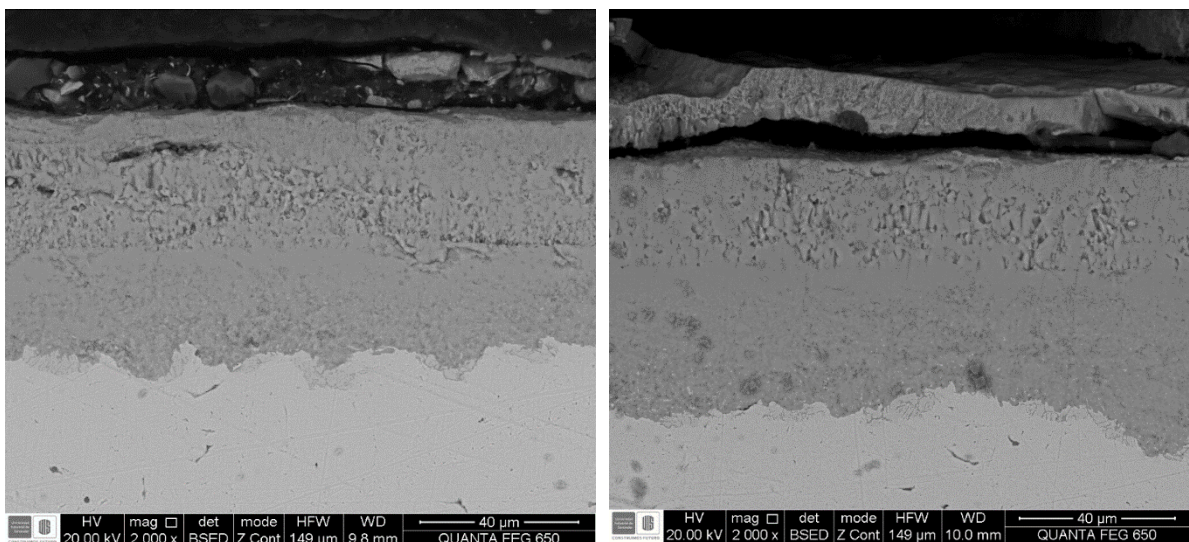
Prueba	Inicial	650°C	750°C
Dureza [HRA]	54.00	54.24	50.80
Microdureza [HV]	268.5	288.4	210.7

## 5.6. ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM-EDS)

**5.6.1. Morfología y espesor de las capas de óxido.** En el análisis micrográfico de las imágenes SEM (Fig. 7) tomadas a los cupones expuestos a 650 y 750°C, se observó la formación de una capa de óxido sobre la superficie metálica del acero P91, luego de 100h de exposición bajo una atmósfera de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

La capa de óxido está compuesta por una estructura de tres capas, las cuales presenta grietas y poros, principalmente en la interface de la capa externa e intermedia tanto a 650°C como a 750°C; indicando la posible formación de óxidos volátiles por el efecto del vapor de agua. Igualmente se aprecia un aumento en el espesor de las capas a medida que se incrementa la temperatura, lo cual es más notorio en la capa interna [12, 13,27].

**Figura 7. Imágenes de SEM tomadas a los cupones de acero P91, expuestos a la atmósfera de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durante 100h: a) 650°C (2000x), b) 750°C (2000x).**



De acuerdo a las diferentes investigaciones realizadas sobre el mecanismo de oxidación del acero P91 bajo el efecto del vapor de agua, la escala de óxidos está compuesta por una capa dúplex que contiene una capa de óxido de hierro. Esta capa de óxido de hierro está compuesta por una capa de magnetita (capa intermedia) y una capa de hematita (capa externa) en contacto con la atmósfera [13, 27,28].

En relación al crecimiento de las capas de óxido, esta se da por procesos difusivos; al entrar en contacto la superficie metálica con la atmósfera oxidante, los cationes metálicos se difunden hacia la capa externa impulsados por el crecimiento de la capa de óxido de hierro, generando de esta manera sitios vacantes en el acero; simultáneamente las especies oxidantes ( $O_2/H_2O$ ) se difunden hasta la interface metal/óxido a través de vías de alta difusión y oxidan el acero dando origen a la formación de la capa interna de espinela de Fe-Cr. Por otro lado la relación de crecimiento de la capa de óxido de hierro y la capa de espinela es constante y aumenta con la temperatura tal como se observó en las imágenes de SEM de la Fig. 7 [28].

