

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CORROSIVO A ALTAS
TEMPERATURAS DEL ACERO ASTM A335 P92 EXPUESTO A UNA
ATMÓSFERA DE COMBUSTIÓN DE REFINERÍA SIMULADA: OXIDACIÓN-
CARBURIZACIÓN**

SEBASTIAN SERRANO REINA

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

2017

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CORROSIVO A ALTAS
TEMPERATURAS DEL ACERO ASTM A335 P92 EXPUESTO A UNA
ATMÓSFERA DE COMBUSTIÓN DE REFINERÍA SIMULADA: OXIDACIÓN-
CARBURIZACIÓN**

SEBASTIAN SERRANO REINA

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO**

Directores

VIATCHESLAV KAFAROV

Ingeniero Químico, Dr.Sc.

Codirector

JUAN CARLOS OROZCO AGAMEZ

Ingeniero Químico

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

2017

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a Elida Reina Mancipe y José Alvaro Serrano Ramírez, mis padres quienes con su amor y ejemplo me brindaron las bases de mi formación como persona y me apoyaron en el arduo camino de formación como profesional. A mi Dios que me dio fuerzas para superar los obstáculos y sacrificios durante este proceso.

A mi hermana y familia en general por el apoyo que siempre me brindaron día a día en el transcurso de cada año de mi carrera universitaria.

A María Fernanda Pinto Ortiz, la maravillosa mujer con quien he recorrido este camino quien ha sido mi apoyo incondicional y he compartido los mejores seis años de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

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

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

Dr. Dario Yesid Peña Ballesteros, por permitirme trabajar en el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC).

Ing. Juan Carlos Orozco Agamez, por su orientación y apoyo incondicional durante la realización de este trabajo.

M.Sc. Aníbal Alviz Meza, por la ayuda brindada a lo largo del desarrollo del proyecto.

A María Fernanda Pinto Ortiz, por brindarme su ayuda y colaboración en este trabajo.

A los laboratorios de microscopía del parque tecnológico UIS Guatiguará, por su colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para este proyecto.

Al personal que trabaja en los laboratorios de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
1. OBJETIVOS	16
1.1 OBJETIVO GENERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
2. MARCO TEÓRICO	17
2.1 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA	17
2.2 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	18
2.3 OXIDACIÓN-CARBURIZACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	19
2.4 EFECTO DEL VAPOR DE AGUA EN LA OXIDACIÓN	20
2.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS USADOS A ALTAS TEMPERATURAS	21
2.6 ACERO ASTM A335 P92	21
2.7 CINÉTICA DE OXIDACIÓN	22
2.8 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA	23
2.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)	25
2.10 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA	26
2.10.1 Análisis de dureza	26
2.10.2 Análisis de microdureza	26
4. ESTADO DEL ARTE	28
5. METODOLOGÍA	30
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	30
4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	30
4.3 RECONOCIMIENTO DEL MONTAJE Y PRUEBAS PRELIMINARES	31
4.3.1 Montaje Experimental	31
4.3.2 Calibración de equipos	32

4.4 PREPARACIÓN DEL MATERIAL	33
4.5 EXPERIMENTACIÓN EN EL AMBIENTE DE CORROSIÓN	34
4.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL LUEGO DE LA EXPOSICIÓN AL AMBIENTE CORROSIVO	35
5. ANÁLISIS Y RESULTADOS	36
5.1 ESTUDIO CINÉTICO	36
5.1.1 Constantes Cinéticas de la velocidad de corrosión	37
5.1.2 Comparación de resultados	39
5.2 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)	41
5.3 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA	45
6. CONCLUSIONES	47
7. RECOMENDACIONES	48
BIBLIOGRAFÍA	54
ANEXOS	55

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Metodología utilizada en el trabajo de investigación	30
Figura 2. Equipos utilizados en la experimentación	32
Figura 3. Dimensiones y forma de los cupones utilizados para oxidación-carburización	33
Figura 4. Gráfica de ganancia de masa vs tiempo de exposición del proceso de oxidación-carburización a temperaturas de 450°C y 550°C.	36
Figura 5. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 450°C	38
Figura 6. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 550°C	39
Figura 7. Imagen del análisis realizado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a una probeta expuesta a temperatura de 450 °C, (5000x) durante 100 horas	42
Figura 8. Imagen del análisis realizado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a una probeta expuesta a temperatura de 550 °C, (2000x) durante 100 horas.	44

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química en peso del acero ASTM A335 P92	22
Tabla 3. Condiciones de operación	34
Tabla 4. Constantes cinéticas	39
Tabla 5. Comparación de constantes cinéticas	40

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS USADOS A ALTAS TEMPERATURAS	56
ANEXO B. EFECTO DE LOS DIFERENTES ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS FERRÍTICOS	59
ANEXO C. MÉTODOS MÁS COMUNES PARA MEDICIÓN DE DUREZA	62
ANEXO D. LEYES DE CRECIMIENTO MÁS COMÚN EN OXIDACIÓN	64
ANEXO E. DETERMINACIÓN DE ATMÓSFERA DE ESTUDIO	65
ANEXO F. TOTAL DE EXPERIMENTOS	69
ANEXO G. RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)	70
ANEXO H. CÁLCULO DE LA GANANCIA DE MASA DEL ACERO ASTM A335 P92	74
ANEXO I. CÁLCULO DE CONSTANTES CINÉTICAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN	76
ANEXO J. RESULTADOS DE ENSAYOS DE DUREZA Y MICRODUREZA	78

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO CORROSIVO A ALTAS TEMPERATURAS DEL ACERO ASTM A335 P92 EXPUESTO A UNA ATMÓSFERA DE COMBUSTIÓN DE REFINERÍA SIMULADA: OXIDACIÓN- CARBURIZACIÓN.*

AUTORES: SEBASTIAN SERRANO REINA. **

PALABRAS CLAVES: Corrosión a altas temperaturas, oxidación-carburización, acero ASTM A335 P92, cinética de corrosión, efecto del vapor de agua.

DESCRIPCIÓN

A nivel industrial la corrosión a altas temperaturas es uno de los problemas con mayor necesidad de solución debido a los daños irreversibles causados en los equipos y las grandes cantidades de dinero que pierden las industrias principalmente refinerías en el sector petrolero. Esta investigación evaluó el comportamiento corrosivo a altas temperaturas del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera de combustión de refinería simulada de oxidación-carburización en presencia de vapor de agua a temperaturas de 450°C y 550°C. Se logró mediante técnicas gravimétricas analizar el comportamiento cinético de corrosión del material. Asimismo, graficando la ganancia de masa por unidad de área contra tiempo de exposición se calcularon las constantes cinéticas de la velocidad de corrosión obteniendo un comportamiento de tipo parabólico. Además, mediante las técnicas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia Dispersiva de Rayos X (EDS) se analizó la morfología de las capas formadas y los elementos presentes en estas. Finalmente se realizó un análisis de dureza y microdureza antes y después del ensayo para identificar posibles cambios en la estructura del acero.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Viatcheslav Kafarov, Ing. Químico, Dr.Sc.; Juan Carlos Orozco Agamez, Ing. Químico.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF HIGH-TEMPERATURE CORROSIVE BEHAVIOR OF ASTM A335 P92 STEEL EXPOSED TO A SIMULATED REFINERY COMBUSTION ATMOSPHERE: OXIDATION-CARBURIZATION. *

AUTHORES: SEBASTIAN SERRANO REINA. **

KEYWORDS: Corrosion at high temperatures, oxidation-carburization, ASTM A335 P92 steel, corrosion kinetics, water vapor effect.

DESCRIPTION:

At industrial level, the corrosion at high temperatures is one of the problems with the greatest necessity for solution due to the irreversible damage caused in the equipment and the large amounts of money lost by the industries mainly refineries in the oil sector. This study evaluated the corrosive behavior at high temperatures of ASTM A335 P92 steel exposed to an atmosphere of combustion simulated of oxidation-carburization in the presence of steam at temperatures of 450 ° C and 550 ° C. It was achieved by gravimetric techniques to analyze the kinetic corrosion behavior of the material. Likewise, plotting the mass gain per unit area versus the exposure time was calculated the kinetic constants of the corrosion rate obtaining a behavior of parabolic type. In addition, by the characterization techniques: scanning electron microscopy (SEM) and x-ray dispersive spectroscopy (EDS) was analyzed the formation of oxide layers. Finally, a hardness and microhardness analysis was performed before and after the test to identify changes in the steel structure.

* Bachelor Thesis

** Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Viatcheslav Kafarov, Chemical Engineer, Dr.Sc.; Juan Carlos Orozco Agamez, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

Por mucho tiempo las grandes industrias de refinación y petroquímica principalmente, han tenido una lucha incansable con los daños causados en equipos y maquinaria producto de la corrosión. La corrosión más que generar pérdida de masa de un metal, genera grandes problemas de seguridad y eficiencia en los equipos afectando de manera directa la producción y por consiguiente creando grandes pérdidas de dinero a la industria.

En términos económicos se estima que cerca del 5% del producto interno bruto (P.I.B) de un país industrializado se gasta directa e indirectamente en prevenir y corregir problemas relacionados con la corrosión metálica.¹

Para efectos prácticos, es casi imposible eliminar la corrosión² y el secreto efectivo de la ingeniería en este campo radica más en su control, que en su eliminación siendo necesario tomar en cuenta el fenómeno corrosivo desde el diseño de las instalaciones y no después de ponerlas en operación.³

La corrosión puede ocurrir por ataque directo en húmedo, también corrosión electroquímica, en la que la reducción del medio agresivo y la oxidación de los átomos metálicos tiene lugar en puntos separados de la superficie metálica, o por ataque directo en seco, conocida como corrosión a altas temperaturas donde la

¹ Gómez de León Hijes, F. C., & Alcaraz Lorente, D. J. (2004). -*Manual básico de corrosión para ingenieros*. Murcia, España: Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia, 14.

² Gómez de León Hijes, F. C., & Alcaraz Lorente, D. J. (2004). -*Manual básicode corrosión para ingenieros*. Murcia, España: Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia, 14.

³ Hernández Márquez, J. S. (15 de Marzo de 2002). *UDLAP BIBLIOTECAS*. Recuperado el 29 de Agosto de 2017, de Sitio web con colección de tesis digitales de la Universidad de las Americas de Puebla, Mexico: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/.

reducción de la sustancia agresiva y la oxidación del metal se verifican en diferentes interfaces de una capa que recubre la superficie metálica.⁴

Los factores básicos que implican la predicción de la oxidación tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas son los termodinámicos y cinéticos. La termodinámica permite predecir en los fenómenos de corrosión que compuestos se pueden formar en condiciones de equilibrio, mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica.⁵

Los procesos de oxidación a altas temperaturas son muy complejos dada la gran variedad de fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en dichos procesos. Por lo tanto, es muy difícil seguir un modelo cinético general que permita describir completamente los fenómenos de oxidación y de corrosión que ocurren a elevadas temperaturas.⁶

En este proyecto de investigación se evaluó la influencia del tiempo de exposición y la temperatura, en la formación de los productos de corrosión en la superficie del acero ASTM A335 P92 bajo una atmósfera de O₂-CO₂, común de los procesos de refinería, bajo el efecto de vapor de agua a temperatura de 450 y 550°C para tiempos de exposición entre 1 y 100 horas.

⁴ González Fernández, J. A. (1984). *Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión*. Madrid, España: GRAFIMAD S.A, 45-46.

⁵ Parra Sua, J. P. (2014). Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica Bi_xTi_yO_z. 106. Bogota, Colombia.

⁶ Bolívar Osorio, F. J. (2007). *Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimiento de Al, Si y de Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros Ferrítico-Martensíticos (9-12% Cr)*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de física de materiales, Madrid.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento corrosivo a altas temperaturas del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera de combustión de refinería simulada: oxidación-carburización.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Estudiar la cinética de corrosión sobre el acero ASTM A335 P92 en el ambiente corrosivo.

Determinar mediante las técnicas de caracterización SEM y EDS la morfología de las fases formadas, además de la composición elemental en cada fase.

Determinar los cambios en la estructura del acero ASTM A335 P92, por medio de análisis de dureza y microdureza.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas elevadas, la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se refiere como oxidación a alta temperatura. La velocidad de ataque se incrementa con la temperatura, el espesor de la película superficial típicamente aumenta como un resultado de la reacción en las interfaces óxido/gas u óxido/metál debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido.⁷

Para un óxido no poroso el transporte iónico a través de la capa es la velocidad que controla el proceso. La estabilidad termodinámica, la estructura con defectos iónicos y ciertos rasgos morfológicos de la capa formada son factores claves que determinan la resistencia de una aleación a un medio ambiente específico. Si la costra es porosa (o es formada por especies en fase vapor) o no cubre completamente la superficie se tiene que una velocidad de reacción lineal es la que se cumple⁸.

Esta última circunstancia puede determinarse mediante la relación de Pilling-Bedworth:

$$\text{relación } P - B = \frac{A_O \rho_M}{A_M \rho_O} \quad (1)$$

⁷ Y. Lai, G. (2007). High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Ohio, Estados Unidos: ASM international.

⁸ Ibid.

Donde A_O es el peso molecular (o peso formula) del óxido, A_M es el peso atómico del metal y ρ_O y ρ_M son las densidades respectivas del óxido y del metal. En los metales que tienen una relación P-B menos que la unidad, la película de óxido tiene a ser porosa y no protectora porque es insuficiente para cubrir la superficie del metal. Si la relación es mayor a la unidad aparece una tensión de compresión en la película a medida que se forma. Si la esta relación es mayor que 2, el recubrimiento continuo de óxido puede romperse y descohesionarse, dejando expuesta continuamente una superficie metálica nueva y desprotegida⁹.

2.2 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS ¹⁰

La oxidación es la más importante reacción de corrosión a alta temperatura. Los metales o las aleaciones se oxidan cuando se calientan a temperaturas elevadas en el aire o en entornos altamente oxidantes, como lo son las atmósferas de combustión con exceso de aire y oxígeno. Muchos componentes metálicos como tubos calentadores, hornos en plantas químicas y petroquímicas, están sujetos a oxidación.

Los productos de combustión están constituidos principalmente por O_2 , N_2 , CO_2 y H_2O . Aunque las aleaciones en estos ambientes son oxidadas por el oxígeno, otros productos de combustión, tales como H_2O , pueden desempeñar un papel importante en la afectación del comportamiento de oxidación de la aleación. La oxidación puede conducir a una corrosión uniforme, picadura o ataque intergranular, presentando una morfología similar a la de los sistemas acuosos.

