

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA A ALTAS TEMPERATURAS EN UN
AMBIENTE DE CARBURIZACIÓN DERIVADO DE UNA MEZCLA DE GASES
DE COMBUSTIÓN DE UNA REFINERÍA. CASO DE ESTUDIO: ACERO ASTM
A335 P91**

**SIRIS JULIETH ORTIZ VANEGAS
LAURA ISABEL RINCÓN JAIMES**

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

2018

**ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA A ALTAS TEMPERATURAS EN UN
AMBIENTE DE CARBURIZACIÓN DERIVADO DE UNA MEZCLA DE GASES
DE COMBUSTIÓN DE UNA REFINERÍA. CASO DE ESTUDIO: ACERO ASTM
A335 P91**

**SIRIS JULIETH ORTIZ VANEGAS
LAURA ISABEL RINCÓN JAIMES**

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química

Director:

**VIATCHESLAV KAFAROV
PhD en Ciencias Técnicas**

Codirector:

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

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

2018

DEDICATORIA

A Dios gracias por darme vida, salud y por enseñarme durante este proceso a tener fe y a conocerlo.

En memoria a Silvio Rafael Ramírez Ulloa. Te llevo en mi mente y corazón, como el abuelo y padre que me enseñó a ser una persona con grandes principios. Te recuerdo con alegría y estoy tranquila porque sé que estás cuidándonos desde el cielo.

A mi abuela y madre, Lucila Flórez Plata, porque tú me has enseñado a ser fuerte y a pensar en grande, nunca me dejaste flaquear pues siempre confiaste en mis capacidades.

A Diego Ferney Jaimes Jaimes, por tu compañía, entrega y por ese amor puro y desinteresado que siempre me has brindado.

A Laura Isabel Rincón Jaimes, por compartir juntas la realización de este proyecto. Sé que Dios te bendecirá en cada decisión que tomes, eres una gran persona y como lo demostraste, serás una gran profesional.

A aquellas buenas personas que conocí durante mi carrera y que permitieron que esta etapa fuera más amena. Gracias por su apoyo y amistad. Les deseo muchos éxitos y felicidad.

¡A ustedes, muchas gracias!
Siris Julieth Ortiz Vanegas

Este logro va dirigido primero que todo a Dios por darme la vida, la salud y acompañarme e iluminarme en todo momento durante este largo y duro caminar, debido a que nada hubiera sido posible sin la gracia de él.

A mis padres, Gloria Nancy Jaimes y Wilson Rincón, por su apoyo y amor incondicional, gracias por ser un gran ejemplo en mi vida y enseñarme que sin sacrificio no hay recompensa, gracias porque sin ustedes esto no hubiera sido posible. Al resto de mi familia, en especial a María Nubia Carvajal, mi segunda mamá, por su amor y confianza en mí, a mi hermano Jesús Leonardo Rincón, por sus grandes consejos y buena disposición para ayudarme cuando mas lo necesite y a Jaime Orlando Jaimes, quien siempre estuvo ahí para cualquier cosa que necesitara.

A Gerson Rafael Conde, por ser esa persona maravillosa que en todo momento estuvo para mí, gracias por tu amor, tu infinita paciencia y apoyo incondicional, esto logro también te lo debo a ti.

A mi compañera de tesis, Siris Julieth Vanegas, por ser una gran persona con la que compartí esta experiencia y por todos aquellos momentos vividos. Estoy segura que serás una excelente profesional, desde ahora te deseo lo mejor.

A todos mis amigos, compañeros y profesores de la universidad que de una u otra manera contribuyeron a mi formación personal y profesional.

¡A todos muchas gracias!
Laura Isabel Rincón Jaimes

AGRADECIMIENTOS

A nuestro director, Dr. Sc, Viatcheslav Kafarov, y codirector M. Sc, Anibal Alviz por su apoyo, confianza y dedicación en la realización de este proyecto.

A COLCIENCIAS y a los grupos de investigación CIDES y GIC, por aceptarnos en sus equipos de trabajo y guiarnos durante este proceso.

A los laboratorios de microscopía y difracción de rayos X del parque tecnológico UIS Guatiguará y a la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su colaboración en la realización de las pruebas necesarias para ejecutar este proyecto.

Al M. Sc, Carlos Alberto Chacón Ávila, al M. Eng, Javier Enrique Gómez Ramírez, al técnico Juan Domingo Carreño Anaya y al ingeniero químico Juan Carlos Orozco Agamez, por su tiempo y disposición ante las inquietudes presentadas a lo largo de este proceso.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. MARCO TEÓRICO	18
1.1 GENERALIDADES DEL ACERO ASTM A335 P91	18
1.1.1 Composición química.....	18
1.2 CORROSIÓN CONTINUA A ALTA TEMPERATURA.....	19
1.2.1 Carburización.....	20
1.3 DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO.....	23
1.4 TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LA CORROSIÓN	23
2. ESTADO DEL ARTE.....	26
3. OBJETIVOS.....	28
3.1 OBJETIVO GENERAL	28
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4. METODOLOGÍA	29
4.1 ETAPA 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	29
4.2 ETAPA 2. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	29
4.2.1 Obtención de la atmósfera de carburización.....	29
4.2.2 Determinación de las condiciones de operación.....	30
4.3 ETAPA 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31
4.3.1 Preparación de cupones	31
4.3.2 Montaje experimental.....	32
4.3.3 Procedimiento experimental.....	33
4.3.4 Análisis físicos	34
4.3.5 Análisis químicos	35
4.4 ETAPA 4. ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO	35
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	37

5.1 ESTUDIO TERMODINÁMICO	37
5.2 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM-EDS)...	38
5.2.1 Morfología y espesor de las capas	38
5.2.2 Composición elemental.....	41
5.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	43
5.4 ESTUDIO CINÉTICO	45
5.5 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	48
5.6 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA	49
6. CONCLUSIONES	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS	57

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Forma y dimensiones de los cupones a utilizar	32
Figura 2. Montaje para la realización de los ensayos	33
Figura 3. Diagrama de estabilidad de fases: a) Fe-C-O. b) Cr-C-O	38
Figura 4. Imágenes de SEM tomadas después de 100h de exposición: a) 550°C. b) 650°C.....	40
Figura 5. Perfiles elementales de las capas de óxido formadas: a) 550°C. b) 650°C	43
Figura 6. Espectro de medición a 550°C	44
Figura 7. Espectro de medición a 650°C	44
Figura 8. Gráfica de ganancia de masa vs tiempo.....	46
Figura 9. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo	47
Figura 10. Micrografías del acero P91 tomadas a 1000x: a) Antes de la exposición a la atmósfera. b) Después de 100h de exposición a 550°C. c) Después de 100h de exposición a 650°C	49

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición química del acero P91	19
Tabla 2. Leyes de crecimiento de las capas de óxido.....	24
Tabla 3. Condiciones de operación.....	30
Tabla 4. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 550°C.....	37
Tabla 5. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650°C.....	37
Tabla 6. Relación de espesor de las capas formadas a las temperaturas de estudio	41
Tabla 7. Composición elemental de las capas de óxido formadas a 550°C	42
Tabla 8. Composición elemental de las capas de óxido formadas a 650°C	42
Tabla 9. Comparación de las constantes cinéticas	48
Tabla 10. Resultados de dureza y microdureza.....	50

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Determinación de la atmosfera de carburización	57
ANEXO B. Determinación del flujo de CO ₂ -O ₂ y temperatura del humidificador....	59
ANEXO C. Cálculo de la presión parcial de oxígeno y la actividad de carbono en la atmósfera de estudio	61
ANEXO D. Micrografías del acero P91 y espesores a los diferentes tiempos y temperaturas.....	63
ANEXO E. Ganancia de masa del acero P91	65
ANEXO F. Resultados de dureza y microdureza antes y después de 100h de exposición	68

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA A ALTAS TEMPERATURAS EN UN AMBIENTE DE CARBURIZACIÓN DERIVADO DE UNA MEZCLA DE GASES DE COMBUSTIÓN DE UNA REFINERÍA. CASO DE ESTUDIO: ACERO ASTM A335 P91*

AUTORES: ORTIZ VANEGAS SIRIS JULIETH
RINCÓN JAIMES LAURA ISABEL**

PALABRAS CLAVES: Corrosión continua a alta temperatura, oxidación-carburización, acero ASTM A335 P91, cinética de corrosión.