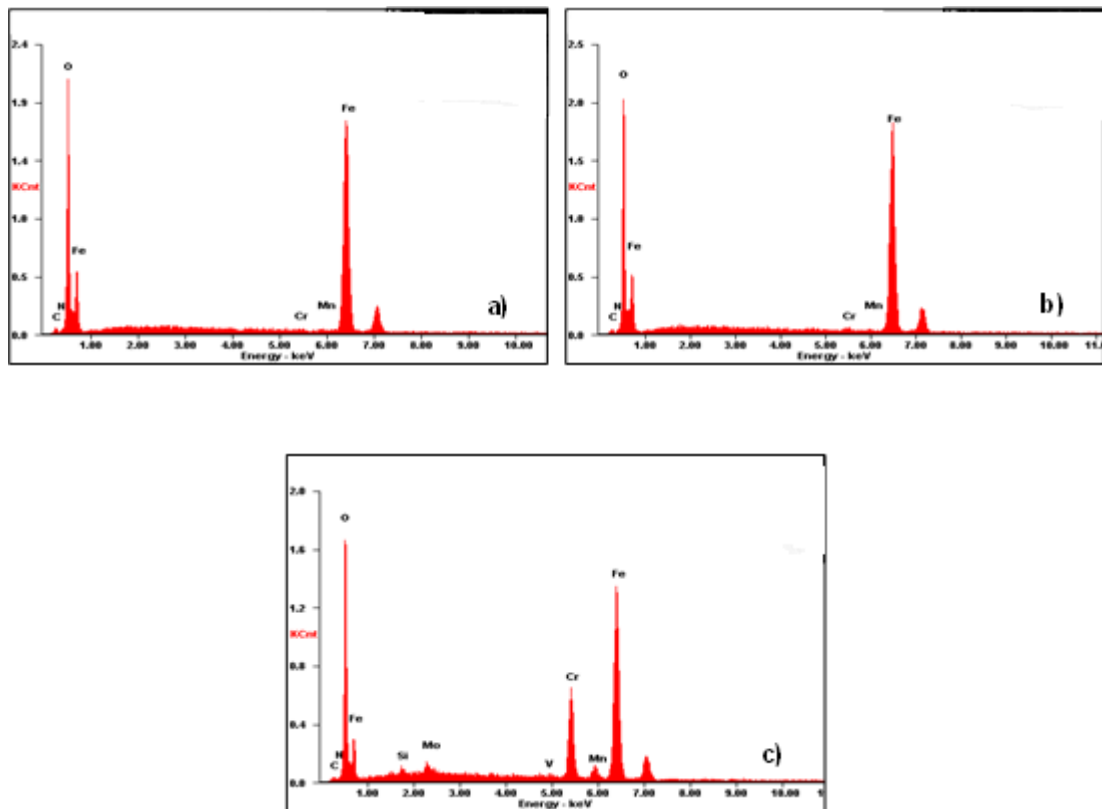
**5.6.2. Composición elemental de las capas de óxidos.** La composición elemental de las capas de óxido, se obtuvo mediante la técnica EDS. En la figura 8, se muestran los perfiles de composición elemental de las capas de óxido formadas a 650 y 750°C, luego de 100 h de tiempo de exposición.

En base en los perfiles elementales, fue posible determinar que las capas externas e intermedias formadas a las temperaturas de estudio corresponden a una misma capa, ya que presentan la misma composición rica en Fe y O acompañadas de cantidades pequeñas de Mn a 650°C y Mn, V y Mo a 750°C; lo cual indica que se presentó una alta difusión de manganeso, vanadio, molibdeno y silicio desde el interior de la matriz metálica hacia las capas de óxidos formadas, pese a que

estos elementos están en cantidades muy bajas en la matriz metálica como se puede observar en la tabla 4.

Las capas internas formadas a 650 y 750°C, presentan un alto contenido de Fe, O y cantidades significativas de Cr además de presentar pequeñas cantidades de Si, Mo, V, Mn.

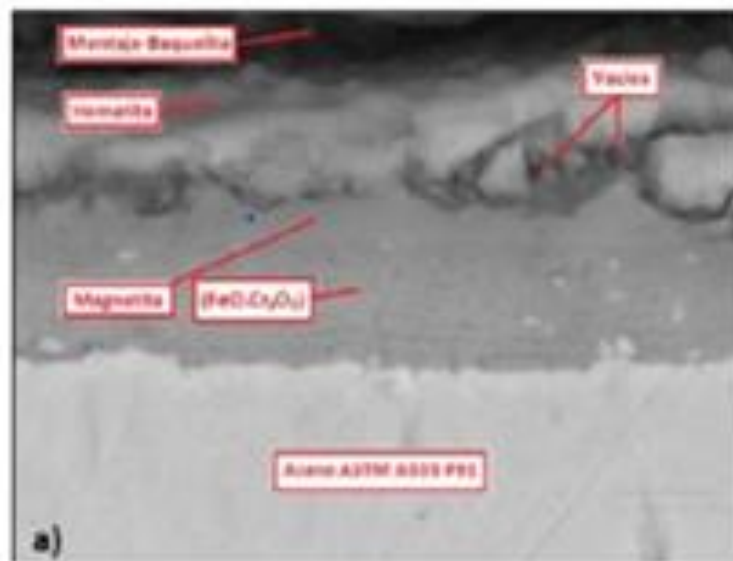
**Figura 8. Perfil elemental de las capas de óxido formadas a 650°C: a) Capa externa; b) Capa intermedia; c) Capa interna.**



**5.6.3. Análisis comparativo de los resultados de SEM-EDS.** En la figura 9, se presenta el análisis micrográficos de las imágenes de SEM obtenidos por Echeverría (Figura 9), donde se observa la formación de una capa de óxido

compuesta por una estructura de 3 capas ricas en Fe y O, además de contenidos significativos de Cr en las capas internas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS [19,25].