⁹ D. Callister, W. (2007). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. (3 ed., Vol. 2). Barcelona, España: REVERTÉ, S.A. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=YiWdEYEHBIAC&printsec=frontcover&source=gbg_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

¹⁰ Y. Lai, G. (2007). *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. Ohio, Estados Unidos: ASM international.

La oxidación también puede tener lugar en un ambiente “reductor” (es decir, el ambiente con un potencial bajo de oxígeno creado por la combustión), en este ambiente la cinética de oxidación es generalmente lenta. El desarrollo de una capa protectora de óxido puede ser lento para la mayoría de las aleaciones como resultado, los efectos de los contaminantes corrosivos pueden volverse más pronunciados dando lugar a otros modos de corrosión a alta temperatura, aunque la oxidación también interviene en la reacción de corrosión. La mayoría de los ambientes industriales tienen suficientes actividades de oxígeno (o potenciales) para permitir que la oxidación participe en la reacción de corrosión a alta temperatura, independientemente del modo predominante de corrosión. De hecho, la aleación depende a menudo de la reacción de oxidación para desarrollar una escala protectora de óxido para resistir el ataque de corrosión.

2.3 OXIDACIÓN-CARBURIZACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

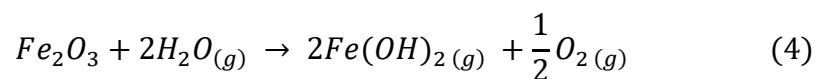
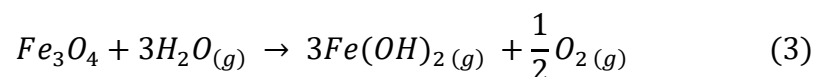
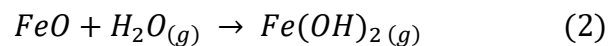
La carburización es un problema de corrosión a alta temperatura experimentado en procesos industriales tales como la producción de etileno, el reformado del gas natural y la gasificación del carbón. El fenómeno se produce principalmente en la industria petroquímica, donde el etileno se produce en hornos de pirólisis por craqueo térmico de hidrocarburos en una mezcla de hidrocarburos de vapor a temperaturas de hasta 1100°C. La carburización tiene lugar a altas temperaturas, y da como resultado el deterioro de las aleaciones base Fe, Ni y Co. Existen varios procesos de daños causados por la carburización, tales como la formación de carburos internos en aceros de alta aleación en entornos carbonosos y la descomposición de materiales metálicos en un polvo de grafito y partículas metálicas en atmósferas fuertemente carburantes¹¹.

¹¹ G.F. Samaras, & G.N. Haidemenopoulos. (9 de Marzo de 2015). Carburization of high-temperature steels: A simulation-based ranking of carburization resistance. *Engineering Failure Analysis*, 29-36.

2.4 EFECTO DEL VAPOR DE AGUA EN LA OXIDACIÓN

Los aceros que presentan en su estructura intergranular porcentajes de cromo y molibdeno son considerados resistentes a la oxidación en presencia de vapor de agua a temperaturas elevadas, ya que forma una capa de óxido ricos en cromo y que a su vez las presiones parciales de estas especies son más bajas de 1×10^{-12} pascales, lo que conlleva a predecir que la reacción del óxido de cromo y el vapor de agua es muy poca para formar el hidróxido de cromo. La wustita (FeO) es la fase sólida más estable y de mayor cantidad, por lo tanto, el vapor de agua no puede entrar fácilmente en contacto con el cromo de la capa de óxido y reaccionar para producir el hidróxido de cromo volátil. El hidróxido de hierro $Fe(OH)_2$ es la especie gaseosa que se forma en mayor proporción y le siguen el hidróxido de molibdeno $MoO_2(OH)$ y el hidróxido de níquel $Ni(OH)_2$ ¹².

En trabajos anteriores de oxidación en presencia de vapor de agua se ha reportado el hidróxido de hierro $Fe(OH)_2$ y plantean algunas reacciones que explican la formación de esta especie:



¹² Marulanda Arevalo, J. L., Remolina Millan, A., & Baron, J. A. (Junio de 2013). Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750°C. *DYNA, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de minas, 80(179)*, 151-156.

Por otro lado, en diferentes artículos se ha estudiado el efecto de vapor de agua en la cinética de la formación de alúmina y se ha evidenciado que esta se ve ligeramente afectada¹³.

2.5 CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS USADOS A ALTAS TEMPERATURAS

Existen cuatro clases de aceros que se utilizan para equipos que trabajan a altas temperaturas: aceros al carbono, inoxidable austeníticos, inoxidable ferríticos y aceros con aleación de cromo y molibdeno. Las propiedades que debe tener un acero para trabajar a altas temperaturas se presentan en el anexo A ¹⁴.

2.6 ACERO ASTM A335 P92

Este acero ferrítico es ampliamente utilizado para la fabricación de tubos para calderas de potencia, intercambiadores de calor, calderas y supercalentadores, en un rango de temperatura entre 450 y 700° C. Comúnmente se encuentran en la industria de generación de energía. Este material además de ser una aleación con excelentes propiedades estructurales, 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, así mismo este acero presenta buena resistencia a la oxidación bajo condiciones extremas.¹⁵

¹³ J. Sauders, S. R., Monteiro, M., & Rizzo, F. (2008). The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science* (53), 775-837.

¹⁴ Marín, J., & Guillén, S. (2013). Diseño y cálculo de intercambiadores de calor monofásicos. Madrid, España: Parainfo S.A. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=PfVRAgAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.

¹⁵ Peña B, D. Y., Estupiñan D, H., Chacón Nava, J., Infazon, D., & Alvarez, A. (2014). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 12(2), 5-13.

La composición química del acero ASTM A335 P92 fue suministrada por el laboratorio de pruebas tecnológicas y de análisis de Italia (Ansaldo Caldaie S.p.A) tal como se muestra a continuación.¹⁶

Tabla 1. Composición química en peso del acero ASTM A335 P92

Grado	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr
P92	0,115	0,454	0,013	0,0033	0,220	0,119	9,14
	%Mo	%V	%N	%W	%Nb	%B	%Al
	0,4	0,155	0,039	1,979	0,055	0,0022	0,011

Fuente: SMT laboratorio prove tecnologiche ed analisi (Tenaris)

En la tabla 1 se presenta la composición química del acero ASTM A335 P92, en donde la adición de cada uno de los elementos en este acero cumple una serie de funciones de acuerdo a sus componentes principales; se observa que su alto contenido en cromo hace a este acero ideal para los procesos en altas temperaturas.

Los efectos de los diferentes elementos de aleación en las propiedades mecánicas de los aceros ferríticos se presentan en el anexo B ¹⁷.

2.7 CINÉTICA DE OXIDACIÓN ¹⁸

Los datos cinéticos son una prueba directa de la medida de la velocidad de oxidación como función de la temperatura, el tiempo de exposición y composición de la aleación. Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o aleación se oxida a elevadas temperaturas pueden interpretarse como una serie de pasos sucesivos, como sigue:

¹⁶ Ibid.

¹⁷ Serna Gil, J. A., Merchan, R., & Afanador Díaz, W. (1999). *Aceros ferríticos Cromo Molibdeno*. ICP - Instituto Colombiano del Petróleo. Piedecuesta: ICP - Instituto Colombiano del Petróleo.

¹⁸ Martínez Villafañe, A., Chacón Nava, J. G., Gaona Tiburcio, C., Almeraya Claderón, F. M., & González Rodríguez, J. G. (2002). *Oxidación en Alta Temperatura*.

1. Adsorción inicial del oxígeno sobre el metal.
2. Reacción química para formar la capa de óxido sobre el metal.
3. Nucleación y crecimiento lateral del óxido, además se presentará una difusión del oxígeno
4. Formación de una capa de óxido continua que puede proteger el metal.
5. Formación de una capa de óxido no protectora debido a su excesivo espesor.
6. Presencia de macro grietas en la capa de óxido y posible evidencia de fases fundidas.

En un proceso cinético el paso más lento es el que controla la velocidad de reacción. La experiencia muestra que esencialmente tres tipos de ecuaciones son observadas en oxidación en alta temperatura; estas se explican en detalle en el anexo C.

Tabla 2. Leyes cinéticas de oxidación.

Lineal	Parabólica	Logarítmica
$X = K_1t + C_1$	$X^2 = K_p t + C_p$	$X = K_{ln} \ln(t + t_0) + A$
		$X = K_{ln} \ln(Bt + 1)$

Fuente: Adaptado de Martínez Villafañe, A., Chacón Nava, J. G., Gaona Tiburcio, C., Almeraya Claderón, F. M., & González Rodríguez, J. G. (2002). Oxidación en Alta Temperatura.

Donde K_1 , K_p , K_{ln} son constantes de reacción y C_1 y C_p son constantes de integración, donde A y B son constantes, t es el tiempo y X puede representar el espesor del óxido consumido por unidad de superficie o la ganancia de peso por unidad de área.

2.8 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

La respuesta a la pregunta de si una reacción química puede ocurrir o no nos la da la segunda ley de la termodinámica. Dado que las condiciones más frecuentes en las reacciones a altas temperaturas son la temperatura y la presión constantes, la segunda ley se escribe más convenientemente en términos de la energía libre de Gibbs (G°) de un sistema¹⁹:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (5)$$

Donde ΔH° y ΔS° representan, respectivamente, los cambios de entalpía y entropía estándar originadas como consecuencia de la formación del óxido²⁰ [19]. En estas condiciones, la segunda ley establece que el cambio de energía libre de un proceso tendrá la siguiente significación: $\Delta G^\circ < 0$, la reacción esperada será espontánea; $\Delta G^\circ = 0$ corresponde al equilibrio; $\Delta G^\circ > 0$, el proceso es termodinámicamente imposible²¹.

Para que haya formación de un óxido en una superficie metálica se debe cumplir la siguiente afirmación: el potencial de oxígeno (P_{O_2}) en el ambiente debe ser mayor que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido²². La ecuación de la energía de Gibbs anteriormente descrita nos ayuda principalmente a calcular el valor de esta presión parcial de oxígeno en el ambiente.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot P_{O_2}} \right) \quad (6)$$

¹⁹ Neil, B., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2006). *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* (2 ed.). New York: Cambridge University Press.

²⁰ Flores Briceño, R. (2012). *Corrosión y protección de metales*. Texto universitario, Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Facultad de ingeniería química y metalúrgica, Huacho.

²¹ Neil, B., Meier, G. H., & Pettit, F. S. (2006). *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* (2 ed.). New York: Cambridge University Press.

²² Y. Lai, G. (2007). *High-Temperature Corrosion and Materials Applications*. Ohio, Estados Unidos: ASM international.

Para sustancias puras la actividad del metal y del óxido (a_{MO_2}, a_M) son iguales a la unidad obteniendo finalmente:

$$\Delta G^\circ = RT \ln(P_{O_2}) \quad (7)$$

$$P_{O_2} = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (8)$$

2.9 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA DE RAYOS X (EDS)

Determina los cambios físicos y químicos después de la exposición del material a las atmósferas de corrosión de estudio y este es considerado un análisis cualitativo de la muestra. Para realizar este tipo de análisis es necesario preparar las muestras con una resina, comúnmente llamada baquelita; ésta se usa como un soporte donde el cupón se depositará en el centro de la misma. Luego la muestra se llevará a un proceso de devastado hasta obtener una apariencia tipo espejo en el acero ²³. Esta técnica permite:

1. Determinar la morfología de las capas de óxidos formados.
2. La composición elemental de puntos seleccionados entre las capas.
3. Perfil de composición entre las capas de los óxidos presentes.
4. Medir el espesor medio de las escamas de óxido generados después de cada experimento.

²³ Muelas Gamo, R. (2016). *Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Madrid.

En general determina la composición química bajo el área de observación, los especímenes se observan en sección transversal, este análisis revela importantes variaciones de composición capa por capa.

2.10 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

2.10.1 Análisis de dureza. La dureza no es una propiedad fundamental de los materiales metálicos, aunque se relaciona con sus propiedades elásticas y plásticas. La dureza es la medida de resistencia que un metal opone a la deformación plástica localizada en su superficie, determinándose mediante los correspondientes ensayos y dependiendo de la facilidad con las que se deforme plásticamente el material al ser ensayado²⁴ .

Se utilizan diversos métodos para realizar ensayos de dureza por penetración estática como, por ejemplo:

1. Brinell
2. Rockwell
3. Vickers

La diferencia entre estos tres métodos para realizar ensayos de dureza la marca la forma de indentador, la carga aplicada en el ensayo y el modo de presentar los resultados²⁵ ; en el anexo C se presentan en detalle cada uno de los métodos para determinar la dureza.

2.10.2 Análisis de microdureza. Los ensayos de microdurezas se caracterizan por aplicar cargas mucho menores que en los ensayos de dureza, ya que no superan

²⁴ Barroso Herrero, S., Gil Bercero, J. R., & Camacho López, A. M. (2008). *Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones* (1 ed.). Madrid, España: Librería Universidad Nacional de Educación a Distancia .

²⁵ Ibid.

los 1.000 gf. En los ensayos Knoop y Vickers (anexo C) se utilizan pequeños indentadores piramidales de diamante. Al ser muy importante la medida exacta de la huella es necesario preparar adecuadamente la muestra mediante el correspondiente desbaste seguido del adecuado pulido. Se utilizan para medir la dureza de regiones muy pequeñas, como por ejemplo en láminas delgadas de materiales metálicos que presentan finas capas de corrosión²⁶.

Oficialmente, las cargas aplicadas deberán expresarse en Newton (N). No obstante, históricamente las cargas se expresan en kilogramo-fuerza (kgf), gramo-fuerza (gf) o libra (p). La correlación entre kgf, kp y N es: $1 \text{ kgf} = 1000 \text{ gf} = 1 \text{ kp} = 9,81 \text{ N}^{27}$.

Cómo seleccionar el método del ensayo²⁸:

Cuando se seleccione un método, deberá considerarse:

1. El tipo de material que se someterá al ensayo
2. Si es necesario cumplir alguna normativa concreta
3. La dureza aproximada del material
4. Homogeneidad/Heterogeneidad del material
5. El tamaño de la pieza
6. Si se necesita embutición
7. La cantidad de muestras que se someterán a un ensayo
8. La precisión necesaria del resultado

²⁶ Barroso Herrero, S., Gil Bercero, J. R., & Camacho López, A. M. (2008). *Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones* (1 ed.). Madrid, España: Librería Universidad Nacional de Educación a Distancia .