DESCRIPCIÓN:

Ante el aumento de la demanda energética a nivel mundial, la industria del petróleo y de gas se ha visto en la necesidad de aumentar la eficiencia en los procesos de combustión con el fin de reducir costos, por lo cual, ha implementado la reutilización de los gases gastados como sustituto o complemento del gas natural. Sin embargo, la alta variación en la composición de estos gases y las temperaturas utilizadas en estos procesos activan diversos mecanismos de corrosión, reduciendo así la vida útil de las aleaciones usadas en los hornos de la refinería, como es el caso del acero ASTM A335 P91.

En el presente proyecto se estudió la carburización de dicho acero en una atmósfera de CO₂-O₂-H₂O, obtenida de una mezcla modelo de refinería a temperaturas de 550 y 650°C, 5 tiempos de exposición (1, 10, 20, 50 y 100 horas) y 1 atm de presión.

Mediante el estudio cinético y los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y difracción de rayos X (DRX), se observó el crecimiento tipo parabólico de una capa de óxido dúplex, compuesta por hematita y magnetita en la zona externa y espinela hierro-cromo en la zona interna, siendo esta última la responsable de brindarle protección al material. Los productos encontrados fueron congruentes con los hallados teóricamente mediante el software HSC Chemistry. Finalmente, se realizó un análisis de metalografía, dureza y microdureza, y se encontró que la microestructura del acero no presentó cambios significativos que impidieran su buen desempeño. Todo lo anterior permitió concluir la inexistencia de un proceso carburante.

* Proyecto de Grado

** Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Dr.Sc. Kafarov. Co-director: MsC Aníbal Alviz

ABSTRACT

TÍTULO: STUDY OF CONTINUOUS CORROSION AT HIGH TEMPERATURES IN A CARBURIZING ENVIRONMENT DERIVED FROM A MIXTURE OF COMBUSTION GASES OF A REFINERY. CASE STUDY: STEEL ASTM A335 P91.*

AUTHORS: ORTIZ VANEGAS SIRIS JULIETH
RINCÓN JAIMES LAURA ISABEL**

KEYWORDS: Continuous corrosion at high temperature, oxidation-carburization, steel ASTM A335 P91, corrosion kinetics.

DESCRIPTION:

Faced with the increase in global energy demand, the oil and gas industry has seen the need to increase efficiency in combustion processes in order to reduce costs, which is why it has implemented the reuse of spent gases as a substitute or as a complement to natural gas. However, the high variation in the composition of these gases and the temperatures used in these processes activate various corrosion mechanisms, thus reducing the useful life of the alloys used in the refinery furnaces, such as ASTM steel. A335 P91.

In the present project was studied the carburization of this steel in an atmosphere of CO₂-O₂-H₂O, obtained from a refinery model mixture, at temperatures of 550 and 650 ° C, 5 exposure times (1, 10, 20, 50 and 100 hours) and 1 atm of pressure.

According to kinetic study and scanning electron microscopy (SEM-EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis, it was observed the parabolic growth of a duplex oxide layer, composed of hematite and magnetite in the outer zone and desp of iron-chromium in the internal zone, being this latter the responsible for providing protection to the material. The products found were congruent with those found theoretically by the HSC Chemistry software. Finally, an analysis of metallography, hardness and microhardness was carried out, and it was found that the microstructure of the steel did not show significant changes that would impede its good performance. All the above allowed to conclude the inexistence of a carburization process.

* Bachelor Thesis

** Physicochemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Dr.Sc. Kafarov. Codirector: MsC Aníbal Alviz

INTRODUCCIÓN

Ante el aumento de la demanda mundial, la industria del petróleo y del gas enfrenta como desafío la reducción de sus costos, por lo tanto, una de sus prioridades es la optimización de las variables que más influyen en la eficiencia de los equipos de los diferentes procesos¹.

Las refinerías son grandes consumidoras de energía en forma de combustible; el cual es utilizado en equipos como calderas y hornos². Debido a la necesidad de aumentar la eficiencia energética en procesos de combustión, esta industria ha implementado una estrategia que permite la reutilización de gas gastado o gas de refinería (GR) como sustituto o complemento del gas natural (GN). Este gas es recuperado de diferentes procesos y su composición varía considerablemente dependiendo de su proveniencia, lo cual influye no solo en la operación del proceso debido a cambios en el poder calorífico de la mezcla, sino también en la vida útil de estos equipos, ya que se activan mecanismos de corrosión a alta temperatura³.

De todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria de gas y petróleo, la más importante es la corrosión con el 33% de los casos reportados. A su vez, el tipo de corrosión más frecuente es la generada por CO₂, representando un 28%⁴. Lo anterior obedece a que algunos procesos se llevan a cabo a altas temperaturas

¹ VEOLIA. Los nuevos desafíos de la industria del petróleo y del gas. [En línea]. Buenos Aires, Argentina. 2016. (Recuperado en 18 de enero 2018) Disponible en <https://www.veolia.com.ar>

² MARTÍNEZ, Andrés. Ahorro de energía en refinerías. En: Actuación en el grupo Repsol. 1998, no.346, p. 69–77

³ CALA, O., *et al.* Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. En: Revista Ingenierías Universidad de Medellín. 2013, vol.12 no.23, p. 101–112

⁴ JASPE RODRÍGUEZ, Ulidzan Ra. Estudio de la resistencia a la corrosión por CO₂ de aceros de tuberías 3% Cr para pozos petroleros. Tesis de grado en Ingeniería de Materiales. Sartanejas: Universidad Simón Bolívar. Decanato de Estudios Profesionales, 2006, 97p

y en atmósferas carburantes. La primera afecta la resistencia mecánica, la deformación dimensional y la estabilidad metalúrgica de los aceros, mientras la segunda, promueve la precipitación interna de carburos y cambios en las propiedades mecánicas del material⁵; por ende, esta industria depende en gran parte de la resistencia de las aleaciones bajo estas condiciones.

Los aceros ferríticos Cr-Mo son aleaciones de gran aceptación en la construcción de componentes para servicio en esta industria por sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión, en especial las aleaciones de acero 9Cr-1Mo modificado (P91), las cuales son usadas debido a su alta resistencia a la ruptura por creep, menor riesgo de agrietamiento por fatiga térmica y mayor estabilidad. Sin embargo, las excelentes propiedades de resistencia a alta temperatura son acompañadas de menor ductilidad y tenacidad comparado con el 9Cr-1Mo estándar⁶.

La adecuada selección de los materiales empleados en la industria petroquímica se fundamenta en la comprensión de los principios y mecanismos que generan la corrosión, permitiendo alcanzar un óptimo desempeño de los equipos. Por esta razón, se hace necesario evaluar el comportamiento del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera simulada de carburización obtenida de una mezcla modelo de gases de un horno de refinería.

⁵ DORADO DOMINGUEZ, Carmen Alicia. Modelamiento y simulación del proceso de carburación en aleaciones Fe-9Cr-1Mo modificado en ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2004, 106p

⁶ SERNA GIL, José Aníbal y AFANADOR DÍAZ, Wilson. Aceros ferríticos Cromo-Molibdeno: Generalidades y propiedades mecánicas. [En línea]. Piedecuesta, Colombia. 1999. (Recuperado en 5 de octubre 2017) Disponible en <https://www.ecopetrol.com.co>

1. MARCO TEÓRICO

1.1 GENERALIDADES DEL ACERO ASTM A335 P91

El acero 9 Cr-1Mo modificado presenta una distribución homogénea de finos precipitados de carburos del tipo $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe,Mo) y carbonitruros de niobio y vanadio, producto de su tratamiento térmico, el cual consiste en realizar una austenización a 1040°C por una hora, seguido de un normalizado y un posterior revenido a una temperatura de 760°C⁷ ⁸.