**Figura 9. Imágen de SEM tomadas a los cupones de acero P91, después de 100h de exposición a la atmósfera de 79.66 % N<sub>2</sub> - 1.92 % O<sub>2</sub> - 18.40 % H<sub>2</sub>O a 450°**



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

En semejanza con los resultados obtenidos en la presente investigación (Figura 7), se evidencio una composición y morfología de las capas de óxidos similares, ya que solo se identificó la formación de dos capas a 650 y 750°C, con una mayor presencia de grietas y poros debido al uso de altas temperaturas con respecto a las usadas con Echeverría.

## 5.7. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

**Tabla 8. Fases cristalinas identificadas**

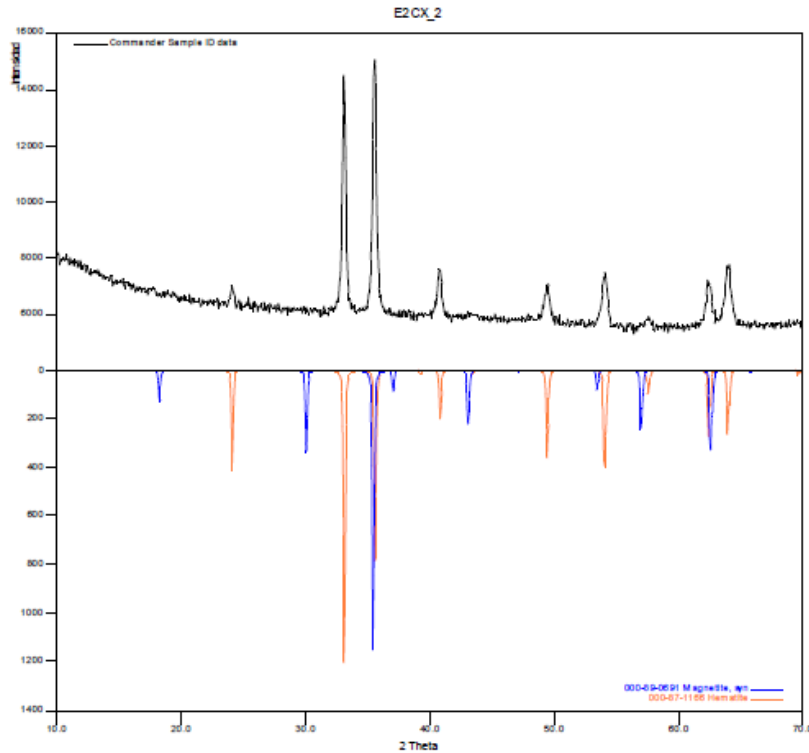
FASE	NOMBRE	
CRISTALINOS	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita

A través del análisis de difracción de rayos X convencional, se identificaron los compuestos formados en la superficie del acero P91.

Se confirmó la presencia de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) y hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sin embargo, considerando los resultados de EDS, no se descarta la formación de espinelas ricas en cromo en las capas internas de óxido, ni tampoco la presencia de otros óxidos.

Por lo tanto, en este punto, es posible decir que hubo congruencia entre los resultados obtenidos en la simulación y la parte experimental, en cuanto a los productos de corrosión formados.

**Figura 10. Difracción de rayos-x de las fases cristalinas presentes en la superficie metálica del acero P91, luego de 100h de exposición a 650°C y 750°C en una atmósfera de O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.**



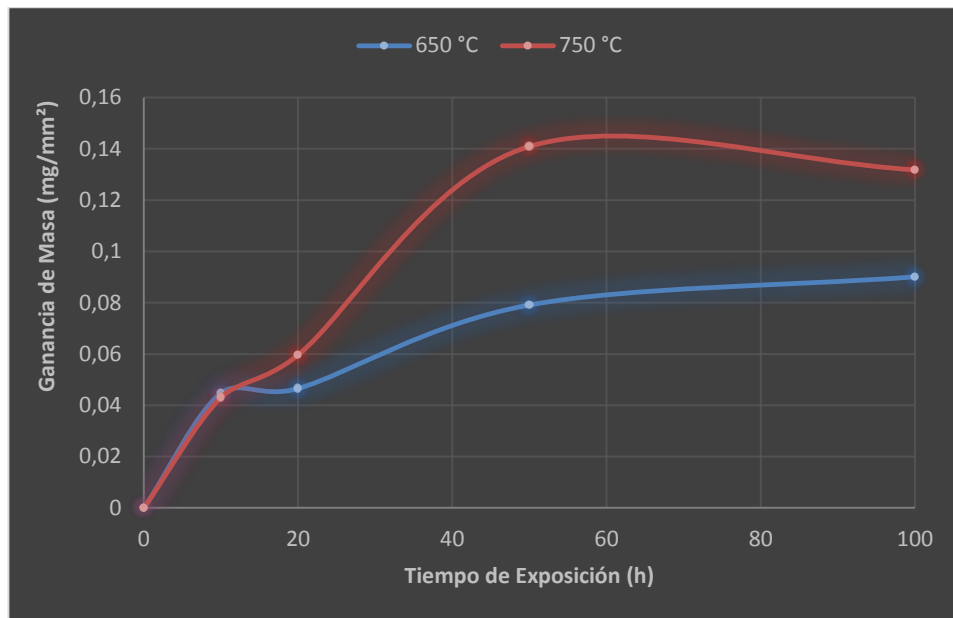
**5.7.1. Análisis comparativo.** Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Echeverría, el cual identifico mediante la técnica de DRX la presencia de magnetita y hematita sobre la superficie metálica del acero P91 [25], igualmente Ortiz J., reporto solo la presencia de hematita (Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>) sobre la superficie de las capas de óxido, cómo se observa en la figura 10 probablemente al considerar el espesor de las capas externas esto impidió la incidencia del haz de electrones sobre las capas internas; evitando así la detección de espinelas de hierro-cromo y otros óxidos, los cuales se detectaron en otras técnicas.[25,29].