²⁷ Struers Ensuring Certainty: Acerca de los ensayos de dureza. Struers, Suc. en España. Recuperado de: <http://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Hardness-testing>

²⁸ *Ibíd.*

4. ESTADO DEL ARTE

Xaubet y colaboradores, en 2000, presentaron un estudio sobre el comportamiento en transformación y la evolución microestructural de un acero ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo (TEC), el material fue austenizado a 1050 °C y luego enfriado a velocidades controladas (300, 50 y 15 °C / h), a su vez determinaron y caracterizaron las fases presentes en las muestras obtenidas y concluyeron que las muestras cuyas velocidades de enfriamiento estuvieron en los límites del rango (300, 50 y 15 °C / h) presentaron estructuras completamente martensítica y completamente ferrítica²⁹ .

Peña Ballesteros y colaboradores, en 2014, describieron el comportamiento del acero ASTM A335 P92 bajo un proceso de oxidación isotérmica y cíclica en un rango de temperaturas entre 450°C y 700°C, en una atmósfera oxidante. Según los estudios realizados reportaron que bajo condiciones isotérmicas la velocidad de crecimiento de los óxidos presenta un comportamiento tipo parabólico, mientras que en la oxidación cíclica describieron un comportamiento tipo para-lineal³⁰ .

Peña Ballesteros y colaboradores, en 2016, evaluaron la oxidación del acero ASTM A335 P92 en una mezcla de sales 40% K₂SO₄ - 60% NaCl a temperaturas de 500°C a 700°C, a intervalos de 50°C con tiempos de exposición de 1, 3, 10, 30, 100 y 150 horas, utilizando la norma estandarizada por la Federación Europea de Corrosión. Según los estudios realizados pudieron determinar los productos de corrosión presentes en el acero, demostrando que las especies corrosivas como el Cl⁻, SO₄⁻ no reaccionan con los elementos de aleación del acero, observando que

²⁹ Xaubet, M., Danón, C., & Ramos, C. (2013). Caracterización de aceros ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo. *IAEA - INIS*, 46, 9-13.

³⁰ Peña B, D. Y., Estupiñan D, H., Chacón Nava, J., Infazon, D., & Alvarez, A. (2014). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 12(2), 5-13.

las capas de óxido formadas muestran una buena estabilidad y adherencia, lo cual confirma la protección del metal por estas sustancias ³¹.

Mayorga Niño y Rueda Patiño, en 2017, estudiaron del acero ASTM A335 P92 bajo un gas típico de los procesos de combustión (O₂-N₂), con la presencia de vapor de agua a temperaturas de 650 y 750°C, para evaluar su comportamiento frente a la corrosión. Evidenciaron un comportamiento parabólico propio de compuestos protectores; igualmente apreciaron la formación de nitruros y de fases cristalinas como la α -Hematita y magnetita³².

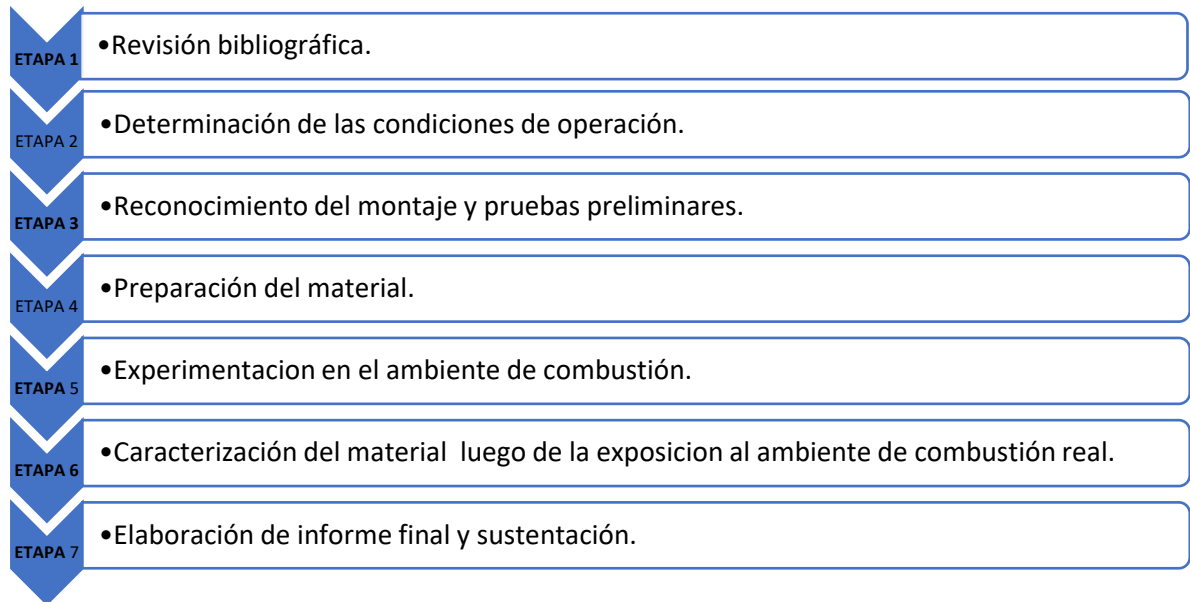
³¹ Rodríguez Pérez, J., Santos Sánchez, E., Peña Ballesteros, D. Y., Sandoval Amador, A., & Estupiñan Durán, H. A. (2016). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄ - NaCl. *Revista Ingeniería y Desarrollo*, 34(1), 44-63.

³² Mayorga, Natalia, Rueda, María. Evaluación de la corrosión del acero ASTM A335 P92 sometido a altas temperaturas bajo una atmósfera de oxidación-nitridación típica de una refinería. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. 2017, p.38.

5. METODOLOGÍA

Para el presente trabajo de investigación se llevó a cabo una serie de etapas secuenciales, tal como se muestra en la siguiente figura:

Figura 1. Metodología utilizada en el trabajo de investigación



4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se efectuó una búsqueda minuciosa de material bibliográfico con el objetivo de conseguir la mayor cantidad de información de relevancia que ayudó con la realización de este proyecto de investigación, dentro de los materiales consultados se encontraron: trabajos de grado, artículos científicos, tesis doctorales, libros, entre otros.

4.2 DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN

La selección de la mezcla de gases corrosivos se hizo teniendo en cuenta la composición molar de una mezcla modelo de gases de la refinera de

Barrancabermeja. Esta selección se realizó tomando como referencia los registros cromatográficos históricos de la misma refinería anteriormente mencionada.

Asimismo, tomando como referencia las composiciones de los gases de ésta refinería, se realizó una simulación en la herramienta HYSYS 8.0, en el cual se utilizó un exceso de aire del 10% reportado en los hornos de la refinería de Barrancabermeja y la mezcla modelo (C1)³³ [25], de la cual se extrajeron los compuestos que conforman el ambiente corrosivo estudiado: O₂-CO₂-H₂O. El flujo fue de 31 cm³/min y se debe mantener constante; se conservaron las relaciones molares de los productos teóricos de combustión obtenidos, estos datos se pueden detallar en el anexo E. Para determinar las condiciones de operación se tomó como referencia las condiciones a las cuales operan los hornos en la refinería de Barrancabermeja³⁴ [25], presentes en la tabla 7 del anexo E. La experimentación se llevó a cabo siguiendo la norma JIS Z 2281-1993 “Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials”³⁵.

4.3 RECONOCIMIENTO DEL MONTAJE Y PRUEBAS PRELIMINARES

4.3.1 Montaje Experimental. El diseño experimental está compuesto por una bala que contiene la mezcla de gases (O₂-CO₂), además de un horno horizontal compuesto por: una resistencia eléctrica encargada de proporcionar el calor necesario para alcanzar la temperatura de trabajo en el horno, un reactor interno de cerámica con su respectivo controlador de temperatura³⁶. También se cuenta con

³³ Cala, O., Viatcheslav, K., & Saavedra, J. (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refinerías sobre las características del proceso de combustión. *Ingenierías Universidad de Medellín*, 12(23), 101-111.

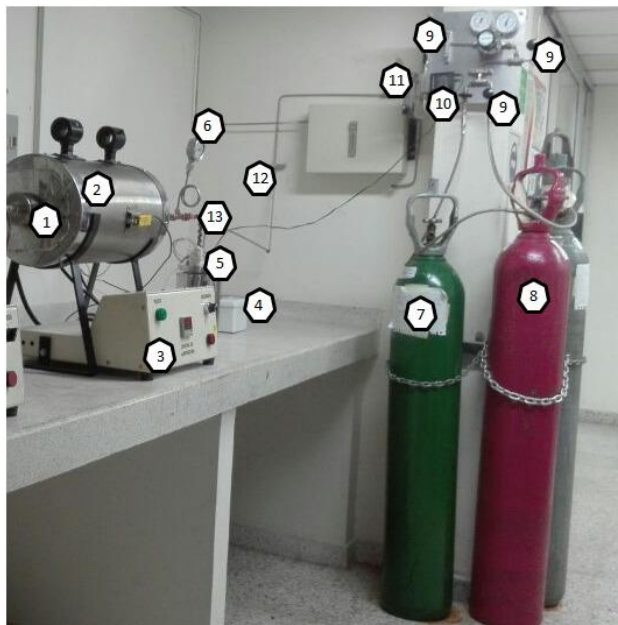
³⁴ Ibid.

³⁵ JIS STANDARD Z228. Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Japanese industrial standard. s. l.: The Foundation of Osaka Science & Technology Center, 1993.

³⁶ Peña Ballesteros, D., Vásquez Quintero, C., Laverde Cataño, D., & Serna G, A. (Marzo - Abril de 2012). Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. *Revista de Metalurgia*, 48(2), 97-106.

toda la instalación y tubería requerida para garantizar el paso del flujo de la mezcla de gases y vapor de agua con su respectivo medidor de flujo, presión y válvulas de seguridad. Sin embargo, para la entrada de vapor de agua es necesaria la adecuación de un burbujeador que opera a 81°C con el fin de obtener el flujo requerido de agua. Los equipos a utilizar se ilustran en la siguiente figura 2.

Figura 2. Equipos utilizados en la experimentación



Donde, (1) Reactor con el porta cupones y los cupones. (2) Horno piro tubular horizontal. (3) Controlador de temperatura del horno. (4) Controlador de temperatura del burbujeador. (5) Burbujeador. (6) Manómetro. (7) Bala de O₂-CO₂. (8) Bala de Argón. (9) Válvulas de seguridad. (10) Flujómetro digital. (11) Rotámetro. (12) Tubería. (13) Cordón de calentamiento.

4.3.2 Calibración de equipos. La calibración del horno tubular horizontal que está ubicado en las instalaciones del parque tecnológico Guatiguará, específicamente en el grupo de investigaciones en corrosión GIC, laboratorio a altas temperaturas, se realizó con la colaboración del personal de mantenimiento tecnológico de la

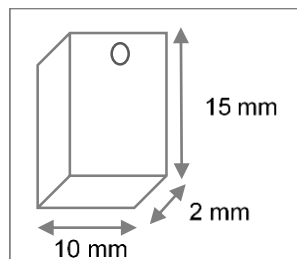
Universidad Industrial de Santander, haciendo uso de un termómetro, el cual opera con un porcentaje de error menor a un grado de temperatura.

Para el proceso de humidificación del gas seco, se utilizó un burbujeador con su respectivo lector y control de temperatura, este se ajustó teniendo en cuenta el flujo másico de vapor de agua requerido (2.15 g/h) en el ambiente de estudio. Para poder determinar la temperatura de operación se utilizó gel de sílice, y por medio de la técnica de gravimetría discontinua se realizó la medición de la masa inicial y al transcurrir una hora se efectuó nuevamente la medición de masa obteniendo de esta manera el flujo másico de agua en el burbujeador; esta calibración se hace por triplicado con el fin de dar confiabilidad a la medición.

4.4 PREPARACIÓN DEL MATERIAL

Para la realización de los ensayos se utilizó un corte del acero ASTM A 335 P92. Este material se preparó previamente mediante un proceso denominado corte de hilo en donde un disco da la forma de paralelepípedo rectangular con dimensiones específicas de 15 mm de alto, 10 mm de largo y 2 mm de ancho, además un orificio de 1.0 mm de diámetro y a una distancia de 1.0 mm del borde superior.

Figura 3. Dimensiones y forma de los cupones utilizados para oxidación-carburización



Seguido del corte fue necesario someter los cupones a un proceso de desbastado donde se usaron papel de lijas de carburo de silicio de 80, 120, 300, 800 y 1200. Finalmente fue necesario sumergir en acetona los cupones en un baño ultrasónico de 10 minutos con el fin de eliminar cualquier tipo de impureza y después se realizó el pesaje inicial. Este proceso es referenciado por la norma ASTM G1-03 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”³⁷.

4.5 EXPERIMENTACIÓN EN EL AMBIENTE DE CORROSIÓN

En esta etapa se procedió a realizar la experimentación en el ambiente de corrosión teniendo en cuenta las condiciones de operación que se encuentran en la tabla 3. Estas consideraciones se citan a continuación:

Tabla 3. Condiciones de operación

Variables	Unidad	Valor
Presión	atm	1
Temperatura	°C	450 y 550
Flujo	cm ³ /min	31
Tiempo de exposición	h	1-10-20-50-100
Composición del gas	%mol	6.33 O ₂ 33 CO ₂ 60.58 H ₂ O

Con base en el cronograma de ejecución de los experimentos presentados en el anexo F se realizaron 10 pruebas, en las cuales la secuencia de ejecución del proceso consistió en:

³⁷ JIS STANDARD Z228. Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Japanese industrial standard. s. l.: The Foundation of Osaka Science & Technology Center, 1993.

- i. Ajustar el set point de temperatura del horno a utilizar hasta 450°C ó 550°C dependiendo del experimento a realizar y esperar alrededor de una hora mientras estos alcanzaban la temperatura deseada, al mismo tiempo, y para garantizar un ambiente inerte antes de iniciar el experimento se habilita el paso de argón a través de las líneas de paso hacia el horno.
- ii. Tan pronto el horno alcanzaba la temperatura de experimentación; se procedió a encender y ajustar el set point de la temperatura hasta 81°C en el burbujeador.
- iii. Una vez que todos los equipos necesarios se encontraban en las condiciones de experimentación se suspendía el flujo de argón y se habilitaba el paso del gas corrosivo para realizar los experimentos durante los tiempos de estudio los cuales fueron: 1, 10, 20, 50 y 100 horas.