1.1.1 Composición química. La adición de distintos elementos aleantes permite mejorar diferentes propiedades mecánicas y físicas del metal. De esta manera, el molibdeno aumenta la resistencia del acero haciéndolo menos susceptible a la fragilización, así como el límite elástico, la resistencia al desgaste y ablandamiento, las cualidades de impacto y templabilidad.

Por otro lado, la presencia de cromo incrementa la resistencia a la corrosión (oxidación) y disminuye la grafitización⁹ ¹⁰. Adicionalmente, el niobio y el vanadio le otorgan bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento¹¹,

⁷ *Ibíd.*

⁸ GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho. Oxidación-carburación simultánea del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2002, 150p

⁹ SERNA GIL, José Aníbal y AFANADOR DÍAZ, Wilson.

¹⁰ FEDERAL STEEL SUPPLY, INC. ASTM A335 Pipe. [En línea]. Misuri, Estados Unidos. 2008. (Recuperado en 10 de octubre 2017) Disponible en <https://fedsteel.com>

¹¹ ORTÍZ ARÉVALO, Juan Manuel. Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera de oxidación-nitridación de la refinería. Tesis de grado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2017, 57p

además aumentan la resistencia al creep debido a la estabilidad microestructural brindada por la fina distribución de carburos por efecto del Nb y su crecimiento retardado por efecto del V¹². Estos dos elementos unidos al molibdeno aumentan significativamente la termofluencia del acero¹³. En la tabla 1 se muestra su composición química.

Tabla 1. Composición química del acero P91

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

Fuente: TENARIS

1.2 CORROSIÓN CONTINUA A ALTA TEMPERATURA

En los procesos isotérmicos efectuados a alta temperatura, se define como el resultado de la reacción química de metales y aleaciones con la atmósfera en la que se encuentran¹⁴. La mayoría de estas reacciones se generan a temperaturas superiores a 500°C, sin embargo, se han encontrado casos con graves daños a temperaturas inferiores¹⁵.

¹² SERNA GIL, José Aníbal y AFANADOR DÍAZ, Wilson Op. Cit.

¹³ DORADO DOMINGUEZ, Carmen Alicia Op. Cit.

¹⁴ ORTÍZ ARÉVALO, Juan Manuel Op. Cit.

¹⁵ LAI, George. High temperature corrosion and materials applications. ASM International, 2007. p.7. DOI: 10.1361/hcma2007p001

Se pueden presentar diferentes mecanismos de corrosión según la composición química de la atmósfera. Para una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería, compuesta generalmente por gases como CH₄, CO, CO₂, O₂, N₂, H₂S y H₂O; son comunes la oxidación, carburización, nitruración y sulfuración¹⁶. A continuación, se detalla la carburización, tema central del presente proyecto.

1.2.1 Carburización Es un fenómeno de corrosión a alta temperatura causado por la transferencia de carbono desde la atmósfera del proceso hacia el interior de la matriz metálica¹⁷, el cual puede permanecer sin reaccionar o reaccionar con los elementos constituyentes de la aleación, principalmente con el cromo, para formar carburos M₂₃C₆ y M₇C₃ (M:METAL) intergranulares e intragranulares¹⁸.

Este fenómeno depende de la actividad del carbono en la aleación y en el medio carburante, de la presión parcial de O₂, de la temperatura de operación y del tipo de aleación. En los aceros ferríticos Fe-Cr-Mo se presenta en un rango de temperaturas comprendido entre los 450°C y 750°C¹⁹. Además, es uno de los mecanismos de daño más críticos al afectar las propiedades del metal como el coeficiente de expansión térmica, magnetización, conductividad térmica, dureza, ductilidad, entre otros²⁰.

En muchos procesos industriales se crean atmósferas compuestas generalmente por gases carburantes, vapor de agua y aire en exceso. Bajo estas atmósferas el

¹⁶ ORTÍZ ARÉVALO, Juan Manuel Op. Cit.

¹⁷ DORADO DOMINGUEZ, Carmen Alicia Op. Cit.

¹⁸ SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline, *et al.* Evaluación del daño por carburización de un tubo retirado de servicio de un horno de pirólisis. En: Ciencia e Ingeniería Neogranadina. 2010, vol.20 no.2, p. 19–30

¹⁹ SERNA GIL, José Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis Doctoral. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2003, 285p

²⁰ SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline, *et al.* Op. Cit.

metal es sometido a procesos de oxidación-carburización simultánea, el cual se describe a continuación²¹.

Primero, se presenta la formación y crecimiento de una capa de óxido protectora rica en cromo sobre la superficie del metal, por acción del ambiente corrosivo. Luego, a medida que evoluciona la oxidación, pero con una menor velocidad, debido a la reducción de la presión parcial de oxígeno cuando se alcanza el equilibrio entre el oxígeno y el carbono, se presenta una disolución de los carburos de cromo en la zona subsuperficial de la capa de óxido causada por la disminución de este elemento, producto de su migración a la capa protectora.

Esta disminución genera que el carbono pase a solución sólida y difunda a los límites de grano, creando caminos preferenciales de difusión al interior de la matriz metálica, lo que lleva a la generación de una zona libre en carburos o zona disminuida en elementos activos. Cuando el contenido de carbono en la aleación alcanza el límite de solubilidad, el carbono en exceso precipita en forma de carburos combinándose con los elementos metálicos.

La solubilidad y la difusividad del carbono en las aleaciones Fe-Cr, son relativamente altas y dependientes de la temperatura, por la cual la difusión del carbono al interior de la matriz es más rápida que la de los elementos metálicos formadores de carburos, los cuales difunden al exterior con mayor lentitud para incorporarse a la capa protectora.

Finalmente, cuando se alcanza una actividad de carbono mayor a la unidad, que es lo suficientemente alta para desestabilizar la capa de óxido y convertirla en un compuesto estable de carburo rico en cromo, se presenta una descomposición

²¹ GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho Op. Cit.

gradual de dicha capa debido a la reacción que se presenta entre el carbono y los componentes metálicos que la componen.

Las capas formadas por carburos ricos en cromo son de naturaleza compacta y friable. Para largos tiempos de exposición se puede presentar dos casos: carburización directa al interior de la matriz metálica o regeneración de la capa de óxido debido al desprendimiento de la capa carburada.

Ahora bien, con respecto al efecto del vapor de agua a alta temperatura, los ambientes que lo contienen son más agresivos que los ambientes secos debido a que se incrementa considerablemente la velocidad de oxidación, induciendo a la oxidación catastrófica; donde se forma una capa no protectora de óxido rico en hierro. La formación de esta capa se da por la difusión del hierro a través de la capa protectora de Cr_2O_3 , generando su desestabilización²².

Además, los elementos formadores de las capas de óxido pueden verse disminuidos debido a su reacción con el vapor de agua, dando paso a la generación de especies volátiles en forma de hidróxidos, lo que ocasiona vacíos, poros, grietas y desprendimiento de dichas capas^{23 24}

En conclusión, el estudio de carburización en las aleaciones ferríticas cromo-molibdeno debe ser analizado en una atmósfera que contenga vapor de agua y oxígeno, debido al impacto que tienen sobre el proceso de corrosión.

²² MARULANDA AREVALO, Jose Luddey; REMOLINA MILLAN, Aduljay y BARON, Jairo Alberto. Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750 °C. En: Dyna. 2013, ed.179, p. 151–156

²³ *Ibíd.*

²⁴ ECHEVERRÍA ORTEGA, Mario Andrés y PAEZ CURE, Effer Junior. Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación – nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450 °C. Tesis de grado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2017, 71p

1.3 DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

Es el fenómeno de migración o transporte de masa de un determinado componente a través de un cuerpo sólido, el cual es favorecido por el potencial químico, la temperatura y los gradientes de concentración del componente que se difunde^{25 26}.

En los modelos de carburización, los mecanismos de difusión en sólidos de mayor relevancia son: el intersticial y en límites de grano y dislocaciones. El primero de ellos ocurre por interdifusión de solutos como H, C, N y O, los cuales poseen átomos pequeños ideales para moverse entre las posiciones intersticiales. Por otro lado, la difusión en límites de grano y dislocaciones describe la difusión a lo largo de estas trayectorias de alta difusividad, en donde sus coeficientes de difusión son significativamente más grandes que los valores encontrados en los demás mecanismos²⁷.