## 5.8. ESTUDIO CINÉTICO

**5.8.1. Comportamiento de la ganancia de masa.** En la figura 11, se presenta la gráfica de la ganancia de masa por unidad de área en función de los diferentes tiempos de exposición, donde se observó que la ganancia de masa aumenta con la temperatura en forma semiparabólica respecto al tiempo; lo cual se debe a que el proceso estuvo controlado por la difusión atómica en estado sólido (Anexo A).

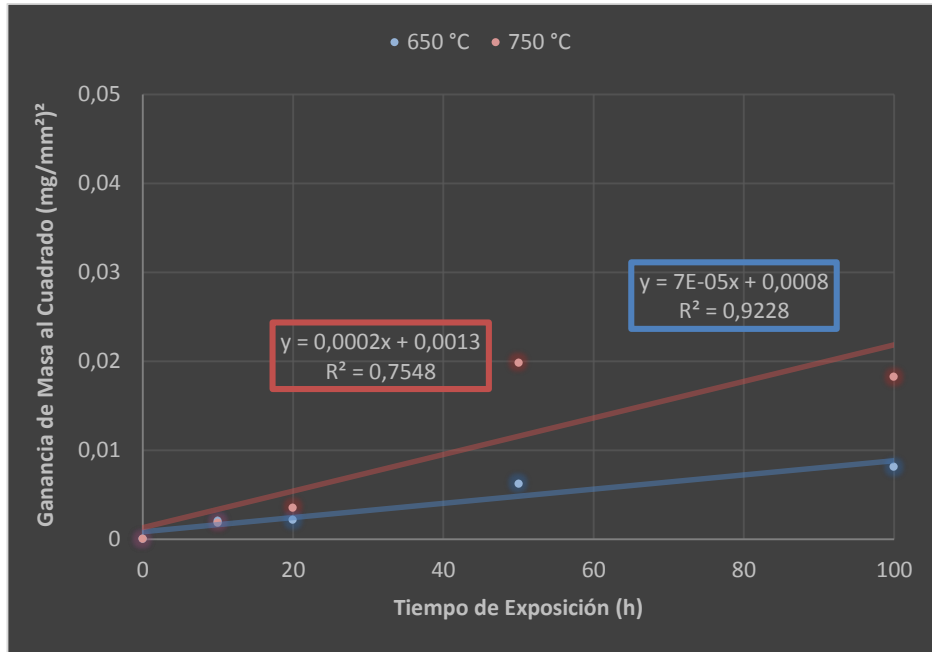
El comportamiento cinético para las temperaturas de 650 y 750°C se ajusta a la ley de crecimiento parabólico hasta las 50 h de exposición, indicando la presencia de óxidos estables de carácter protector. Luego se observa un comportamiento cinético que se ajusta a la ley de crecimiento lineal, lo cual se debe al crecimiento rápido de la capa de óxido; respondiendo al desprendimiento de partes de la misma. Lo anterior se explica, por la aparición de múltiples vacíos y grietas en las capas de óxido externa e intermedia principalmente, producto de la presencia de vapor de agua, la cual favorece la formación de compuestos volátiles, incrementando nuevamente los procesos difusivos elementales entre el metal y el ambiente oxidante [11].

**Figura 11. Cinética de crecimiento de las capas en el proceso de oxidación simultánea bajo el efecto del vapor de agua a temperaturas de 650°C y 750°C.**



**5.8.2. Velocidad de corrosión.** Para el análisis de la velocidad de corrosión del acero P91 se determinó las constantes cinéticas en base a la ecuación de la ley de crecimiento parabólico ya que las curvas de ganancia de masa a 650 y 750°C se aproximan mayormente al comportamiento semiparabólico, esto demuestra que habían imperfecciones las cuales aumentaban con la temperatura, esto se ve en la figura 7.

**Figura 12. Cuadrado de la ganancia de masa a 650°C y 750°C.**



En la tabla 9, se presentan los valores de las constantes cinéticas donde se evidencia un aumento de velocidad de corrosión a medida que se incrementa la temperatura, lo cual se ve reflejado en una mayor ganancia de masa como se observa en la figura 11 y 12.

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

Temperatura	650°C	750°C
Constantes cinéticas (mg <sup>2</sup> *mm <sup>-4</sup> *h <sup>-1</sup> )	7E-05	2E-04

**5.8.3. Análisis comparativo.** El comportamiento cinético reportado en las investigaciones de Echeverría y Ortiz Juan obedece la ley de crecimiento parabólico, igual que el obtenido durante la presente investigación hasta las 50 h

de exposición. En la tabla 10 se observan los valores de las constantes cinéticas obtenidas por dichos autores, donde se aprecia que reportaron una menor velocidad.