4.6 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL LUEGO DE LA EXPOSICIÓN AL AMBIENTE CORROSIVO

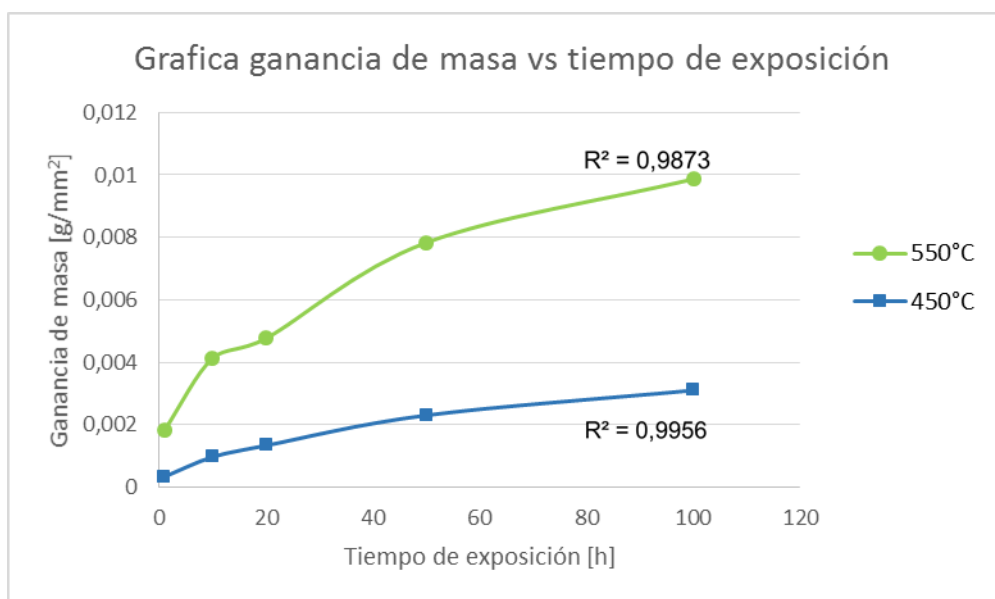
En esta etapa se realizó la caracterización del material mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) con el fin de determinar la morfología, composición elemental y espesor en las capas de óxidos formados después de la exposición del material ante el ambiente corrosivo; fueron seleccionadas las probetas del material con mayores tiempos de exposición. Los resultados arrojados por estas técnicas de caracterización se encuentran en el anexo G.

5. ANÁLISIS Y RESULTADOS

5.1 ESTUDIO CINÉTICO

Con los datos obtenidos mediante la técnica de gravimetría fue posible determinar las ganancias en masa del acero ASTM A335 P92 y de esta manera, graficar estos valores en función del tiempo de exposición, con el objetivo de determinar el comportamiento cinético por el cual se rige el sistema de oxidación-carburización estudiado. Estos resultados es posible encontrarlos en el anexo H.

Figura 4. Gráfica de ganancia de masa vs tiempo de exposición del proceso de oxidación-carburización a temperaturas de 450°C y 550°C.



La construcción de la figura 4 para los experimentos a 450°C y 550°C, se realizó por medio de la técnica de gravimetría discontinua. Asimismo, fue posible corroborar que, para sistemas a altas temperaturas, este tipo de metales sigue un modelo de crecimiento de tipo parabólico debido a la presencia de elementos aleantes como el cromo y el níquel. Las características de este tipo de metales hacen que durante la corrosión se forme una capa protectora en el acero evitando el crecimiento

indiscriminado de los óxidos no protectores^{38 39}. También fue posible observar que a medida que aumenta la temperatura y el tiempo de exposición, se incrementa la masa ganada por unidad de área. Es decir, existe una relación directa entre el aumento de la temperatura y la velocidad de corrosión⁴⁰.

Cabe resaltar que la ley parabólica acepta que la difusión de cationes del metal o los aniones del oxígeno es el paso determinante en el proceso de oxidación. Para esta cinética de corrosión se asume que las concentraciones de las especies que se difunden en la interfase del óxido-metal y óxido-gas son constantes y la difusividad de la capa de óxido no varía. Por lo tanto, esto implica que la capa de óxido es uniforme, continua y que presenta una fase simple⁴¹.

Se pudo inferir que la formación de las capas de óxido comenzó con la adsorción del ambiente corrosivo O₂-CO₂-H₂O sobre la superficie en estado sólido y siguiendo la secuencia ocurrió un intercambio iónico en el material y seguidamente la reacción intermolecular dando inicio al crecimiento de la capa protectora⁴².

5.1.1 Constantes Cinéticas de la velocidad de corrosión. Después de obtener el comportamiento tipo parabólico por el que se rige el crecimiento para este caso de estudio, mediante el ajuste lineal se obtuvieron los modelos cinéticos de crecimiento y las constantes cinéticas de corrosión graficando el cuadrado de la ganancia de

³⁸ Peña B, D. Y., Estupiñan D, H., Chacón Nava, J., Infazon, D., & Alvarez, A. (2014). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 12(2), 5-13.

³⁹ Rodríguez Pérez, J., Santos Sánchez, E., Peña Ballesteros, D. Y., Sandoval Amador, A., & Estupiñan Durán, H. A. (2016). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄ - NaCl. *Revista Ingeniería y Desarrollo*, 34(1), 44-63.

⁴⁰ Pryor, A., Réquíz, R., Berrocal, A., & Miranda, A. (1986). Comportamiento a la Oxidación a Altas Temperaturas de un Acero AISI 316 Modificado. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 6(1 & 2), 55-61.

⁴¹ Montes Rodríguez, M. (2007). *Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias*. Tesis profesional, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, D.F.

⁴² Peña Ballesteros, D., Vásquez Quintero, C., Laverde Cataño, D., & Serna G, A. (Marzo - Abril de 2012). Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. *Revista de Metalurgia*, 48(2), 97-106.

masa en función del tiempo presentados en la figura 5 y 6 para las temperaturas de 450°C y 550°C respectivamente, obteniendo la siguiente ecuación correspondiente al modelo de crecimiento parabólico:

$$X^2 = K_p t + C_p \quad (9)$$

Donde, K_p es la constante de crecimiento, X^2 es el cuadrado de la ganancia de masa, C_p es una constante de integración y t el tiempo de exposición.

Figura 5. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 450°C

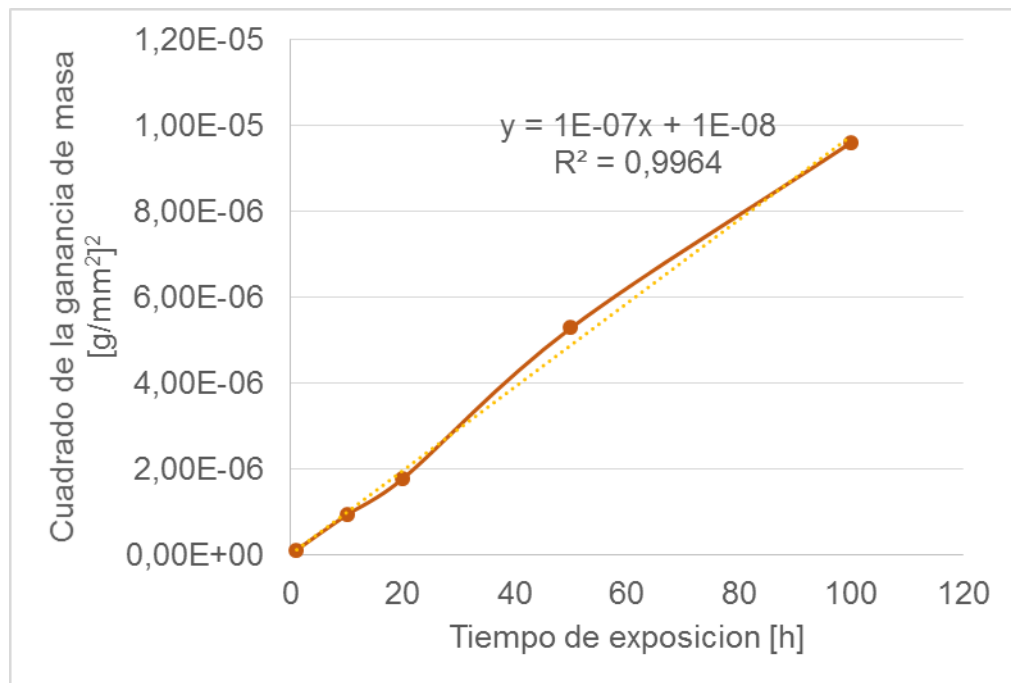
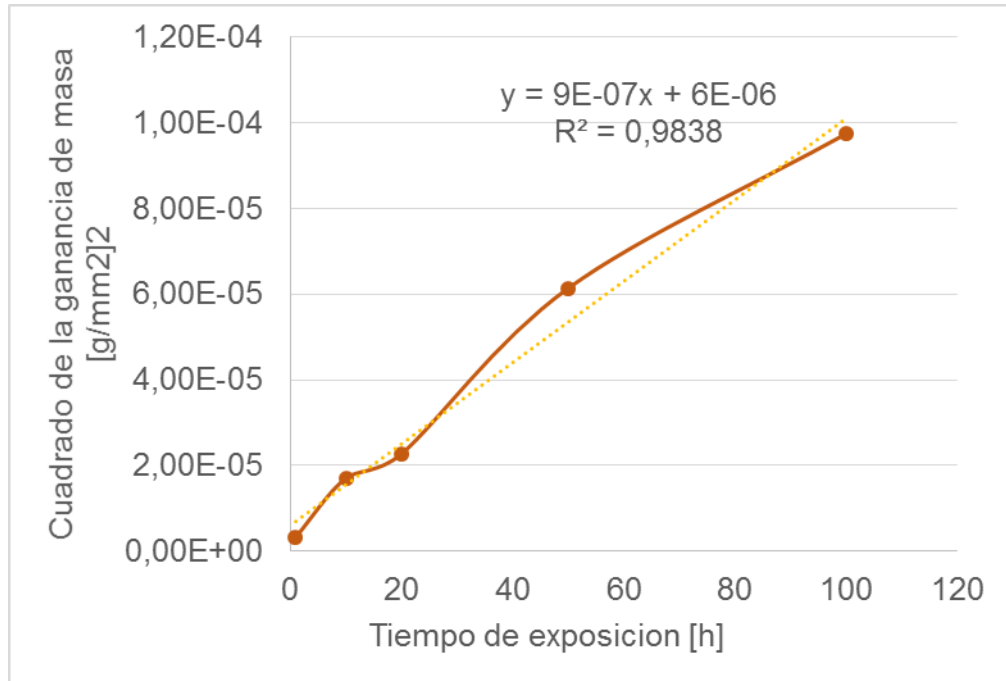


Figura 6. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 550°C



Este procedimiento se llevó a cabo a través de la herramienta Microsoft Excel; arrojando un coeficiente de correlación de 0.9964 y 0.9838 respectivamente para las temperaturas de 450 y 550°C, confirmando que existe una relación lineal entre el cuadrado de la ganancia de masa y el tiempo de exposición, así mismo en la tabla 4 se muestran las constantes cinéticas para estas temperaturas ya mencionadas.

Tabla 4. Constantes cinéticas

Temperatura [°C]	K_p [g²/mm⁴h]	Correlación
450°C	1×10^{-7}	0.9964
550°C	9×10^{-7}	0.9838

5.1.2 Comparación de resultados. Por medio de los distintos trabajos de investigación realizados por el grupo de investigación de corrosión (GIC) de la

Universidad Industrial de Santander, fue posible comparar los resultados obtenidos en el modelo cinético; específicamente se analizaron las constantes cinéticas en diferentes ambientes de corrosión, temperaturas y tiempos de exposición. Estas comparaciones fueron recopiladas en la Tabla 5.

Tabla 5. Comparación de constantes cinéticas

Tipo de acero	Ambiente corrosivo	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Kp [g ² /mm ⁴ h]
P92	Oxidación-nitridación [24]	650	1 a 200	2,01E-05
		750		2,43E-05
	Oxidación isotérmica y cíclica [14]	450	1 a 168	1,3,E-14
		550		8,9,E-14
	Oxidación-Carburización	450	1 a 100	1,00E-07
		550		9,00E-07
Oxidación-nitridación [30]	550	1 a 100	6,00E-07	

Después de recopilar los datos obtenidos para las constantes cinéticas de los diferentes trabajos de investigación se puede observar que para este tipo de acero se presentan la menores magnitudes de Kp para las temperaturas de 450 y 550°C respectivamente en un ambiente de oxidación isotérmica; estos resultados en comparación con este trabajo se deben a que el material estuvo expuesto al ambiente corrosivo durante periodos de tiempo entre 1 y 168 horas; viéndose afectada de manera directa la ganancia de masa, además en este trabajo realizado por Álvarez e Infanzón⁴³ no existe presencia de vapor de agua el cual es una condición influyente en el aumento de la velocidad de corrosión.