1.4 TERMODINÁMICA Y CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

La termodinámica es un aspecto importante en los estudios de corrosión al predecir los compuestos a formarse en el equilibrio. Para que se dé la formación de estos compuestos, debe cumplirse que la presión parcial de un elemento sea mayor a su presión parcial en el equilibrio²⁸.

²⁵ DORADO DOMINGUEZ, Carmen Alicia Op. Cit.

²⁶ ÁLVAREZ CORTES, Eivin Amaury e INFAZÓN CÁRDENAS, Danaies de Jesús. Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura. Tesis de grado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2009, 81p

²⁷ DORADO DOMINGUEZ, Carmen Alicia Op. Cit.

²⁸ LAI, George Op. Cit.

La energía libre de Gibbs (ΔG°) es también un factor determinante para el estudio cinético, en donde los óxidos tienen mayor estabilidad y tendencia a formarse a valores negativos. La estabilidad de estos óxidos puede ser estudiada en los diagramas Ellingham/Richarson, los cuales relacionan la energía de Gibbs con la temperatura para determinar la estabilidad de los diferentes óxidos en condiciones de equilibrio y de igual forma predecir si la reacción para que se logre formar un óxido se puede generar en estas mismas condiciones²⁹].

Por otro lado, la cinética es una herramienta importante que sirve para evaluar el grado de oxidación que sufre un material metálico que ha sido expuesto a un medio agresivo. Su estudio se basa en el cálculo de la ganancia (óxido formado) o la pérdida (metal consumido) de masa del material en función del tiempo, que se da debido a la reacción entre este y el medio circundante³⁰. En la tabla 2, se detallan tres comportamientos característicos del crecimiento de las capas de óxido.

Tabla 2. Leyes de crecimiento de las capas de óxido

Ley	Ecuación
Lineal	$x=k*t$
Parabólica	$x^2=kp*t$
Logarítmica	$x=kl*\log(at+1)$

Fuente: Tomada y modificada de Bolívar (2007)

Donde k , kp , kl y a son constantes, siendo las tres primeras las constantes cinéticas, t el tiempo y x la ganancia o pérdida de masa por unidad de tiempo.

La ley lineal es típica cuando se da formación de capas no protectoras de óxido sobre la superficie del metal, entonces, la velocidad de oxidación permanece

²⁹ BOLÍVAR OSORIO, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de A1 modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12% Cr). Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Físicas, 2007, 384p

³⁰ Ibíd.

constante en el tiempo. El comportamiento parabólico se presenta cuando la oxidación es gobernada por la difusión en la capa de óxido, las cuales son de carácter protector. Además, a través del tiempo se presenta un crecimiento en el espesor de dicha capa, lo que dificulta la transferencia en esta y por ende, se disminuye la velocidad de oxidación. Finalmente, la ley logarítmica se cumple a bajas temperaturas dando formación a una pequeña capa de óxido sobre la superficie metálica, no superior a 100 nm³¹.

³¹ *Ibíd.*

2. ESTADO DEL ARTE

Gómez³², en 2002, estudió la oxidación-carburización simultánea del acero P91, en ambientes con hidrocarburos (CO, CO₂, CH₄ y H₂), a temperaturas de 550, 650 y 750°C, presión total del sistema de 1 atmósfera y tiempos de experimentación de 20 a 1000 h. Para las tres temperaturas de experimentación se encontraron los siguientes resultados: a) el comportamiento del crecimiento de las capas formadas fue de tipo parabólico, b) se presentó la formación de una capa compacta y uniforme de óxido rico en cromo en la superficie del acero, c) se identificó una capa de carburos metálicos limitante con el ambiente gaseoso, la cual se observó compacta y uniforme en toda la extensión, pero de naturaleza frágil, mostrando un fácil desprendimiento de la capa de óxido y d) no se evidenció difusión del carbono al interior de la matriz metálica.

Martinelli y colaboradores³³, en 2015, estudiaron el comportamiento de oxidación del acero P91 en dos atmósferas puras a 550 °C y 1 atm, la primera en CO₂ con tiempos de experimentación desde 48 h hasta 5035 h y la segunda en H₂O desde 110 h hasta 1000 h. En ambos ambientes se encontró una capa de óxido dúplex, compuesta principalmente de hematita (Fe₂O₃) y magnetita (Fe₃O₄) en la capa externa y de espinela Fe-Cr en la capa interna, las cuales presentaron porosidad (principalmente las de óxido de hierro), facilitando la carburización interna en la atmósfera de CO₂ y la oxidación interna en la atmósfera de H₂O, en la interfase metal/óxido dentro del acero.

³² GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho Op. Cit.

³³ MARTINELLI, L., *et al.* Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °C: Detailed analysis of the inner oxide layer. En: Corrosion Science. 2015, vol.100, p. 253–266

Rouillard y Furukawa³⁴, en 2016, estudiaron la corrosión de un acero P91 en una atmósfera similar a la del presente proyecto, compuesta por CO₂-O₂-H₂O, temperaturas de 500, 550 y 600°C, presiones de 100 y 200 atm y tiempos desde 1000 hasta 8000 h. Al igual que el estudio anterior, se observó una capa de óxido dúplex compuesta de magnetita, hematita y espinela hierro-cromo y una zona carburizada debajo de esta capa de óxido, en la superficie del acero.

A pesar que en sus estudios, Martinelli y colaboradores ³⁵ y Rouillard y Furukawa ³⁶, utilizaron una atmósfera similar a la empleada en el presente proyecto, estos no se realizaron en un ambiente de refinería. Por otro lado, Gómez ³⁷ trabajó en un ambiente con hidrocarburos pero no incluyó el vapor de agua, el cual tiene un efecto significativo sobre el proceso de corrosión.

Por lo tanto, este proyecto pretende estudiar el efecto de la carburización en presencia de vapor de agua, sobre el acero P91 en un ambiente simulado de refinería.

³⁴ ROUILLARD, F; FURUKAWA, T. Corrosion of 9-12Cr ferritic-martensitic steels in high-temperature CO₂. En: Corrosion Science. 2016, vol.105, p. 120–132

³⁵ MARTINELLI, L., *et al.* Op. Cit,

³⁶ ROUILLARD, F; FURUKAWA, T. Op. Cit,

³⁷ GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la carburización del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de CO₂-O₂-H₂O simulada del proceso de combustión de una refinería a altas temperaturas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la carburización del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de CO₂-O₂-H₂O a altas temperaturas.
- Determinar los productos de corrosión sobre el acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de CO₂-O₂-H₂O a altas temperaturas.
- Obtener las constantes cinéticas de corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de CO₂-O₂-H₂O a altas temperaturas.
- Estudiar los cambios físicos del acero ASTM A335 P91 al ser sometido a corrosión en una atmósfera de CO₂-O₂-H₂O a altas temperaturas.

4. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología utilizada que permitió llevar a cabo el desarrollo del proyecto de investigación, la cual se dividió en 4 etapas y estas a su vez, en una serie de actividades.

4.1 ETAPA 1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se conoce como revisión bibliográfica a toda aquella labor de búsqueda, adquisición, recopilación, síntesis y análisis de información secundaria. En otras palabras, corresponde a la reunión de datos sobre la carburación a alta temperatura, con el fin de conocer el estado de arte del proceso de corrosión, los factores que influyen sobre este fenómeno, entre otros.

Lo anterior fue recopilado por medio de diferentes fuentes como artículos de revistas científicas, trabajos, memorias de eventos, informes y tesis afines al proyecto; dispuestos en bases de datos de carácter técnico–científico, en instituciones educativas y fuentes electrónicas.

4.2 ETAPA 2. DISEÑO EXPERIMENTAL

4.2.1 Obtención de la atmósfera de carburización. Para determinar la composición química de la mezcla a utilizar se tomó como referencia el estudio

realizado por Cala ³⁸ a las corrientes de gases de la refinería de Barrancabermeja. Posteriormente, se obtuvieron los productos de combustión teóricos mediante el software Aspen HYSYS 8.0, con un exceso de aire del 10%, tal como ha sido reportado por Nemojón ³⁹, el cual trabaja a condiciones reales. Teniendo en cuenta la composición molar de estos gases se obtuvo finalmente la composición de la atmósfera de carburización: 33.08% CO₂ - 6.32% O₂ - 60.6% H₂O. En el anexo A se explica en detalle el procedimiento descrito anteriormente.