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

Investigadores	Temperaturas de exposición	Constantes cinéticas ( $\text{mg}^2\text{mm}^{-4}\text{h}^{-1}$ )
Echeverría	450°C	5.26E-7
Ortiz Juan	650°C	1.24E-04

Con base en estos resultados, se pudo corroborar el aumento en la velocidad de corrosión a medida que se incrementa la temperatura, ya que la investigación de Echeverría se realizó bajo los mismos parámetros, pero a una temperatura inferior [25].

## 6. CONCLUSIONES

- Se encontró que había congruencia entre los resultados experimentales y de las simulaciones; donde los compuestos informados por EDS y análisis XDR mostraron la presencia de capas de óxido externas ricas en hierro y capas internas ricas en cromo; través del análisis SEM, se observaron tres capas de óxido: una externa de hematita, una intermedia de magnetita y una interna de espinela de hierro y cromo.
- Respecto a la cinética del proceso de oxidación a 650 y 750°C, se observó en las gráficas de ganancia de masa una tendencia que se aproxima mayoritariamente al comportamiento semiparabólico y en relación a las constantes cinéticas se corroboró el aumento de la velocidad de oxidación con el incremento de la temperatura. Estos resultados son similares a los reportados por Echeverría y Ortiz quienes evaluaron el acero P91 en una atmósfera de oxidación bajo el efecto del vapor de agua a 450 y 650°C.

## 7. RECOMENDACIONES

- Usar técnicas como XPS, que permitan identificar con mayor detalle los productos de corrosión formados en la superficie y TEM que puede proporcionar la composición de los compuestos formados en las capas internas de óxidos.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] ECOPETROL S.A., editor2. Refinación. Noticias Empresas y Mercados. Noviembre 2014. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrolweb/nuestraempresa/quienes-somos/lo-que-hacemos/refinacion>

[2] Cala, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. p. 101-112.

[3] IMPRA Latina. Revelan el costo global de la corrosión. Noticias Empresas y Mercados. Mayo 2016. Disponible en: [www.impralatina.com](http://www.impralatina.com)

[4] Muhammad, A.A. y Dong Bok L. Microstructural Changes of Al Hot-Dipped P91 steel during High-Temperature Oxidation. En: Korea. Artículo de Journal MDPI. ISSN:2470-1173. Febrero 2017. DOI:10.3390/coatings7020031

[5] Chandal, P. y Anoj, G.M. Evolution of phases in P91 steel in various heat treatment condition sand their effect on microstructure stability and mechanical properties. En: India. Artículo en Materials, Science y Engineering a Journal. ISSN:2476678-7. Vol 58-74, 2016.

[6] Perez, F.J. y Castañeda, S.I. Study by Means of the Mass Spectrometry of Volatile Species in the Oxidation of Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, SiO<sub>2</sub>, Fe and Ferritic/Martensitic Steel Samples at 923 K in Ar+(10to80%) H<sub>2</sub>O Vapor Atmosphere for New-Materials Design. En: España. Journal Oxidation of Metals. ISSN:0030-770X. Vol. 66, Nos. 5/6. Diciembre 2006. DOI:10.1007/s11085-006-9031-0.

- [7] Instituto Colombiano de Petróleo (ICP). Programa de investigación y desarrollo en corrosión a alta temperatura. Piedecuesta, Santander. 1999. p. 10-14.
- [8] Zapata, Juan Camilo. Corrosión y procesos de corrosión. Universidad Tecnológica de Pereira. Blog. Capítulo 12, 2015. Disponible en: <http://blog.utp.edu.co/metalografia/12-corrosion-y-procesos-de-corrosion/>
- [9] BONNET, Suministros y maquinarias S.L. Clasificación de los aceros inoxidables. Utilidades y Herramientas Empresas. [En línea]. España. Disponible en: <http://www.bonnet.es/clasificacionacerinox.pdf>
- [10] Fabricius, A. y Jackson, P.S. Premature Grade 91 failures—worldwide plant operational experiences. 2016. p. 1-9.
- [11] Perez, F.J. y Castañeda, S.I. Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and slurry coated by Al in contact with Ar+80%H<sub>2</sub> at 650°C by TG-Mass spectrometry. En: España. Noviembre 2006. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.11.029
- [12] Ehlers, J., y otros. Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. Febrero 2006. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.02.002
- [13] Saunders, S. R., y otros. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water. 2008. Vol 53.
- [14] Zurek, J., y otros. Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550–650C. Enero 2004.
- [15] Bilurbina, L., y otros. Corrosión y protección. En: Barcelona. Edicions UPC, 2003. p. 15-20. ISBN B-40124-2003.