Por otro lado, para las atmósferas de corrosión de oxidación-nitridación se observaron constantes de crecimiento de mayor magnitud respecto a las atmósferas

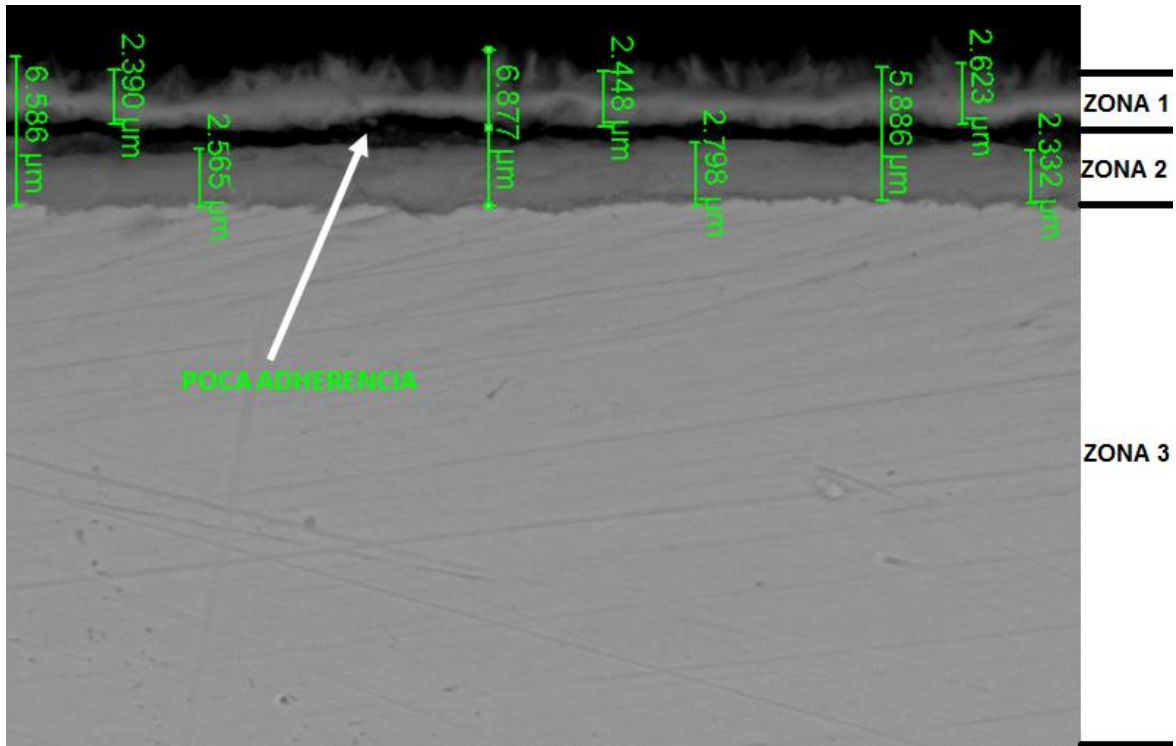
⁴³ Peña B, D. Y., Estupiñan D, H., Chacón Nava, J., Infazon, D., & Alvarez, A. (2014). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. *Revista Fuentes: El Reventón Energético*, 12(2), 5-13.

de oxidación; esto se debe principalmente a las elevadas temperaturas de exposición las cuales reportaron valores de K_p de $6,00E-07$, $2,01E-05$ y $2,43E-05$ $g^2/mm^4 h$ para las temperaturas de 550, 650 y 750 °C respectivamente, así mismo la influencia del tiempo de exposición juega un papel importante en el aumento de la velocidad de corrosión ya que en el trabajo realizado por Mayorga y Rueda [24] para temperaturas de 650 y 750 °C se evaluaron tiempos de exposición hasta 200 horas, reportando constantes cinéticas de mayor magnitud que las presentadas en este trabajo; cabe resaltar que en el trabajo realizado por Espinosa y Franco [30] se reportó una constante cinética de magnitud $6,00E-07$ similar a la reportada en este trabajo a una temperatura de 550°C la cual fue $9,00E-07$.

5.2 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

El análisis micrográfico mediante SEM-EDS se realizó con el fin de determinar la morfología y composición elemental de las capas presentes en el acero después de la exposición. En la figura 6 se presenta la imagen arrojada por el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de un corte transversal después de ser puesto en baquelita, para una temperatura de exposición de 450° C y un tiempo de exposición equivalente a 100 horas bajo la atmósfera de estudio $O_2-CO_2-H_2O$.

Figura 7. Imagen del análisis realizado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a una probeta expuesta a temperatura de 450 °C, (5000x) durante 100 horas



Fuente: Laboratorio de Microscopia - UIS

En esta figura fue posible observar la formación de dos capas de óxidos representadas por las zonas 2 y 3; las cuales se encuentran no adheridas entre sí. Esto se debe principalmente a la presencia de vapor de agua, el cual penetra la superficie interna de las capas desprendiéndolas y afectando negativamente al metal causando disminución de la protección contra la corrosión a elevadas temperaturas⁴⁴, la zona 2 representa la superficie interna que está formada por una

⁴⁴ Muelas Gamo, R. (2016). *Recubrimientos resistentes a los fenomenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Madrid.

capa altamente compacta y homogénea la cual se encuentra fuertemente adherida a la superficie del metal ⁴⁵.

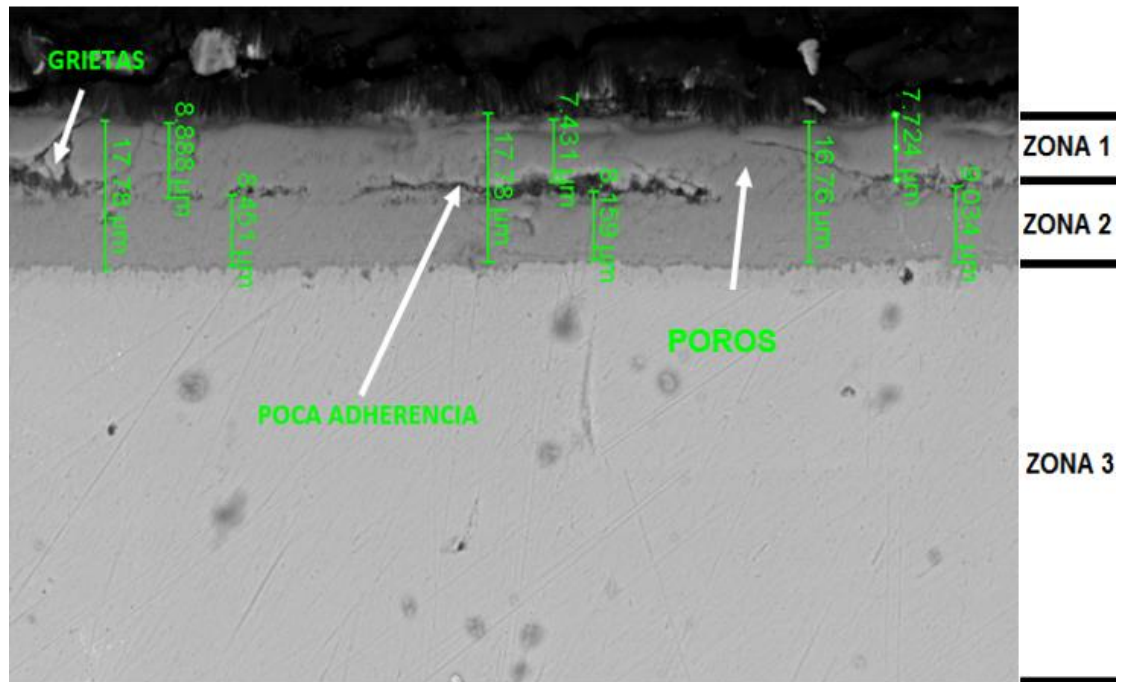
Con base en los espectros arrojados por la técnica de caracterización EDS presentes en el anexo G, fue posible observar la composición elemental en cada una de las zonas presentes en la figura 10; en la que se concluye que en la zona 2 están presentes en mayor proporción los elementos Fe, O, Cr, C. Esta zona presenta un espesor aproximadamente de 2.565 μm y acorde con la literatura se puede inferir que en esta zona podrían encontrarse productos de corrosión tales como: Magnetita (Fe_3O_4), cromita (Cr_2O_3) y hematita (Fe_2O_3). La zona 3 presenta un espesor de 2.487 μm , donde fue posible evidenciar principalmente los elementos Fe y O en mayor proporción; la presencia de estos elementos supondría una posible formación de óxidos de tipo wüstita (FeO) característicos por tener un deficitario en cationes y por tanto una alta conductividad iónica lo que provocaría una disminución en el carácter protector de la capa ⁴⁶.

De modo similar en la figura 7 se presenta la imagen arrojada por el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de un corte transversal después de ser colocado en baquelita, para un tiempo de exposición de 550°C a 100 horas de exposición bajo la atmósfera de estudio $\text{O}_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

⁴⁵ Peña Ballesteros, D., Vásquez Quintero, C., Laverde Cataño, D., & Serna G, A. (Marzo - Abril de 2012). Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. *Revista de Metalurgia*, 48(2), 97-106.

⁴⁶ Muelas Gamo, R. (2016). *Recubrimientos resistentes a los fenomenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Madrid.

Figura 8. Imagen del análisis realizado por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) a una probeta expuesta a temperatura de 550 °C, (2000x) durante 100 horas.



Fuente: Laboratorio de Microscopia - UIS

En esta figura fue posible evidenciar fisuras o grietas presentes en la interfase de óxidos entre las zonas 2 y 3. Generalmente la capa protectora está compuesta por óxidos de cromo los cuales interaccionan con el vapor de agua en la matriz, promoviendo la formación de óxidos base hierro que se caracterizan por ser menos protectores y que influyen en un aumento considerable de la velocidad de oxidación. La degradación de esta capa de óxido se produce debido a que el vapor de agua reacciona con el óxido de cromo generando especies volátiles tales como los de oxi-hidróxidos de cromo ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$), reduciendo la estabilidad de la película ⁴⁷. En cuanto a los espectros arrojados por la técnica de caracterización EDS fue posible evidenciar alto contenido de elementos como Fe, O en las capas externas y además

⁴⁷ Muelas Gamo, R. (2016). *Recubrimientos resistentes a los fenomenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua*. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Madrid.

alto contenido de Cr en las capas internas para las temperaturas de 450 °C y 550°C; cabe resaltar que para esta última temperatura además se evidenció la difusión de elementos como el W, Mn, Mo que se encontraban presentes en la matriz metálica en menor porcentaje.

5.3 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

Para los ensayos de dureza y microdureza (ver anexo J), se sometió el material ante cargas de 60Kgf y 50gf respectivamente con el fin de determinar posibles cambios en la microestructura del material, y variaciones con respecto de la posición.

La dureza promedio para el acero ASTM A335 P92 antes de ser expuesto al ambiente corrosivo fue de 60,2 HRA. Para la probeta expuesta a 550°C y 100 horas se notó una leve disminución en el valor de la dureza; siendo este de 54,33 HRA, lo que indica que el material ha sufrido cambios microestructurales que pueden deberse a un incremento en el tamaño de grano; este incremento en el tamaño de grano debido al incremento de la temperatura ocasiona precipitación de los carbonos que están presentes en la matriz ferrítica haciendo que disminuya la dureza del material^{48 49}

Así mismo, con el fin de observar posibles variaciones con respecto de la posición, se realizó un análisis de la microdureza del material en diferentes puntos de la superficie de la probeta. El valor inicial de microdureza del material fue de 310,9 HV, donde se pudo observar una disminución con respecto al valor de microdureza para un tiempo de exposición de 100 horas y 550°C que fue de 221,1 HV siendo esto una posible consecuencia de la distribución de los elementos que están presentes

⁴⁸ Barbadikar, Dipika, et al. Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En revista: International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2015, p. 97-105.

⁴⁹ Saavedra Rueda, J., Amézquita García, J. C., Díaz Burgos, L. M., Laverde Cataño, D., Bolívar Osorio, F. J., & Pérez Trujillo, F. (2010). Evaluación del daño por carburización de un tubo retirado de servicio de un horno de pirólisis. *Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 20(2), 19-30.

en la matriz del metal ya que esta distribución no es homogénea y es posible encontrar puntos en donde exista mayor porcentaje de carbono, así mismo los cambios en estas propiedades pueden estar relacionados a la precipitación de los carbonos presentes en la matriz metálica afectando las propiedades mecánicas del acero⁵⁰

⁵⁰ Saavedra Rueda, J., Amézquita García, J. C., Díaz Burgos, L. M., Laverde Cataño, D., Bolívar Osorio, F. J., & Pérez Trujillo, F. (2010). Evaluación del daño por carburización de un tubo retirado de servicio de un horno de pirólisis. *Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 20(2), 19-30.

6. CONCLUSIONES

Se logró obtener un modelo de crecimiento parabólico siguiendo la norma JIS Z 2281-1993 "*Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials*". Los valores obtenidos para las constantes cinéticas se encuentran enmarcados en el rango de datos reportados en investigaciones realizadas con este material en presencia de vapor de agua. Asimismo, se observó una relación directa entre la velocidad de corrosión, la temperatura y el tiempo de exposición.

Por medio de las técnicas de caracterización SEM se identificaron las capas formadas bajo la atmósfera corrosiva de oxidación-carburización, en donde se apreciaron dos capas bien definidas, además, por medio de la técnica de caracterización EDS se logró cuantificar el espectro de los elementos presentes, en donde estas películas estaban compuestas en su mayoría de Cr, Fe y O en las capas adyacentes al metal y Fe y O en las capas externas.

Por medio de los ensayos de dureza y microdureza se obtuvo una disminución de estas propiedades atribuyéndose esto al posible incremento en el tamaño de los límites de grano, igualmente, también puede atribuirse esta disminución a la precipitación del carbono presente en la capa martensítica.

7. RECOMENDACIONES

El autor de este trabajo de investigación sugiere aumentar las temperaturas y tiempos de exposición para el estudio de la carburización en este material, debido a que a nivel industrial este acero también es utilizado en equipos que operan a temperaturas superiores a 550°C. De igual manera, se sugiere realizar análisis de difracción de rayos X y/o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X para determinar los productos de corrosión formados.

BIBLIOGRAFÍA

BARBADIKAR, Dipika, et al. Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En revista: International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2015, p. 97-105.

BARROSO HERRERO, Segundo, GIL BERCERO, José Ramón, & CAMACHO LÓPEZ, Ana María (2008). Introducción al conocimiento de los materiales y sus aplicaciones (1 ed.). Madrid, España: Librería Universidad Nacional de Educación a Distancia.

BOLIVAR OSORIO, Francisco Javier (2007). Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimiento de Al, Si y de Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros Ferrítico-Martensíticos (9-12% Cr). Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de física de materiales, Madrid.

BOTELLA, J., ALMAGRO, J., OTERO, E., HIERRO, P., & MERINO, C. (mayo de 1998). Comportamiento a altas temperaturas de aceros inoxidable austeníticos refractarios: Formación de fase α y oxidación al aire. Revista de Metalurgia, 67-70.

CALA, Oscar, VIATCHESLAV, Kafarov, & SAAVEDRA, Jaqueline (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refinarias sobre las características del proceso de combustión. Ingenierías Universidad de Medellín, 12(23), 101-111.

D. CALLISTER, William (2007). Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. (3 ed., Vol. 2). Barcelona, España: REVERTÉ, S.A. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=YiWdEYEHBIAC&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

ESPINOSA, Lizeth, FRANCO, Edna. Estudio del comportamiento del acero ASTM A335 P92 bajo una atmósfera oxidación-nitruración continua a altas temperaturas. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniera Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. 2017, p.39.

FLORES BRICEÑO, Ranulfo (2012). Corrosión y protección de metales. Texto universitario, Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Facultad de ingeniería química y metalúrgica, Huacho.

Foundation of computational thermodynamics. (1995-2003). Recuperado en Julio de 2017, de Thermo-Calc software AB: http://www.hermocalc.com/media/8136/tcc_usersguide.pdf.