4.2.2 Determinación de las condiciones de operación. Después de determinar la composición química de la mezcla modelo de refinería, se procedió a establecer las variables y los parámetros de operación.

Tabla 3. Condiciones de operación

Variables	Temperatura [°C]	550, 650
	Tiempo [h]	1, 10, 20, 50, 100
Parámetros	Presión [atm]	1
	Flujo gases secos [cm ³ /min]	31
	Temperatura del Humidificador [°C]	81

La temperatura se seleccionó teniendo en cuenta los rangos utilizados en los procesos de refinación, petroquímica y generación de energía termoeléctrica ⁴⁰; temperaturas por encima de 650°C no fueron consideradas a pesar de trabajarse en la industria, debido a que este valor es el máximo recomendado para el acero P91 ⁴¹.

³⁸ CALA, O., *et al Op. Cit.*

³⁹ NEMOJÓN PUENTES, Diego Armando y TOVAR PACHECO, Angie Paola. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Tesis de grado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2015, 93p

⁴⁰ SERNA GIL, José Aníbal. *Op. Cit.*

⁴¹ ORTÍZ ARÉVALO, Juan Manuel *Op. Cit.*

Los 5 tiempos de experimentación implementados, a pesar de ser periodos cortos, permitieron determinar el comportamiento de la ganancia de masa en las primeras horas de exposición, el cual era uno de los objetivos del presente proyecto. Por otro lado, los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica, tal como ocurre en condiciones reales ⁴².

El flujo de los gases secos a humidificar (CO₂-O₂) y de agua a evaporar (2,15 g/h), se calcularon a partir de: los productos de combustión, su peso molecular, su densidad y la composición molar de cada compuesto. Además, de un flujo másico supuesto de 0.02 kg/h de la mezcla de gases teóricos de combustión; suficiente para asegurar un tiempo de residencia adecuado dentro del reactor, pero sin llegar a presentarse estancamiento del mismo.

La temperatura óptima para obtener el flujo másico de agua requerido fue de 81°C, esta fue determinada por medio de la calibración de un humidificador que se utilizó en el diseño experimental. Los cálculos se detallan en el anexo B.

4.3 ETAPA 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo siguiendo la norma JIS Z 2281-1993 “Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic material” ⁴³.

4.3.1 Preparación de cupones. La elaboración de los cupones correspondientes al acero ASTM A335 P91 se realizó mediante la técnica corte de hilo, con las

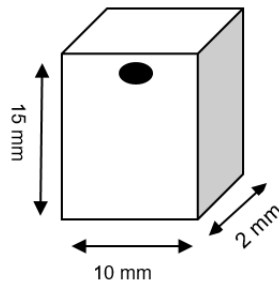
⁴² CALA, O., *et al Op. Cit*,

⁴³ JAS. Jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatura for metallic materials, Tokio, 1993, p.8

siguientes dimensiones: 15 mm de alto x 10 mm de largo x 2mm de ancho, con un orificio de 1mm de diámetro en las caras frontales y a una distancia de 1mm del borde superior.

Posteriormente, las superficies de los cupones fueron sometidas a un proceso de desbastado mediante el uso de papeles abrasivos de SiC con granulometría de 180, 220, 400 y 600. Luego, las probetas fueron sumergidas en un baño ultrasónico con acetona por un tiempo de 10 minutos con el fin de eliminar impurezas. Finalmente, cada cupón fue pesado tres veces con una balanza digital y se tomó el promedio como la masa inicial para cada uno de ellos. Todo lo anterior se realizó siguiendo la norma ASTM G1-03 ⁴⁴.

Figura 1. Forma y dimensiones de los cupones a utilizar



4.3.2 Montaje experimental. Una vez seleccionada la atmósfera y las condiciones de operación, se procedió a realizar el montaje experimental que se muestra en la figura 2.

⁴⁴ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 8 de septiembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

Figura 2. Montaje para la realización de los ensayos



Donde, 1) Bala de gas de Ar. 2) Bala de gas seco $\text{CO}_2 - \text{O}_2$. 3) Válvula de paso de flujo. 4) Válvula de alivio. 5) Manómetro. 6) Flujómetro digital para el gas seco $\text{CO}_2 - \text{O}_2$. 7) Controlador de temperatura del humidificador. 8) Humidificador. 9) Resistencia. 10) Horno pirotubular horizontal. 11) Control de temperatura del horno. 12) Reactor con porta-cuponera desmontable. 13) Salida de gases.

4.3.3 Procedimiento experimental. Al inicio de la prueba, los cupones fueron ubicados en una porta-cuponera e introducidos a los hornos (2 por cada reactor). Luego, el control de temperatura de estos se encendió para poder alcanzar la temperatura de estudio (550 y 650°C) y una vez alcanzado el valor deseado, el humidificador fue encendido y el set point se ajustó a 81°C , temperatura a la cual se obtuvo el flujo másico de agua requerido. Durante el procedimiento anterior se hizo circular argón a través del sistema, con el fin de generar una atmósfera inerte y evitar así la corrosión temprana de las probetas.

Al alcanzar las condiciones experimentales, se cerró la válvula de paso de argón y la válvula de alivio fue abierta con el fin de retirar el gas remanente en la tubería. Posteriormente, la válvula de alivio se cerró, el manómetro se ajustó a la presión de trabajo, establecida en 1 atm , y se permitió el flujo de $\text{CO}_2 - \text{O}_2$ a través de las tuberías, donde los gases se mezclaron con el vapor de agua mediante el humidificador. Las tuberías que transportaban el gas desde el humidificador hasta el final del proceso estaban cubiertas con cordones de calentamiento para evitar la

condensación del agua y de esta forma asegurar su efecto en el proceso corrosivo. Finalmente, la mezcla gaseosa fue expulsada a la atmósfera al final del segundo reactor.

4.3.4 Análisis físicos. Los análisis de dureza, microdureza y metalografía fueron realizados antes y después de someter los cupones al ambiente corrosivo, con el fin de estudiar el efecto carburante sobre estas propiedades físicas y la microestructura del metal.

Para las pruebas de metalografía, la superficie metálica se preparó de acuerdo con la norma ASTM E3-11 ⁴⁵ y se le realizó un ataque químico utilizando una solución de vilella (100 ml etanol, 1g de ácido pícrico y 5 ml de HCl) según la norma ASTM E407-07 ⁴⁶. La toma de las micrografías a diferentes aumentos se llevó a cabo con un microscopio óptico Olympus gx-7.

Las pruebas de dureza fueron realizadas con el durómetro Rockwell-A (HRA) aplicando una carga de 60 kgf, siguiendo la norma UNE 7-424-89. Por otro lado, en las pruebas de microdureza se usó un durómetro Vickers (HV) aplicando una carga de 50 gf, siguiendo la norma UNE 7-423-84 ⁴⁷. Durante ambas pruebas se utilizó un penetrador o indentador con punta de diamante.

⁴⁵ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-11: Standard guide for preparation of metallographic specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 4 de diciembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

⁴⁶ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E407-07: Standard practice for microetching metals and alloys. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2015. (Recuperado en 4 de diciembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

⁴⁷ XUNTA DE GALICIA – CONSELLERÍA DE CULTURA, EDUCACIÓN Y ORDENACIÓN UNIVERSITARIA. Estructura de los materiales. Propiedades y ensayos de medida. [En línea]. Galicia, España. 2014. (Recuperado en 14 de noviembre 2017) Disponible en <https://www.edu.xunta.gal/portal/es>

4.3.5 Análisis químicos. Una vez finalizada la experimentación, los cupones de mayor ganancia de masa en cada tiempo de exposición fueron seleccionados para los análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) con el fin de caracterizar la morfología y la composición elemental de las capas de óxido formadas. Para ello, las muestras fueron montadas en baquelita, posteriormente lijadas y llevadas hasta paño con alúmina de 0.05 μm . El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), el cual se encuentra en el laboratorio de microscopía ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

Por otro lado, los análisis de difracción de rayos X (DRX) permitieron realizar un análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en las capas de óxido. Los cupones fueron montados en un portamuestra de polimetacrilato (PMMA) y su análisis se realizó mediante un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci. Este equipo se encuentra en el laboratorio de rayos X ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.