- [16] Palacios, Carola Iris. Determinación de factores de diseño y operación que influyen en la corrosión y ensuciamiento de hornos de proceso tipo cilíndrico vertical. Tesis profesional para obtener el título de ingeniero petroquímico. Lima, Perú. Universidad Nacional de ingeniería, 2011. 111p.
- [17] Montes R, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis profesional para obtener el título de ingeniero químico industrial. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2000. 57p.
- [18] Bolívar Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.
- [19] Serna Gil, A. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2003.
- [20] E3-1, ASTM. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International. American Society for Testing and Materials. pp. 1–12, 2015.
- [21] E407-07, ASTM. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International. American Society for Testing and Materials. pp. 1–22, 2015.
- [22] JAS. “jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials”. Tokio. 1993. p8.
- [23] G1-03, ASTM. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. 2012.

[24] Nemojon, D., Tovar, A. y Meriño, L. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinera de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

[25] Echeverría, M. A. y Paez, E. J. Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinera a 450°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

[26] E112-96, ASTM. Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken. 2004.

[27] Schütze, M., y otros. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations. 2004. Vol. 7.

[28] Martinelli, L., y otros. Comparative oxidation behaviour of Fe-9% Cr steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 550 °c: Detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.

[29] Alviz M., A., y otros. Nitruros y óxidos sobre el acero ASTM A335 P91 en un ambiente de corrosión derivado de los productos teóricos de combustión de los hornos de la refinera de Barrancabermeja a altas temperaturas. Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2017.

## BIBLIOGRAFÍA

ALVIZ M., A., y otros. Nitruros y óxidos sobre el acero ASTM A335 P91 en un ambiente de corrosión derivado de los productos teóricos de combustión de los hornos de la refinería de Barrancabermeja a altas temperaturas. Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2017.

ASTM. E112-96, Standard test methods for determining average grain size. West Conshohocken; 2004.

ASTM. E3-1, Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International. American Society for Testing and Materials. pp. 1–12, 2015.

ASTM. E407-07, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International. American Society for Testing and Materials. pp. 1–22, 2015.

ASTM. G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. 2012.

BILURBINA L, y otros. Corrosión y protección. En: Barcelona. Edicions UPC, 2003. p. 15-20. ISBN B-40124-2003.

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

BONNET, Suministros y maquinarias S.L. Clasificación de los aceros inoxidables. Utilidades y Herramientas Empresas. [En línea]. España. Disponible en: <http://www.bonnet.es/clasificacionacerinox.pdf>

CALA, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. p. 101-112.

CHANDAN, P. y ANOJ, G.M. Evolution of phases in P91 steel in various heat treatment condition sand their effect on microstructure stability and mechanical properties. En: India. Artículo en Materials, Science y Engineering a Journal. ISSN:2476678-7. Vol 58-74, 2016.

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

ECOPETROL S.A., editor2. Refinación. Noticias Empresas y Mercados. Noviembre 2014. Disponible en: <http://www.ecopetrol.com.co/wps/portal/es/ecopetrolweb/nuestraempresa/quienes-somos/lo-que-hacemos/refinacion>

EHLERS, J., y otros. Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. Febrero 2006. DOI: 10.1016/j.corosci.2006.02.002

FABRICIUS, A. y JACKSON, P.S. Premature Grade 91 failures—worldwide plant operational experiences. 2016. p. 1-9.

IMPRA Latina. Revelan el costo global de la corrosión. Noticias Empresas y Mercados. Mayo 2016. Disponible en: [www.impralatina.com](http://www.impralatina.com)

INSTITUTO COLOMBIANO DE PETRÓLEO (ICP). Programa de investigación y desarrollo en corrosión a alta temperatura. Piedecuesta, Santander. 1999. p. 10-14.

JAS. "jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials". Tokio. 1993. p8.

MARTINELLI, L., Y otros. Comparative oxidation behaviour of Fe-9% Cr steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 550 °c: Detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.

MONTES R, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis profesional para obtener el título de ingeniero químico industrial. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2000. 57p.

MUHAMMAD, A.A. y DONG Bok L. Microstructural Changes of Al Hot-Dipped P91 steel during High-Temperature Oxidation. En: Korea. Artículo de Journal MDPI. ISSN:2470-1173. Febrero 2017. DOI:10.3390/coatings7020031

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

PALACIOS, Carola Iris. Determinación de factores de diseño y operación que influyen en la corrosión y ensuciamiento de hornos de proceso tipo cilíndrico vertical. Tesis profesional para obtener el título de ingeniero petroquímico. Lima, Perú. Universidad Nacional de ingeniería, 2011. 111p.

PEREZ, F.J. y CASTAÑEDA, S.I. Study by Means of the Mass Spectrometry of Volatile Species in the Oxidation of Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, SiO<sub>2</sub>, Fe and Ferritic/Martensitic Steel Samples at 923 K in Ar+(10to80%) H<sub>2</sub>O Vapor Atmosphere for New-Materials Design. En: España. Journal Oxidation of Metals. ISSN:0030-770X. Vol. 66, Nos. 5/6. Diciembre 2006. DOI:10.1007/s11085-006-9031-0.

SAUNDERS, S. R, y otros. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water. 2008. Vol 53.

SCHÜTZE, M., y otros. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations. 2004. Vol. 7.

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

ZAPATA, Juan Camilo. Corrosión y procesos de corrosión. Universidad Tecnológica de Pereira. Blog. Capítulo 12, 2015. Disponible en: <http://blog.utp.edu.co/metalografia/12-corrosion-y-procesos-de-corrosion/>

ZUREK, J., y otros. Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550–650C. Enero 2004.