G.F. SAMARAS, & G.N. HAIDEMENOPOULOS. (9 de Marzo de 2015). Carburization of high-temperature steels: A simulation-based ranking of carburization resistance. Engineering Failure Analysis, 29-36.

GOMÉZ DE LEÓN HIJES, Félix Cesáreo, & ALCARAZ LORENTE, Diego J. (2004). -Manual básico de corrosión para ingenieros. Murcia, España: Servicio de publicaciones de la Universidad de Murcia, 14.

GONZÁLES FERNÁNDEZ, José A. (1984). Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Madrid, España: GRAFIMAD S.A, 45-46.

HERNÁNDEZ MÁRQUEZ, Joaquín Salvador (15 de marzo de 2002). UDLAP BIBLIOTECAS. Recuperado el 29 de Agosto de 2017, de Sitio web con colección de tesis digitales de la Universidad de las Americas de Puebla, Mexico: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/mgd/hernandez_m_js/.

J. SAUDERS, S. R., MONTEIRO, M., & RIZZO, F. (2008). The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science* (53), 775-837.

JIS STANDARD Z228. Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Japanese industrial standard. s. l.: The Foundation of Osaka Science & Technology Center, 1993.

MAITRA, T. & GUPTA, S. 2002. *Materials Characterization*, 49(4), 293-311.

MARÍN, Jose María, & GUILLÉN, Silvia (2013). *Diseño y cálculo de intercambiadores de calor monofásicos*. Madrid, España: Parainfo S.A. Disponible en:

https://books.google.com.co/books?id=PfVRAgAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false.

MARTÍNEZ VILLAFANE, A., CHACÓN NAVA, J. G., GAONA TIBURCIO, C., ALMERAYA CLADERÓN, F. M., & GONZÁLEZ RODRÍGUEZ, J. G. (2002). *Oxidación en Alta Temperatura*.

MARULANDA AREVALO, José Luddey, REMOLINA MILLAN, Aduljay, & BARON, Jairo Albero (Junio de 2013). *Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750°C*. DYNA, Universidad Nacional de Colombia. Facultad de minas, 80(179), 151-156.

MAYORGA, Natalia, RUEDA, María. *Evaluación de la corrosión del acero ASTM A335 P92 sometido a altas temperaturas bajo una atmósfera de oxidación-nitridación típica de una refinería*. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química. Universidad Industrial de Santander. 2017, p.38.

MONTES RODRÍGUEZ, M. (2007). Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis profesional, Instituto Politécnico Nacional, Mexico, D.F.

MOTT, Robert L. (2006). Diseño de elementos de máquinas (4 ed.). México: Pearson educación. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=nrYd_BjTL0UC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false

MUELAS GAMO, Raul (2016). Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Tesis doctoral, Universidad Complutense de Madrid, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Madrid.

Birks, Neil, MEIER, Gerald H., & PETTIT, Frederick S. (2006). Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals (2 ed.). New York: Cambridge University Press.

PARRA SUA, Johanna Patricia (2014). Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica BixTiyOz. 106. Bogotá, Colombia.

PEÑA B, Darío Yesid, ESTUPIÑAN D, Hugo, CHACÓN NAVA, José, INFAZON, Danaies, & ALVAREZ, Amaury (2014). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. Revista Fuentes: El Reventón Energético, 12(2), 5-13.

PEÑA BALLESTEROS, D., VÁSQUEZ QUINTERO, C., LAVERDE CATAÑO, D., & SERNA G, A. (Marzo - Abril de 2012). Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico

9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. Revista de Metalurgia, 48(2), 97-106.

PRYOR, Alfonso, RÉQUIZ, Roberto, BERROCAL, Alcides, & MIRANDA, A. (1986). Comportamiento a la Oxidación a Altas Temperaturas de un Acero AISI 316 Modificado. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, 6(1 & 2), 55-61.

RODRÍGUEZ PÉREZ, Jessica, SANTOS SÁNCHEZ, Eduardo, PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid, SANDOVAL AMADOR, Anderson, & ESTUPIÑAN DURÁN, Hugo Armando (2016). Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄ - NaCl. Revista Ingeniería y Desarrollo, 34(1), 44-63.

RUIZ ROMÁN, J., CORPAS, F., IGLESIAS, F., CAMBRONERO, L., & RUIZ PRIETO, J. (2005). Tratamiento térmico del acero inoxidable ferrítico AISI 430L sinterizado en atmósfera N₂-H₂. Revista de Metalurgia, 41, 269-273.

SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline, AMÉZQUITA GARCÍA, Juan Carlos, DÍAZ BURGOS, Laura María, LAVERDE CATAÑO, Dionisio, BOLIVAR OSORIO, Francisco Javier, & PÉREZ TRUJILLO, Francisco (2010). Evaluación del daño por carburización de un tubo retirado de servicio de un horno de pirólisis. Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina, 20(2), 19-30.

SERNA GIL, José Anibal, MERCHAN, Rafael, & AFANADOR DÍAZ, Wilson (1999). Aceros ferríticos Cromo Molibdeno. ICP - Instituto Colombiano del Petróleo. Piedecuesta: ICP - Instituto Colombiano del Petróleo.

Struers Ensuring Certainty: Acerca de los ensayos de dureza. Struers, Suc. en España. Recuperado de: <http://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Hardness-testing>

VÁZQUEZ HERNÁNDEZ, Juan Pablo (1996). Estudio de la precipitación de carburos en el acero inoxidable AISI 304 en enfriamiento continuo. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica.

XAUBET, M., DANÓN, C., & RAMOS, C. (2013). Caracterización de aceros ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo. IAEA - INIS, 46, 9-13.

Y. Lai, George (2007). High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Ohio, Estados Unidos: ASM international.

ANEXOS

ANEXO A. CARACTERÍSTICAS DE LOS ACEROS USADOS A ALTAS TEMPERATURAS

- Resistencia mecánica: Propiedad crucial para el trabajo a altas temperaturas.
- Expansión térmica: Las tensiones que se producen debido a la dilatación y contracción de un material por cambios de temperatura acortan la vida del material. Este problema puede solucionarse utilizando materiales con bajo coeficiente de expansión térmica.
- Resistencia a la oxidación: La corrosión producida por oxidación limita los rangos de temperatura a los que debe utilizarse un material. El elemento de aleación para batir la corrosión es el cromo.
- Conductividad térmica: Propiedad muy importante para la transferencia de calor. Los elementos que se añaden en las aleaciones disminuyen la conductividad térmica a bajas temperaturas, sin embargo, su efecto es mínimo a altas temperaturas.

Aceros al carbono

Se caracteriza por ser un material fuerte y barato. Su resistencia y dureza aumenta con el contenido de carbono, siendo los más utilizados aquellos que contienen un 0.6 y 2% de este elemento. Desde el punto de vista económico es la mejor elección pues son los más baratos. Son aconsejables siempre que no se superen temperaturas de 510 °C a partir de la cual pueden presentar problemas de corrosión

51

⁵¹ Marín, J., & Guillén, S. (2013). Diseño y cálculo de intercambiadores de calor monofásicos. Madrid, España: Parainfo S.A. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=PfVRAGAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbg_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false_

Aceros inoxidables

Son aquellos que contienen como mínimo un 10.5% de cromo.⁵² Existen dos tipos de aceros entre los que se destacan los aceros inoxidables que son: los aceros austeníticos y los aceros ferríticos.

Acero inoxidable austenítico

Son los más utilizados para la fabricación de intercambiadores de calor. Estos están constituidos por 16-26% de cromo y 6-22% de níquel⁵³. Los aceros inoxidables austeníticos basan su buena resistencia a la oxidación a altas temperaturas en la formación de capas de óxidos que funcionan como barreras protectoras, reduciendo la velocidad de la reacción. En las condiciones reales de uso, además de la oxidación, pueden formarse fases fragilizantes que comprometen el comportamiento del acero. Este trabajo aporta algunos resultados en relación con estas cuestiones ⁵⁴.

Acero inoxidable ferrítico

Los aceros inoxidables ferríticos, son aceros que contienen esencialmente cromo (12-30 %) junto con níquel y molibdeno en cantidades que, en general, no sobrepasan el 1 % y, en ocasiones, se les adicionan otros elementos como son el aluminio, silicio, titanio o niobio [34]. Se llaman ferríticos toda vez que su estructura

⁵² Marín, J., & Guillén, S. (2013). Diseño y cálculo de intercambiadores de calor monofásicos. Madrid, España: Parainfo S.A. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=PfVRAgAAQBAJ&printsec=frontcover&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false

⁵³ *Ibíd.*

⁵⁴ Botella, J., Almagro, J., Otero, E., Hierro, P., & Merino, C. (Mayo de 1998). Comportamiento a altas temperaturas de aceros inoxidables austeníticos refractarios: Formación de fase a y oxidación al aire. *Revista de Metalurgia*, 67-70.

permanece en mayor parte ferrítica en condiciones normales de tratamiento térmico. Los aceros ferríticos son magnéticos y por lo general para contenidos de Cr cerca de 11% mejora su soldabilidad, resistencia al impacto, resistencia al esfuerzo y dureza, pero sacrificando resistencia a la corrosión; mientras que, para contenidos de Cr cerca del 30%, se incrementa su resistencia a la corrosión, pero disminuyen sus propiedades mecánicas, particularmente su resistencia al impacto⁵⁵.

Aceros con aleación de cromo y molibdeno

Se usa principalmente con unas concentraciones de 0.95% Cromo y 0.2% Molibdeno. El cromo presente en la aleación mejora la templabilidad, la resistencia al desgaste y a la abrasión, y la resistencia a temperaturas elevadas. En grandes concentraciones, el cromo provee una importante resistencia a la corrosión. El molibdeno también mejora la templabilidad y la resistencia a altas temperaturas ⁵⁶.

⁵⁵ Vázquez Hernández, J. P. (1996). *Estudio de la precipitación de carburos en el acero inoxidable AISI 304 en enfriamiento continuo*. Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de ingeniería mecánica y eléctrica.

⁵⁶ Mott, R. L. (2006). *Diseño de elementos de máquinas* (4 ed.). México: Pearson educación. Disponible en: https://books.google.com.co/books?id=nrYd_BjTL0UC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false

ANEXO B. EFECTO DE LOS DIFERENTES ELEMENTOS DE ALEACIÓN EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ACEROS FERRÍTICOS⁵⁷

- Carbono (C): Este elemento incrementa la resistencia y la templabilidad del acero a temperatura ambiente, pero disminuye la soldabilidad y la tenacidad al impacto. El carbono incrementa la resistencia a la tensión obtenida en los ensayos de corta duración, pero afecta la resistencia al creep a temperaturas superiores a 540°C (1000°F).
- Manganeso (Mn): Su principal función es prevenir la fragilidad en caliente al formar inclusiones dispersas en la matriz de sulfuro de manganeso, además mejora el efecto del nitrógeno en el incremento de la resistencia de aceros al carbono a elevada temperatura. También mejora la templabilidad, pero contribuye a la fragilidad por revenido.
- Níquel (Ni): al agregar estos elementos se facilita la maleabilidad, se mejoran las condiciones de termofluencia, pero al mismo tiempo disminuye la resistencia a la tensión durante largos periodos de tiempo.
- Fósforo (P) y azufre (S): Son considerados elementos indeseables porque reducen la ductilidad del acero a elevada temperatura. Esta reducción en la ductilidad se observa por la disminución en el esfuerzo de rotura y el desempeño en condiciones de fatiga térmica. Además, el fósforo contribuye a la fragilidad por revenido.
- Silicio (Si): Incrementa la resistencia del acero a elevada temperatura, además la resistencia a la oxidación de los aceros de bajo cromo en aire a alta temperatura. También es un elemento que contribuye con la fragilidad por revenido.
- Cromo (Cr): Este elemento en pequeñas cantidades (más de 0.5%) es un estabilizador y formador de carburos, disminuye la grafitización y evita la

⁵⁷ Flores Briceño, R. (2012). *Corrosión y protección de metales*. Texto universitario, Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Facultad de ingeniería química y metalúrgica, Huacho.

esferoidización. En mayores cantidades (más de 9%) incrementa la resistencia del acero a la corrosión (oxidación), además afecta la templabilidad. El cromo muestra un pequeño incremento en la resistencia al creep, aunque el incremento del porcentaje de cromo en los aceros de bajo carbono no aumenta la resistencia a la deformación a elevada temperatura.

- Molibdeno (Mo): Este elemento de aleación es esencial en los aceros ferríticos para la resistencia al creep requerida a temperaturas por encima de 450°C (840°F). Pequeñas adiciones de molibdeno (0.1% a 0.5%) aumentan la resistencia de estos aceros a la deformación a elevada temperatura, y reduce y previene la fragilización. A mayor contenido de manganeso y cromo, es mayor la cantidad de Mo que se requiere para minimizar esta fragilización. Mayor resistencia al creep se obtiene por incremento del porcentaje de molibdeno por encima de 1.0%.
- Vanadio (V): El vanadio en porcentajes de 0.2% incrementa la resistencia a elevada temperatura por la formación de carburos estables dispersos finamente en la matriz, además retarda el crecimiento de los carburos a alta temperatura. También mejora la resistencia al revenido en aceros de alto carbono y la resistencia al ataque por hidrogeno, pero puede promover el agrietamiento en caliente.
- Nitrógeno (N): la formación de nitruros favorece la resistencia a la termofluencia y se emplea para endurecimiento superficial en los aceros de bajo carbono.
- Wolframio (W): Tiene un comportamiento similar al molibdeno y al vanadio para mejorar la resistencia a alta temperatura estabilizando carburos, formando compuestos intermetálicos o retardando la recristalización. Muestra un buen desempeño en aplicaciones nucleares, tendiendo a reemplazar al molibdeno en estos ambientes a elevada temperatura, mejorando la soldabilidad y tenacidad de los aceros Cr-Mo. En aceros cromo molibdeno modificados con tungsteno W para aumentar la resistencia al creep, los mecanismos de endurecimiento cambian según la temperatura.

- Niobio (Nb): Su principal función es disminuir el carácter autotemplable (air hardening) de los aceros al cromo y mejorar las propiedades de resistencia al creep a elevada temperatura.
- Boro (B): Su efecto en las propiedades de los aceros ferríticos ha sido estudiado por investigadores como R. Klueh, R. Swindeman y T. Ishiguro. Es adicionado en mínimos porcentajes (0.002%) para incrementar la templabilidad, permitiendo obtener microestructuras completamente bainíticas en secciones de mayor espesor luego de un tratamiento térmico de templado y revenido con tasas de enfriamiento lentas (10°C/min). Como efectos negativos, el Boro puede causar fragilidad en caliente y afectar la tenacidad.
- Aluminio (Al): al aplicarse sobre el acero como revestimiento superficial, aumenta la resistencia a la oxidación, y actúa como un desoxidante y produce un acero de grano fino.