4.4 ETAPA 4. ESTUDIO CINÉTICO Y TERMODINÁMICO

En base al área expuesta (calculada por medio de las dimensiones de los cupones) y a los valores de peso registrados antes y después de la exposición del metal a la atmósfera corrosiva, fue posible construir las gráficas de ganancia de masa contra tiempo y obtener la constante cinética para cada una de las temperaturas.

Mediante los diagramas de estabilidad de fases y el equilibrio termodinámico, determinados con el software HSC Chemistry 5.1 y en el cual se usaron como variables la composición del acero y la atmósfera, temperatura, actividad de carbono y presión parcial del oxígeno, se hallaron los productos de corrosión teóricos que se

podrían producir durante la experimentación. Esta información fue contrastada con los resultados obtenidos mediante los análisis de difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS).

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

5.1 ESTUDIO TERMODINÁMICO

Los productos de corrosión teóricos obtenidos por medio de la simulación son mencionados en las tablas 4 y 5, teniendo en cuenta la composición del acero P91 y de la atmósfera de estudio, la presión y temperatura del sistema.

Tabla 4. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 550°C

Compuesto	Composición [kmol]	Compuesto	Composición [kmol]
Fe₂O₃	0.898	Cr₂FeO₄	6.4E-4
Cr₂O₃	0.0814	Fe₂MnO₄	7.28E-4
MoO₃	0.01964	FeMoO₄	1.318E-4
Fe₃O₄	2.68E-04	VO₂	4.02E-4
FeO*OH	4.84E-3	MnO	2.64E-5
CrO₂	4.74E-3	Mn₂O₃	1.836E-4
MnO₂	5.04E-3	FeO	3.14E-6

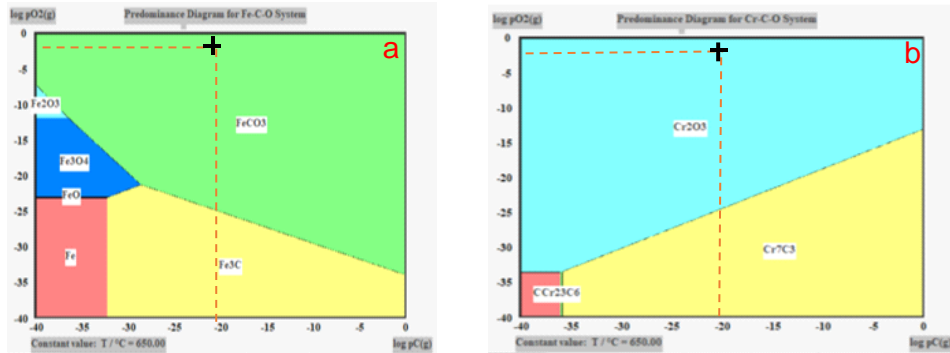
Tabla 5. Productos de corrosión en equilibrio termodinámico a 650°C

Compuesto	Composición [kmol]	Compuesto	Composición [kmol]
Fe₂O₃	0.892	Cr₂FeO₄	2.2E-3
Cr₂O₃	0.0806	Fe₂MnO₄	2.6E-3
MoO₃	0.01934	FeMoO₄	4.3E-4
Fe₃O₄	1.878E-3	VO₂	4.68E-4
FeO*OH	3.26E-3	MnO	1.296E-4
CrO₂	3.22E-3	Mn₂O₃	2.4E-4
MnO₂	3E-3	FeO	2.9E-5

Los diagramas isotérmicos de estabilidad de fases a 650°C se observan en la figura 3; resultado que también aplica a la temperatura de 550°C debido al comportamiento similar obtenido. Los productos de corrosión fueron determinados mediante la presión parcial del oxígeno (PO₂) y la actividad de carbono (a_c), con

valores de $6.32E-02$ atm y $2.3484E-22$ respectivamente. En el anexo C se detallan estos cálculos, en donde se tomó como referencia el estudio realizado por Serna ⁴⁸.

Figura 3. Diagrama de estabilidad de fases: a) Fe-C-O. b) Cr-C-O



Como se evidencia en los resultados termodinámicos obtenidos, no se predice carburización teórica por causa del alto potencial del oxígeno libre en el ambiente.

5.2 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM-EDS)

5.2.1 Morfología y espesor de las capas. Las figuras 4a y 4b corresponden a las micrografías de los cupones expuestos a 550 y 650°C, respectivamente. En ellas se puede observar que para un tiempo de exposición de 100 horas se generan dos capas de óxido, una interna formada sobre la superficie del material y otra externa limitante con el recubrimiento (baquelita). Para ambas temperaturas, la capa interna presenta una estructura de bandas paralelas a la interfase metal/óxido y exhibe un comportamiento protector al ser continua, compacta y adherente sobre toda la superficie del metal.

⁴⁸ SERNA GIL, José Aníbal Op. Cit.

Estos resultados son similares a los reportados por Martinelli y colaboradores en el 2015 ⁴⁹ y Rouillard con Furukawa en el 2016 ⁵⁰, en donde se trabajó el acero P91 en condiciones similares a las trabajadas y en una atmósfera compuesta por CO₂, O₂ y H₂O. En estos trabajos, también se reportó la formación de una capa de óxido dúplex, en donde la capa interna es responsable de brindarle protección al material y además posee una estructura de bandas debido a la formación de un grano rico en cromo en la interfase metal/óxido, causándole a la zona adyacente del metal empobrecimiento de este elemento, y como consecuencia, el siguiente grano formado sea rico en hierro, lo cual genera zonas de óxido denso alternadas con zonas de porosidad.

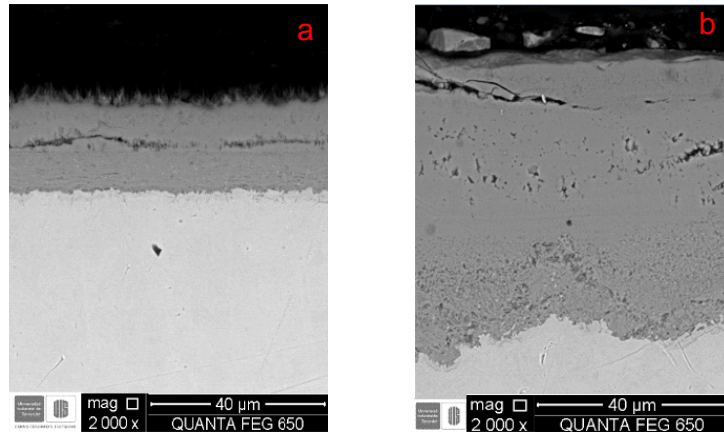
Por otro lado, la capa externa presenta un alto grado de agrietamiento, lo que no genera protección contra la corrosión. Este comportamiento es causado por la presencia del vapor de agua, la cual favorece la formación de hidróxidos de hierro y cromo, como: Fe(OH)₂ y CrO₂(OH)₂ ⁵¹.

⁴⁹ MARTINELLI, L., *et al.* Op. Cit.

⁵⁰ ROUILLARD, F; FURUKAWA, T. Op. Cit.

⁵¹ MARULANDA AREVALO, Jose Luddey; REMOLINA MILLAN, Aduljay y BARON, Jairo Alberto Op. Cit.

**Figura 4. Imágenes de SEM tomadas después de 100h de exposición: a) 550°C.
b) 650°C**



En el Anexo D se muestran las micrográficas para todos los tiempos de experimentación a ambas temperaturas, donde se evidencia que lo mencionado anteriormente aplica desde el primer tiempo, lo cual indica que el metal genera autoprotección en cada uno de los tiempos trabajados. Además, se detalla el grosor de las capas de óxido, el cual aumenta a medida que se incrementa la temperatura y el tiempo de exposición; en donde la extensión total alcanzada a 100h para las temperaturas de 500 y 650°C fue de 15.91 y 82.47 μm , respectivamente.