## ANEXOS

### ANEXO A. Ganancia de masa de los cupones de acero P91.

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

Tiempo de Exposición (h)	Muestra por Duplicado	Masa Inicial Promedio (mg)	Ganancia de Masa (mg)	Área superficial (mm <sup>2</sup> )	Ganancia de Masa (mg/ mm <sup>2</sup> )
1	1.1	2043,6	17,9	400	0,04475
	1.2	2214,3	19,3	400	0,04825
10	2.1	2042,1	17,9	400	0,04475
	2.2	2042,1	17,9	400	0,04475
20	3.1	2208,0	18,5	400	0,04625
	3.2	2273,7	18,7	400	0,04683
50	4.1	2214,5	32,8	400	0,081917
	4.2	1807,2	30,5	400	0,07625
100	5.1	2113,9	36,0	400	0,08992
	5.2	2168,8	36,1	400	0,09017

- Tabla de ganancia de masa para la temperatura de exposición de 750 °C.

Tiempo de Exposición (h)	Muestra por Duplicado	Masa Inicial Promedio (mg)	Ganancia de Masa (mg)	Área superficial (mm <sup>2</sup> )	Ganancia de Masa (mg/ mm <sup>2</sup> )
1	1.1	1868,1	24,0	400	0,01285
	1.2	1956,4	23,8	400	0,05950
10	2.1	2252,3	17,2	400	0,04308
	2.2	2252,3	17,2	400	0,04308
20	3.1	2193,8	24,2	400	0,06050
	3.2	2194,7	23,5	400	0,05875
50	4.1	2108,3	57,0	400	0,14250
	4.2	2251,4	55,7	400	0,13933
100	5.1	2259,8	33,1	400	0,08275
	5.2	2318,8	64,3	400	0,16083

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

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

<b>Resultados de dureza</b>			
<b>Temperatura de exposición: 650°C</b>		<b>Temperatura de exposición: 750°C</b>	
<b>Tiempo de exposición (h)</b>	<b>Dureza promedio (HRA)</b>	<b>Tiempo de exposición (h)</b>	<b>Dureza promedio (HRA)</b>
1	43	1	46.4
10	42	10	43.5
20	51	20	46.6
50	53	50	44.2
100	54.24	100	50.80

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

<b>Resultados de microdureza</b>			
<b>Temperatura de exposición: 650°C</b>		<b>Temperatura de exposición: 750°C</b>	
<b>Tiempo de exposición (h)</b>	<b>Microdureza promedio (HV)</b>	<b>Tiempo de exposición (h)</b>	<b>Microdureza promedio (HV)</b>
1	200	1	206
10	250.5	10	205
20	258	20	231.1
50	268.5	50	209.2
100	288.4	100	210.7

## ANEXO C. Gases de Combustión.

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

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

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

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

Flujo volumétrico (cm <sup>3</sup> /min)	Área de la sección transversal (cm <sup>2</sup> )	Velocidad de flujo de (cm/s)
239.3	28.2743	0.141

➤ **Atmosfera de estudio: O<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O**

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

Compuestos	Fracciones de la mezcla
H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub>	0.166693666 / 0.017434797 = 9.56097561

Compuestos	Fracciones de la mezcla
O <sub>2</sub>	$\frac{1}{1+9.56097561} = 0.09468822$
H <sub>2</sub> O	0.09468822*9.56097561= 0.90531178

- **Composición molar de la atmosfera de estudio:**

Compuestos	Composición (%molar)	Flujo másico compuesto (Kg/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm <sup>3</sup> /min)
O <sub>2</sub>	9.46	0.000400171	5.01091
H <sub>2</sub> O	90.53	0.002154531	0.03591