ANEXO C. MÉTODOS MÁS COMUNES PARA MEDICIÓN DE DUREZA

Brinell

El ensayo de dureza según el método Brinell (HB) consiste en aplicar una carga F a través de un indentador de bola que genera una huella en la superficie de una probeta, midiéndose el diámetro de dicha huella después de retirar la carga aplicada. El ensayo debe efectuarse sobre una superficie lisa y plana, exenta de óxido, sin materia extraña y en especial libre de lubricantes, presentando un acabado superficial que permita una medición precisa del diámetro de la huella. El espesor de la probeta debe tener, por lo menos, ocho veces la profundidad de la huella y después del ensayo no debe observarse ninguna deformación en la cara opuesta de la misma.

Rockwell

El ensayo según el método Rockwell (HR) consiste en generar una huella en una probeta a ensayar, mediante la aplicación de dos cargas sucesivas, la precarga y la carga, con un indentador de diamante con forma de cono o de acero de forma esférica, midiendo a continuación la profundidad de la huella producida. La lectura de la dureza Rockwell está directamente relacionada con la profundidad de la huella producida y se lee directamente en la escala del durómetro.

Vickers

El ensayo según el método Vickers (HV) consiste en aplicar una carga a través de un indentador de geometría piramidal que genera una huella sobre la superficie de la probeta, midiéndose la diagonal de dicha huella una vez retirada la carga aplicada. La preparación de la probeta debe ser efectuada de tal manera que cualquier alteración de la superficie por calentamiento o deformación en frío sea la mínima y

el espesor de la probeta debe ser superior o igual a 1,5 veces la diagonal de la huella.

Knoop

La dureza Knoop (HK) es una alternativa a los ensayos Vickers dentro del rango de microdurezas, cuya finalidad es la de principalmente superar las fracturas en los materiales quebradizos (como, por ejemplo, la cerámica), así como para también facilitar los ensayos en capas finas. El penetrador es un diamante piramidal asimétrico. El tamaño del penetrador está basado en la medida de una diagonal longitudinal que se lee ópticamente a fin de determinar la dureza.

ANEXO D. LEYES DE CRECIMIENTO MÁS COMÚN EN OXIDACIÓN

Ley de crecimiento lineal

Aplica para los casos en donde la capa de óxido formada es no protectora, poco adherida y frágil, en altas temperaturas la capa formada se evapora a una rapidez constante y al alcanzar un espesor crítico se rompe.

Ley de crecimiento parabólico

Cuando el proceso es controlante a menudo los procesos de alta temperatura se rigen por esta ley que decrece progresivamente con el tiempo, en donde se asume que la capa de óxido es compacta, continua, presenta una fase simple y su difusividad no varía.

Ley de crecimiento logarítmico

Se cumple a bajas temperaturas con valores menores en donde la ley parabólica se deja de cumplir, la etapa controlante de este crecimiento se da por los fenómenos de transporte en la capa de óxido. Esta ley se caracteriza por la formación de capas de óxido muy delgadas.

ANEXO E. DETERMINACIÓN DE ATMÓSFERA DE ESTUDIO⁵⁸

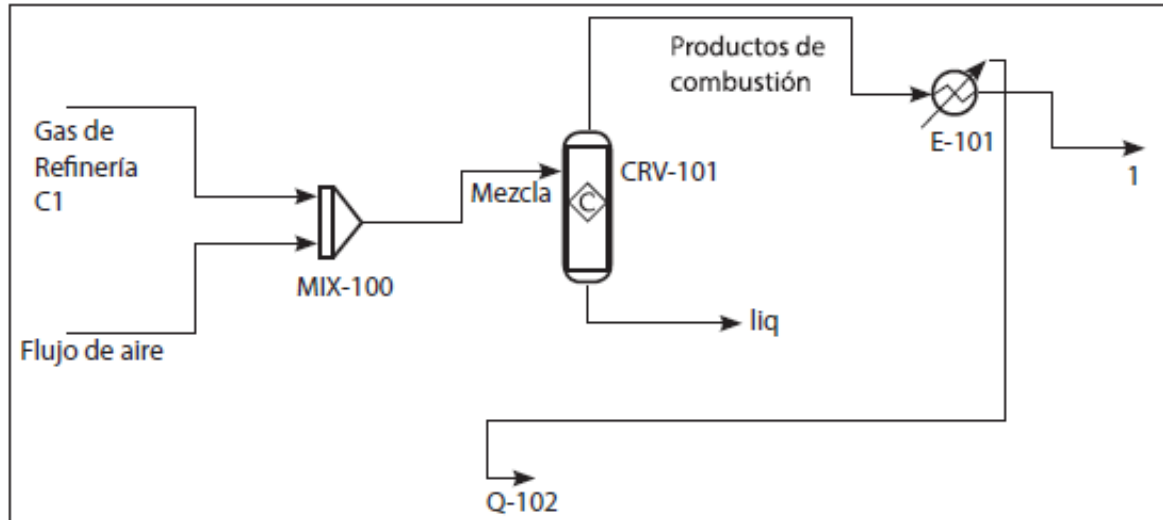
Composiciones del gas de refinería con su respectivo poder calorífico inferior

Tipo gas	GN	C1	C2	C3	C4
CH4	97	55	70	25	35
C2H6	1	10	0	8	3
C3H8	1	0	16	25	35
C4H10	0	4	5	10	12
C2H4	0.5	5	3	10	7
C3H6	0.5	2	0	5	8
H2S	0	4	1	2	0
H2	0	20	5	15	0
PCI	913	955	1200	1530	1800

Fuente: Cala, O., Viatcheslav, K., & Saavedra, J. (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refineries sobre las características del proceso de combustión. *Ingenierías Universidad de Medellín*, 12(23), 101-111.

⁵⁸ Cala, O., Viatcheslav, K., & Saavedra, J. (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refineries sobre las características del proceso de combustión. *Ingenierías Universidad de Medellín*, 12(23), 101-111.

Simulación del proceso de los gases de combustión de la refinería en ASPEN HYSYS



Fuente: Cala, O., Viatcheslav, K., & Saavedra, J. (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refinarias sobre las características del proceso de combustión. Ingenierías Universidad de Medellín, 12(23), 101-111.

Condiciones de entrada de operación del proceso

Corriente	Temperatura [°C]	Presión [KPa]
Combustible	32,22	101,4
Aire	32,22	101,4

Fuente: Cala, O., Viatcheslav, K., & Saavedra, J. (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refinarias sobre las características del proceso de combustión. Ingenierías Universidad de Medellín, 12(23), 101-111.

Tomando la mezcla C1 se simuló un convertidor de combustión adiabático, logrando así la determinación de los productos de combustión teóricos, con un exceso del 10% de aire como ocurre en condiciones reales. En la tabla se presenta la composición molar de los gases de combustión.

Composición molar de los gases de combustión

Gases	Composición [molar]	Peso Molecular [Kg/mol]
CO ₂	0,0910	44
O ₂	0,0174	32
N ₂	0,7215	28
H ₂ O	0,1667	18
H ₂ S	0,0034	34

Fuente: Cala, O., Viatcheslav, K., & Saavedra, J. (Julio de 2013). Efecto de la composición del gas de refinarias sobre las características del proceso de combustión. Ingenierías Universidad de Medellín, 12(23), 101-111.

La composición de la atmósfera corrosiva para el caso de estudio (O₂, -CO₂, -H₂O) se determinó tomando la composición molar de estos tres compuestos dentro de la matriz de gas:

Cálculo de la composición de la atmósfera de trabajo

Componentes	Composición [molar]	Fracción molar [X _a]	Composición final [molar]
O ₂	0,0174	$\frac{0,0174}{0,2751}$	0,0632
CO ₂	0,0910	$\frac{0,0910}{0,2751}$	0,3307
H ₂ O	0,1667	$\frac{0,1667}{0,2751}$	0,6059
Total	0,2751		1

El vapor de agua se usó para humidificar los gases secos cuyo flujo volumétrico fue de 31 cm³/min y el flujo de agua se calculó haciendo uso de los parámetros de composición molar, temperatura y el flujo volumétrico utilizado dando como resultado un flujo volumétrico de 0,0358 cm³/min (2,15 g/h), la temperatura que se fijó en el burbujeador para lograr este flujo fue de 81°C, explicando la calibración del

equipo en la tabla.

Calibración del burbujeador por medio de la técnica gravimétrica

Calibración del burbujeador			
Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio (g)
76	61,10	62,81	1,71
78	62,05	63,77	1,73
81	61,84	63,99	2,13
	62,26	64,37	
82	61,97	64,27	2,31

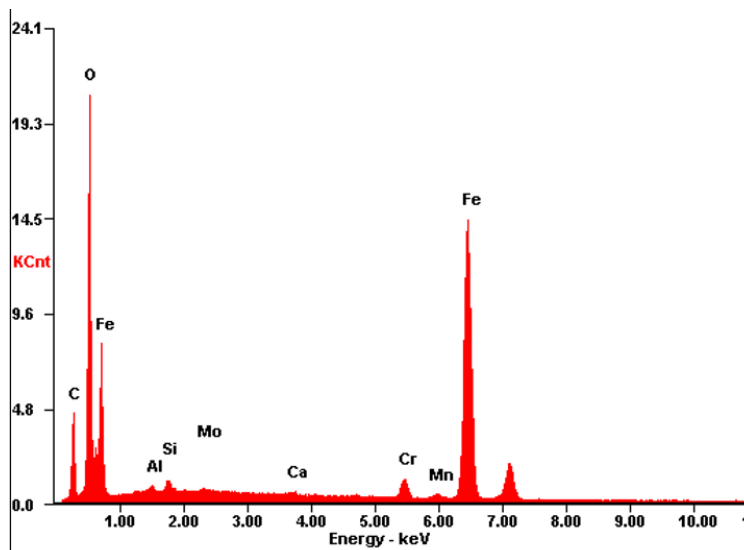
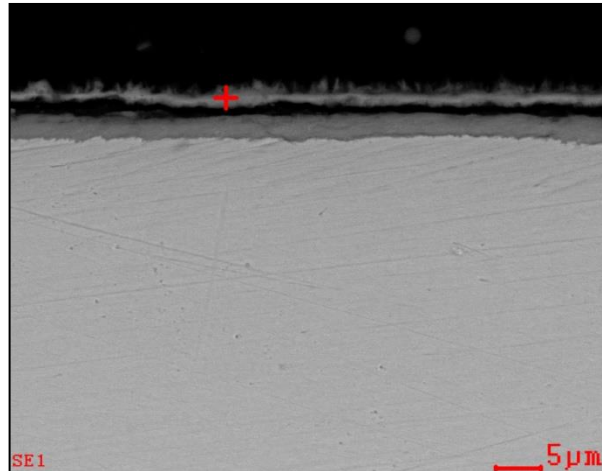
ANEXO F. TOTAL DE EXPERIMENTOS

Pruebas experimentales

ACERO ASTM A335 P92		
Prueba	Variables	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	450	1
2	550	
3	450	10
4	550	
5	450	20
6	550	
7	450	50
8	550	
9	450	100
10	550	
Atmósfera de estudio		O ₂ - CO ₂ - H ₂ O

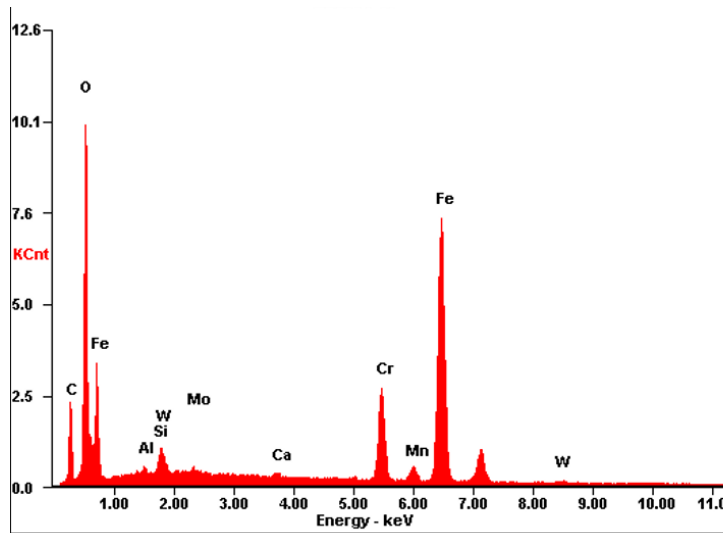
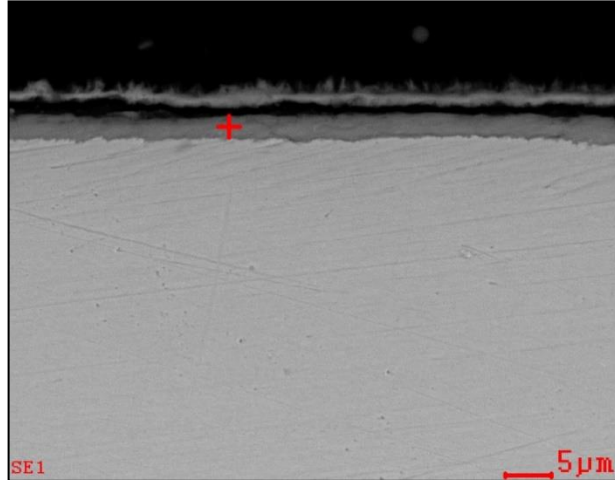
ANEXO G. RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 450°C en la capa externa.