Martinelli y colaboradores ⁵², mencionan el "modelo de espacio disponible" que explica la relación constante e independiente del tiempo y la temperatura, entre el espesor de la capa externa de magnetita-hematita sobre el espesor de la capa interna de espinela Fe-Cr. Esta relación se debe a que la difusión de iones de hierro hacia el exterior es impulsado por el crecimiento externo de la capa de óxido de hierro, lo cual genera nano-cavidades que forman un "volumen disponible" para el crecimiento de la capa interna.

⁵² MARTINELLI, L., *et al.*

En su estudio experimental, estos autores encontraron que el valor medio de dicha relación es aproximadamente 1.4. Este resultado concuerda con los de la tabla 6, en la cual se muestra la relación para cada tiempo de experimentación del presente proyecto y en donde el valor medio para 550°C es de 1.4859 y para 650°C es de 1.3422.

Tabla 6. Relación de espesor de las capas formadas a las temperaturas de estudio

Tiempo [h]	Temperatura [°C]	
	550	650
1	1.8997	1.4747
20	1.4426	1.3807
50	1.4348	1.0737
100	1.1664	1.4399

5.2.2 Composición elemental. En las tablas 7 y 8 se muestra la composición elemental de las capas de óxido formadas, obtenida mediante la técnica EDS.

Con base a estos resultados se encontró que la capa interna formada a las temperaturas de estudio está constituida principalmente por Fe, Cr y O y que la capa externa presenta un aumento en el porcentaje de hierro y una disminución considerable en el porcentaje de cromo, lo que conlleva a predecir la formación de óxidos de estos elementos en la capa interna y solo óxidos de hierro en la externa.

Es importante resaltar que mediante el análisis de difracción de rayos X solo se comprobó la existencia de algunos óxidos de hierro y de un óxido de hierro-cromo.

El comportamiento exhibido por las capas formadas se debe a la mayor o menor presencia de cromo en ellas, ya que los óxidos de este elemento son más estables

que los de hierro, y, por lo tanto, les concede a las aleaciones Fe-Cr la principal defensa ante la oxidación a altas temperaturas ⁵³.

Por otro lado, la composición de carbono no presenta variaciones significativas a través de las capas (interna y externa). Este comportamiento permite deducir la inexistencia de una capa de carburos metálicos que con el tiempo podría llegar a inhibir y consumir la capa de óxido protectora, dando paso a la carburización directa al interior de la matriz metálica; manifestándose como un efecto sinérgico de oxidación-carburización ⁵⁴.

Tabla 7. Composición elemental de las capas de óxido formadas a 550°C

Elemento	1h		20h		50h		100h	
	Interna	Externa	Interna	Externa	Interna	Externa	Interna	Externa
C	2.49	5.4	10.21	11.11	0.79	0.99	8.4	10.27
O	10.33	14.04	21.58	24.44	26.11	27.33	20.66	25.72
Mo	1.23	-	1.12	0.24	1.51	-	1.31	-
V	0.68	-	0.31	-	0.31	-	0.36	-
Cr	13.71	3.47	10.27	2.08	12.48	0.7	10.72	1.69
Mn	0.7	0.52	0.48	0.42	0.44	0.46	0.52	0.58
Fe	70.86	76.57	56.02	61.7	56.67	69.49	57.81	61.74

Tabla 8. Composición elemental de las capas de óxido formadas a 650°C

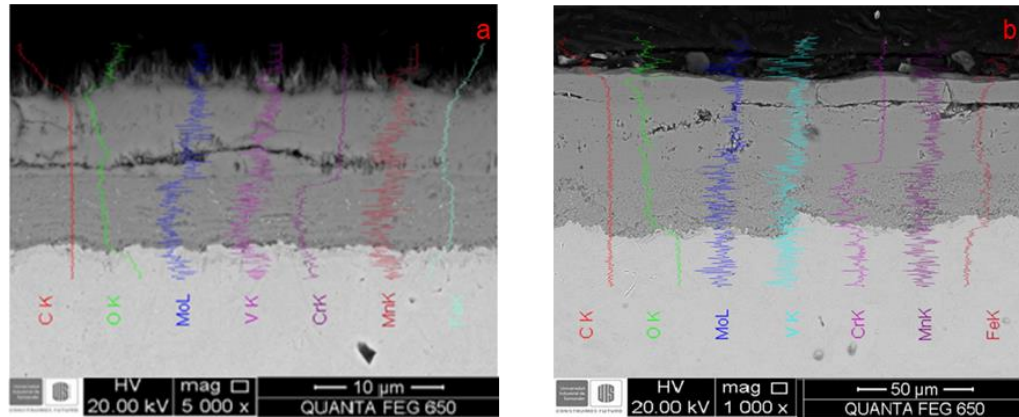
Elemento	1h		20h		50h		100h	
	Interna	Externa	Interna	Externa	Interna	Externa	Interna	Externa
C	9.13	10.73	5.79	7.44	1.02	0.94	7.35	8.08
O	22.56	24.98	19.52	22.49	17.63	18.11	20.26	21.16
Mo	1.27	-	1.54	-	1.92	-	1.44	-
V	0.34	-	0.49	-	0.53	-	0.43	-
Cr	10.93	1.8	12.86	1.52	17.57	0.42	12.01	1.33
Mn	0.52	0.48	0.52	0.38	0.55	0.44	0.59	0.37
Fe	55.25	62	59.27	68.18	60.79	80.1	57.92	69.06

⁵³ ECHEVERRÍA ORTEGA, Mario Andrés y PAEZ CURE, Effer Junior. Op. Cit

⁵⁴ GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho Op. Cit.

En las figuras 5a y 5b se muestran los perfiles elementales de las capas de óxido formadas, los cuales confirman los comportamientos descritos anteriormente para el Cr, Fe y C.

Figura 5. Perfiles elementales de las capas de óxido formadas: a) 550°C. b) 650°C



5.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En las figuras 6 y 7, se muestran los espectros de medición de los productos de corrosión encontrados en la capa de óxido después de 100 horas de exposición para ambas temperaturas.

Figura 6. Espectro de medición a 550°C

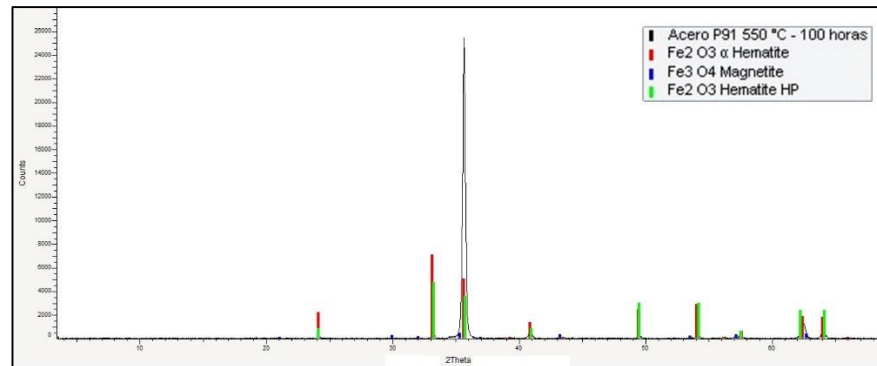
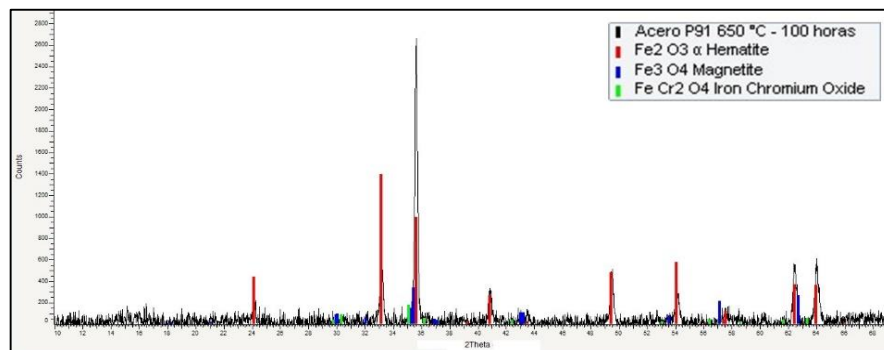


Figura 7. Espectro de medición a 650°C



Los productos de corrosión reportados para 550°C corresponden a óxidos de hierro, al igual que a 650°C, en donde adicionalmente se obtuvo óxido de cromo hierro, también llamado espinela hierro-cromo.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante el software HSC Chemistry reportados en las tablas 4 y 5, en donde se observa la formación teórica de las fases cristalinas correspondientes a la hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) y espinela hierro-cromo (FeCr_2O_4), además de la ausencia de carburos. Sin embargo, también se esperaba la formación de otros compuestos como el óxido de cromo

(Cr₂O₃) y la wüstita (FeO), los cuales son típicos en la oxidación de aceros Cr-Mo en atmósferas con vapor de agua ^{55 56}.