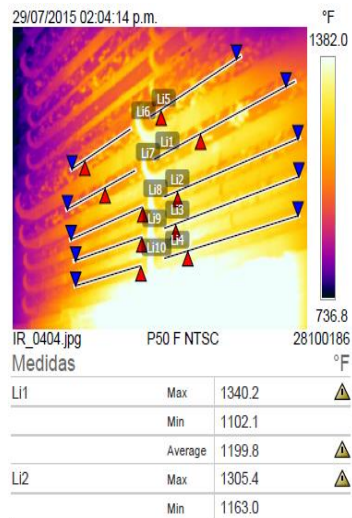
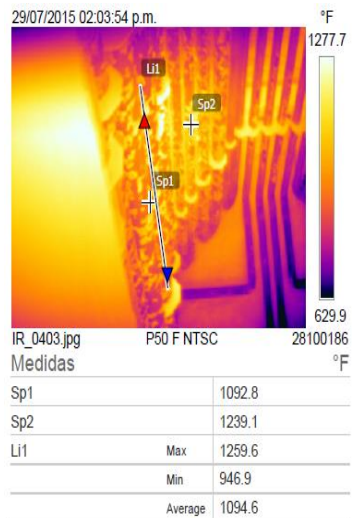
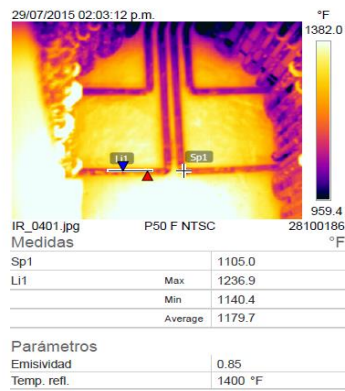
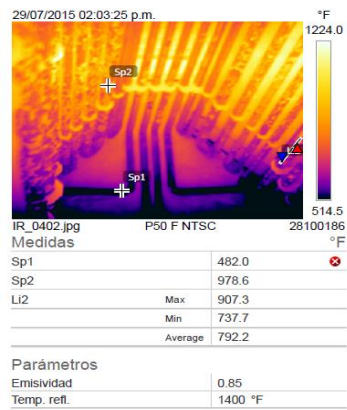
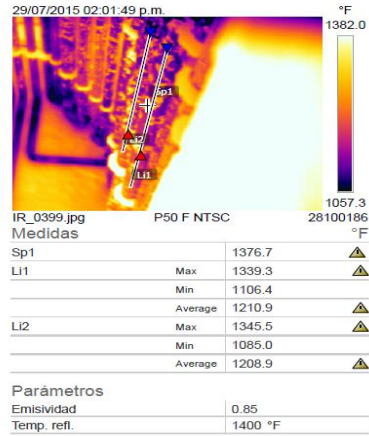
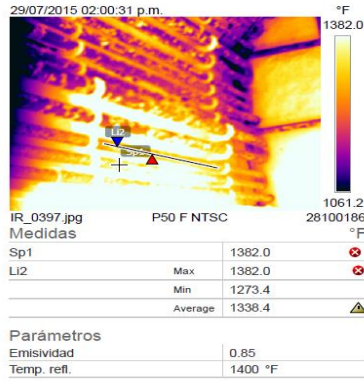
- **Composición molar de los gases secos:**

Flujo volumétrico de O <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Área de la sección transversal (cm <sup>2</sup> )	Velocidad de flujo de O <sub>2</sub> (cm/s)
5.01091	28.2743	0.002953

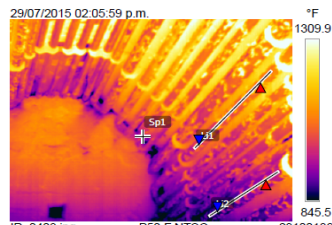
- **Flujo másico de agua a evaporar:**

• Compuestos	Flujo másico (g/h)
H <sub>2</sub> O	2.154531

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



Parámetros	
Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F



Medidas	
Sp1	
Max	1070.1
Min	1030.8
Average	1136.3
Li2	
Max	1121.8
Min	849.2
Average	975.4

Parámetros	
Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F

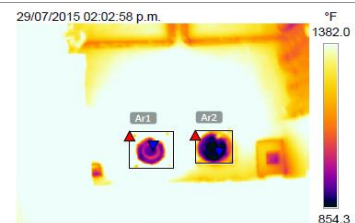
Average		1241.0	▲
Li3			
Max	1345.7	▲	
Min	1205.8		
Average	1299.9	▲	
Li4			
Max	1382.0	✖	
Min	1222.0		
Average	1299.3	▲	
Li5			
Max	1321.2	▲	
Min	1040.0		
Average	1173.5	▲	
Li6			
Max	1203.9		
Min	1041.1		
Average	1142.6		
Li7			
Max	1314.9	▲	
Min	1020.4		
Average	1144.4	▲	
Li8			
Max	1257.2		
Min	1101.6		
Average	1190.4		
Li9			
Max	1311.6	▲	
Min	1123.2		
Average	1214.3	▲	
Li10			
Max	1310.3	▲	
Min	1145.1		
Average	1228.7	▲	

Parámetros	
Emisividad	0.9
Temp. refl.	1300 °F



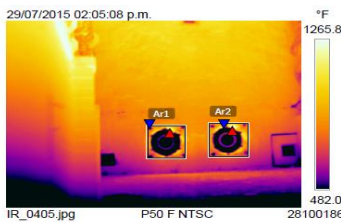
Medidas	
E1	
Max	1226.2
Min	557.3
Average	743.2
E2	
Max	1382.0
Min	749.6
Average	1230.5

Parámetros	
Emisividad	0.85
Temp. refl.	1500 °F



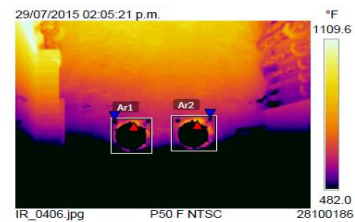
Medidas	
Ar1	
Max	1382.0
Min	905.7
Average	1251.7
Ar2	
Max	1382.0
Min	828.0
Average	1084.8

Parámetros	
Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F



Medidas	
Ar1	
Max	1231.9
Min	482.0
Average	741.4
Ar2	
Max	1277.5
Min	482.0
Average	781.3

Parámetros	
Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F



Medidas	
Ar1	
Max	946.0
Min	482.0
Average	566.5
Ar2	
Max	995.0
Min	482.0
Average	595.8

Parámetros	
Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F

Fuente: Ecopetrol  
 Fecha de realización: 25 de julio de 2015