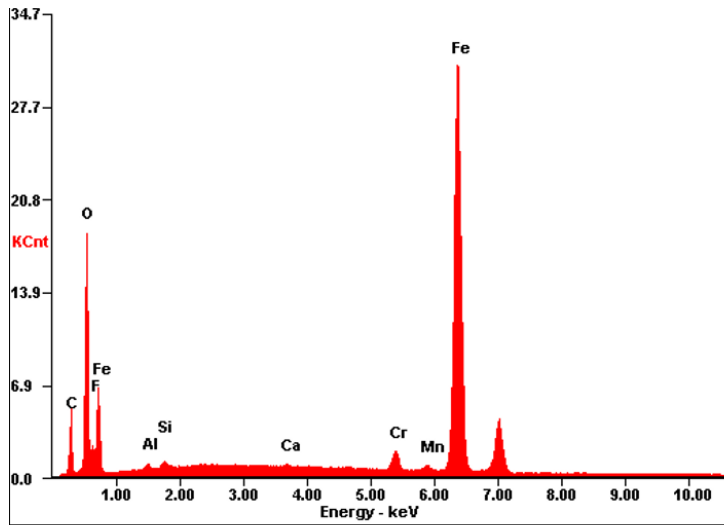
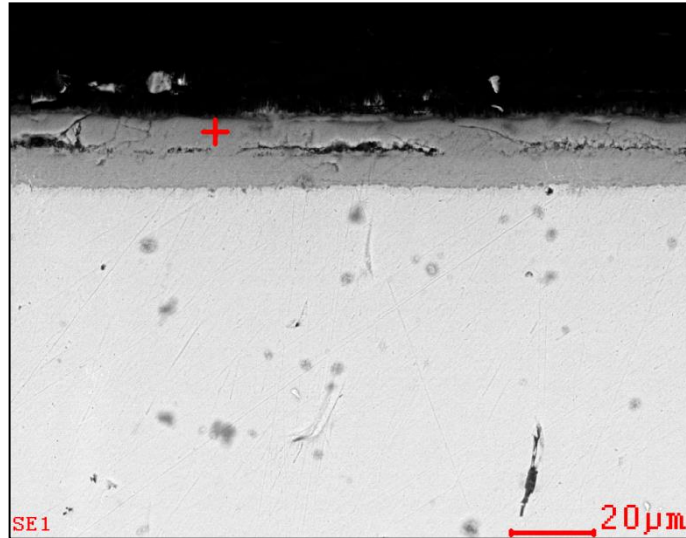
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	14.25	30.39
<i>OK</i>	26.04	41.69
<i>AlK</i>	00.43	00.41
<i>SiK</i>	00.64	00.59
<i>MoL</i>	00.39	00.10
<i>CaK</i>	00.22	00.14
<i>CrK</i>	02.14	01.05
<i>MnK</i>	00.34	00.16
<i>FeK</i>	55.55	25.48
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 450°C en la capa interna



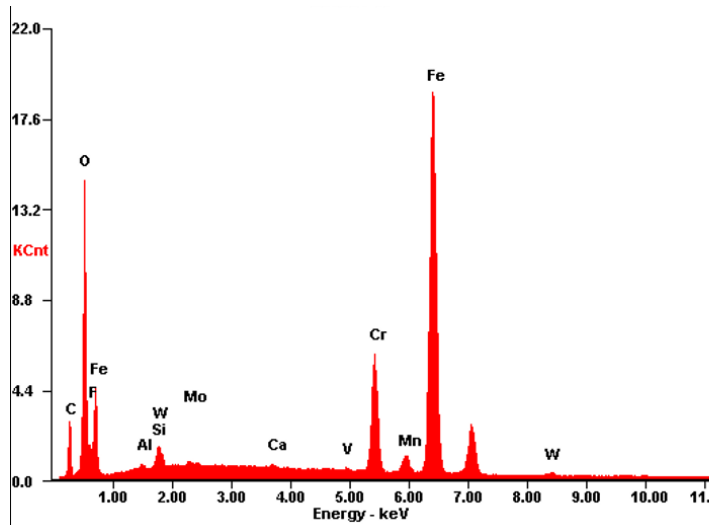
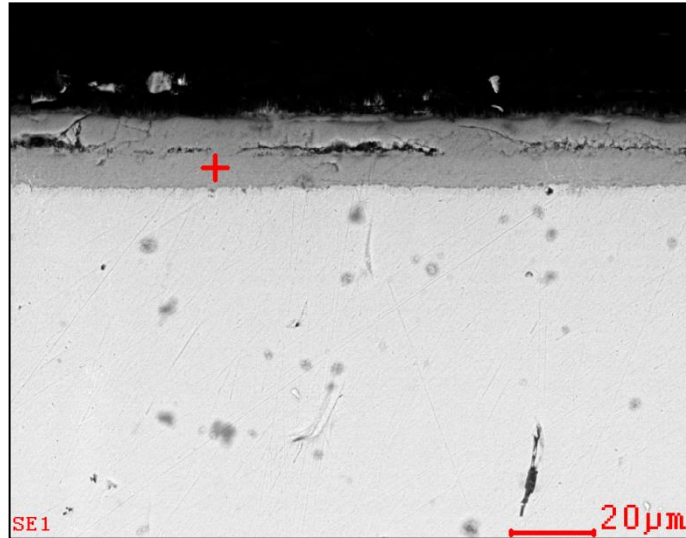
Element	Wt%	At%
CK	11.63	27.09
OK	23.13	40.46
AlK	00.38	00.39
SiK	00.66	00.66
MoL	00.62	00.18
CaK	00.25	00.17
CrK	10.52	05.66
MnK	00.42	00.21
FeK	49.30	24.70
WL	03.09	00.47
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 550°C en la capa externa



Element	Wt%	At%
CK	09.47	25.40
OK	14.19	28.58
FK	01.26	02.13
AlK	00.39	00.47
SiK	00.38	00.44
CaK	00.15	00.12
CrK	01.87	01.16
MnK	00.55	00.32
FeK	71.74	41.38
Matrix	Correction	ZAF

Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 550°C en la capa interna.



Element	Wt%	At%
CK	07.42	20.62
OK	15.21	31.74
FK	01.53	02.69
AlK	00.29	00.36
SiK	00.45	00.54
MoL	00.46	00.16
CaK	00.20	00.17
VK	00.28	00.18
CrK	10.92	07.01
MnK	00.44	00.27
FeK	59.75	35.72
WL	03.05	00.55
Matrix	Correction	ZAF

**ANEXO H. CÁLCULO DE LA GANANCIA DE MASA DEL ACERO ASTM A335
P92**

Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92 a 450°C para la muestra 1.

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Promedio [g]	Masa final [g]			Promedio [g]	Masa ganada (g/mm ²)
1	2,2913	2,2912	2,2911	2,29120	2,2916	2,2914	2,2916	2,29153	0,00033
10	2,3304	2,3305	2,3303	2,33040	2,3315	2,3317	2,3309	2,33137	0,00097
20	2,2868	2,2870	2,2871	2,28697	2,2883	2,2883	2,2883	2,28830	0,00133
50	1,954	1,954	1,9542	1,95410	1,9564	1,9565	1,9563	1,95640	0,00230
100	2,0039	2,004	2,0041	2,00400	2,0066	2,0067	2,0065	2,00660	0,00260

Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92 a 450°C para la muestra por replicado

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Promedio [g]	Masa final [g]			Promedio [g]	Masa ganada (g/mm ²)
1	2,1205	2,12	2,1202	2,12013	2,1205	2,1204	2,1208	2,12057	0,00043
10	2,3413	2,341	2,3412	2,34130	2,3424	2,3427	2,3428	2,34263	0,00133
20	2,1275	2,128	2,1276	2,12757	2,1294	2,1293	2,1291	2,12927	0,00170
50	2,1903	2,19	2,1904	2,19037	2,1929	2,193	2,193	2,19297	0,00260
100	2,2831	2,283	2,2831	2,28307	2,2866	2,2857	2,2862	2,28617	0,00310

Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92 a 550°C para la muestra 1.

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Promedio [g]	Masa final [g]			Promedio [g]	Masa ganada (g/mm ²)
1	2,2168	2,216	2,2164	2,21643	2,2183	2,218	2,2178	2,21803	0,00160
10	2,2687	2,269	2,2687	2,26873	2,2733	2,2733	2,2733	2,27330	0,00457
20	2,3152	2,315	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	2,36550	0,00753
100	1,932	1,932	1,9321	1,93207	1,9406	1,9411	1,9407	1,94080	0,00873

Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92 a 550°C para la muestra por replicado.

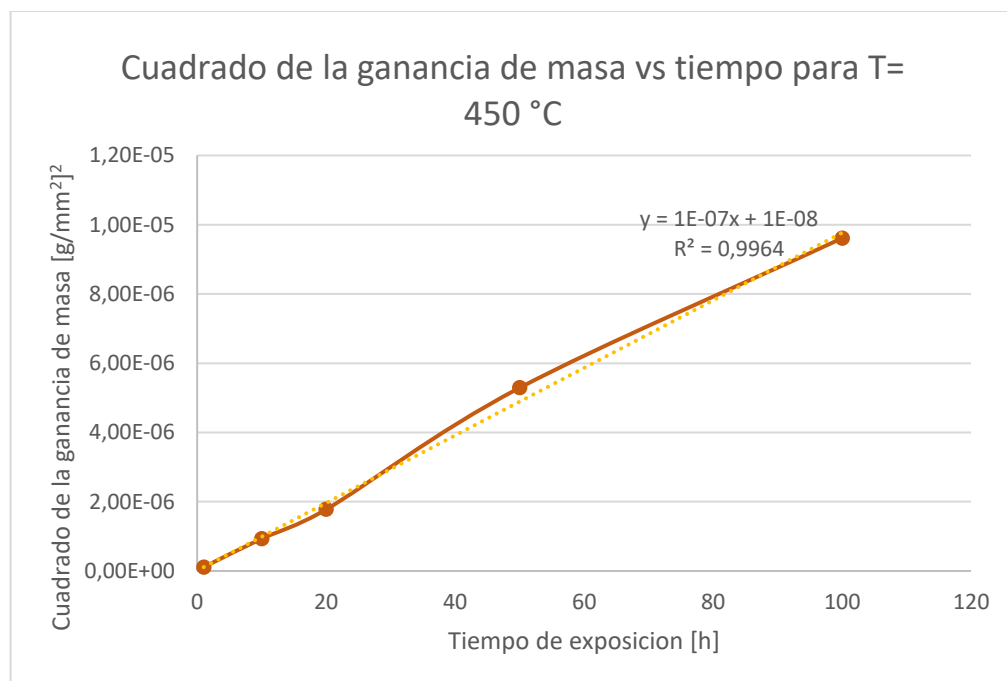
Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Promedio [g]	Masa final [g]			Promedio [g]	Masa ganada (g/mm ²)
1	2,2926	2,291	2,2917	2,29183	2,2945	2,2935	2,293	2,29367	0,00183
10	2,3636	2,364	2,3636	2,36373	2,3681	2,3678	2,3677	2,36787	0,00413
20	1,9374	1,937	1,9371	1,93723	1,9421	1,942	1,9419	1,94200	0,00477
50	2,0362	2,036	2,0359	2,03607	2,0438	2,0439	2,044	2,04390	0,00783
100	2,2821	2,282	2,2822	2,28217	2,2918	2,2921	2,2922	2,29203	0,00987

ANEXO I. CÁLCULO DE CONSTANTES CINÉTICAS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN

Cuadrado de la ganancia para el cálculo de la constante cinética a 450°C.

Temperatura 450°C	
Cuadrado de la ganancia de masa [g/mm ²] ²	Tiempo [h]
1,11E-07	1
9,34E-07	10
1,78E-06	20
5,29E-06	50
9,61E-06	100

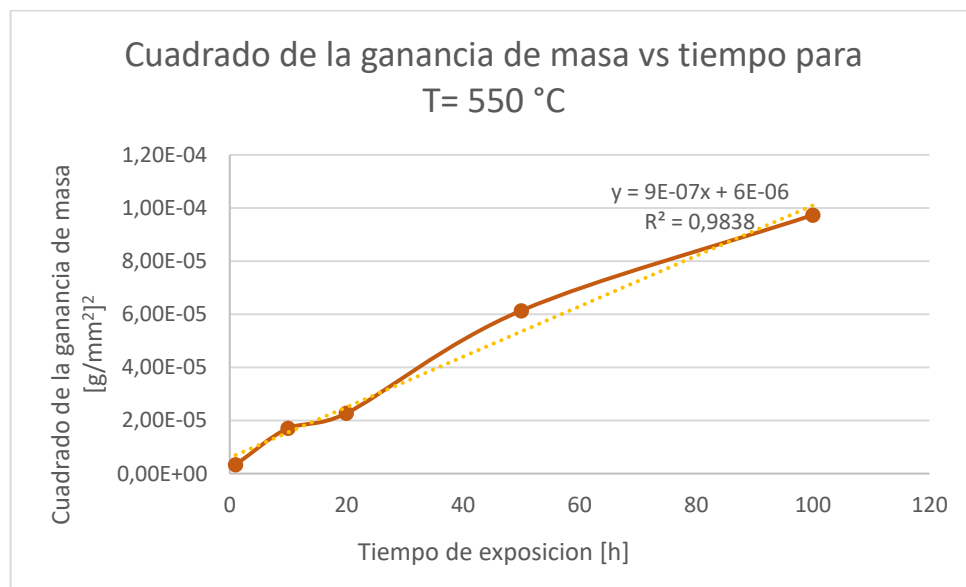
Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 450°C.



Cuadrado de la ganancia para el cálculo de la constante cinética a 550°C

Temperatura 550°C	
Cuadrado de la ganancia de masa [g/mm ²] ²	Tiempo [h]
3,36E-06	1
1,71E-05	10
2,27E-05	20
6,14E-05	50
9,74E-05	100

Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 550°C



ANEXO J. RESULTADOS DE ENSAYOS DE DUREZA Y MICRODUREZA

Dureza y microdureza inicial del acero ASTM A335 P92

Ensayos	Toma 1	Toma 2	Promedio
Dureza [HRA] con carga de 60kgf	60,2	60,2	60,2
Microdureza [VK] con carga de 50gf	310,7	311,1	310,9

Dureza del acero ASTM A335 P92 a temperaturas de 450°C a 50 y 100 horas en diferentes posiciones

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	PROM
50	61	61	61	61
100	55	53	55	54,33

Dureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 550°C a 50 y 100 horas en diferentes posiciones

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	PROM
50	57	57	58	57,33
100	54	54	55	54,33

Microdureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 450°C a distintos tiempos de exposición

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	PROM
1	225,5	246,7	247	239,7333
10	240,5	229,7	255,7	241,9667
20	229,2	197,7	210,2	212,3667
50	293,3	231,7	263,2	262,7333
100	204,4	213,4	202,9	206,9

Microdureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 550°C a distintos tiempos de exposición.

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	PROM
1	316,1	333,7	324	324,6
10	375,8	394,8	420,9	397,1667
20	405,2	430,9	337,6	391,2333
50	292,8	409,2	566,6	422,8667
100	232,6	216,5	214,2	221,1