Lo anterior concuerda con el estudio de Roullilard y Furukawa, realizado a las capas formadas sobre el acero 9Cr-1Mo modificado bajo atmósferas oxidantes-carburantes en presencia de vapor de agua. En este estudio, se identificaron las fases de hematita, magnetita y espinela hierro-cromo como los principales componentes de las capas de óxido, y no se evidenció el óxido de cromo (Cr₂O₃), debido a la pequeña cantidad formada, la cual dificulta su identificación en los análisis de DRX ⁵⁷.

5.4 ESTUDIO CINÉTICO

En la figura 8 se muestra la gráfica de la ganancia de masa por unidad de área en función del tiempo de exposición para las dos temperaturas estudiadas (Anexo E). Se observa que la ganancia de masa aumenta a medida que se incrementa el tiempo de exposición y la temperatura, en donde la cinética de corrosión obedece a la ley de crecimiento parabólico; comportamiento característico de procesos controlados por la difusión en el estado sólido y de formación de capas de óxidos protectoras, tal como ha sido reportado en la literatura para el acero 9Cr-1Mo modificado ⁵⁸.

El comportamiento inicial de la ganancia de masa tiene un crecimiento acelerado en las primeras 10 horas de experimentación, el cual es atribuido a la nucleación y

⁵⁵ ECHEVERRÍA ORTEGA, Mario Andrés y PAEZ CURE, Effer Junior

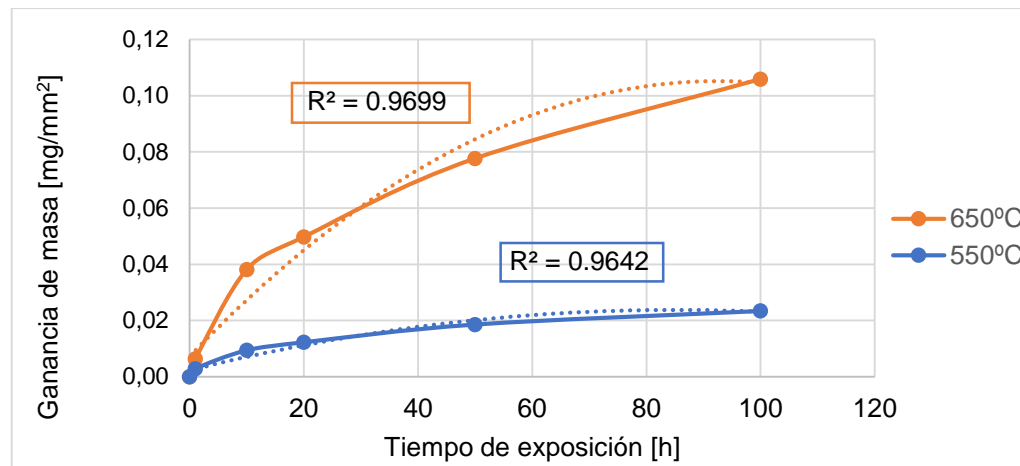
⁵⁶ MUELAS GAMO, Raúl. Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas, 2016, 380p

⁵⁷ ROUILLARD, F; FURUKAWA, T.

⁵⁸ *Ibíd.*

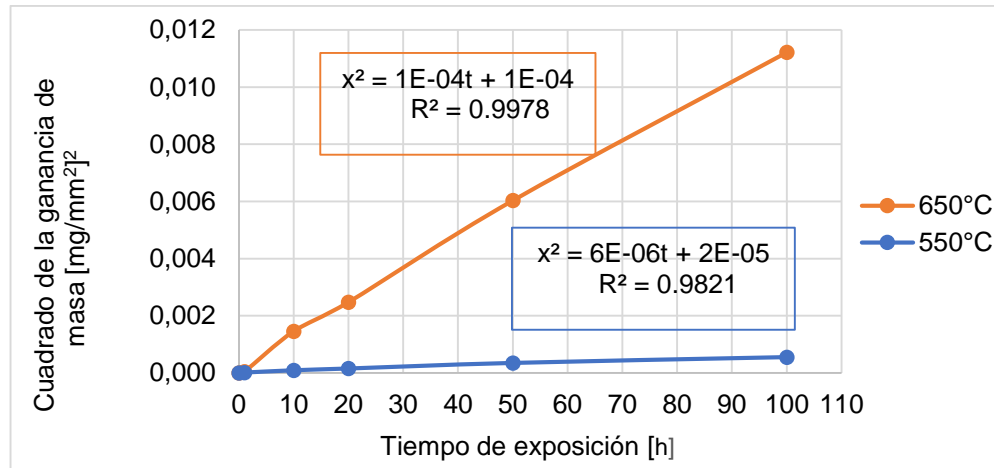
rápida formación de capas de óxido compuestas por los elementos más activos al oxígeno. Aunque el crecimiento de las capas de óxido no llega a estabilizarse, la ganancia de masa aumenta con menor rapidez después de 10 h, debido al crecimiento en el espesor de las capas, dificultando la transferencia de átomos a través de la misma.

Figura 8. Gráfica de ganancia de masa vs tiempo



En la figura 9 se muestra la gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición, la cual fue determinada mediante la ecuación de la ley de crecimiento parabólico (tabla 2), con el fin de hallar las constantes cinéticas a 550 y 650°C, que corresponden a $6E-06$ y $1E-04$ [$\text{mg}^2\text{mm}^{-4}\text{h}^{-1}$], respectivamente.

Figura 9. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo



En la tabla 9 se observan los valores de las constantes cinéticas reportadas por diferentes autores, a tiempos, ambientes y temperaturas similares a los utilizados en el presente estudio.

Con base a los resultados obtenidos, se pudo corroborar el aumento en la velocidad de corrosión a medida que se incrementa la temperatura, sin importar la composición del ambiente o el tiempo de exposición. Sin embargo, una disminución en la cantidad del vapor de agua y de oxígeno contenido en la atmósfera a temperatura constante afecta de manera directa la velocidad de corrosión tal como se observó en los estudios de Gómez ⁵⁹ y Ehlers y colaboradores ⁶⁰, en donde ambos parámetros fueron menores que los utilizados durante el presente proyecto.

⁵⁹ GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho

⁶⁰ EHLERS, Jurgen et. al. Enhanced oxidation of the 9%cr Steel P91 in water vapour containing environments. En: Corrosion science, 2006, vol. 48, no 11, p. 3428-3454

Tabla 9. Comparación de las constantes cinéticas

Autores	Ambiente corrosivo	Tiempo de exposición [h]	Temperatura de exposición [°C]	Constante cinética [mg²mm⁻⁴h⁻¹]
Ortiz y Rincón	CO ₂ -O ₂ -H ₂ O	1 a 100	550	6.00E-06
			650	1.00E-04
Gómez ⁶¹	CO-CO ₂ -H ₂ -CH ₄	20 a 1000	550	3.38E-11
			650	1.08E-08
Elhers y colaboradores ⁶² [26]	N ₂ -O ₂ -H ₂ O	1 a 100	650	4.24E-05

5.5 ANÁLISIS METALOGRAFICO

En la figura 9a se observa la micrografía en el estado inicial del acero 9Cr-1Mo modificado, el cual presenta una estructura uniforme de ferrita con finos precipitados de carburos globulares en su matriz, que son resultado de su típico pretratamiento térmico.

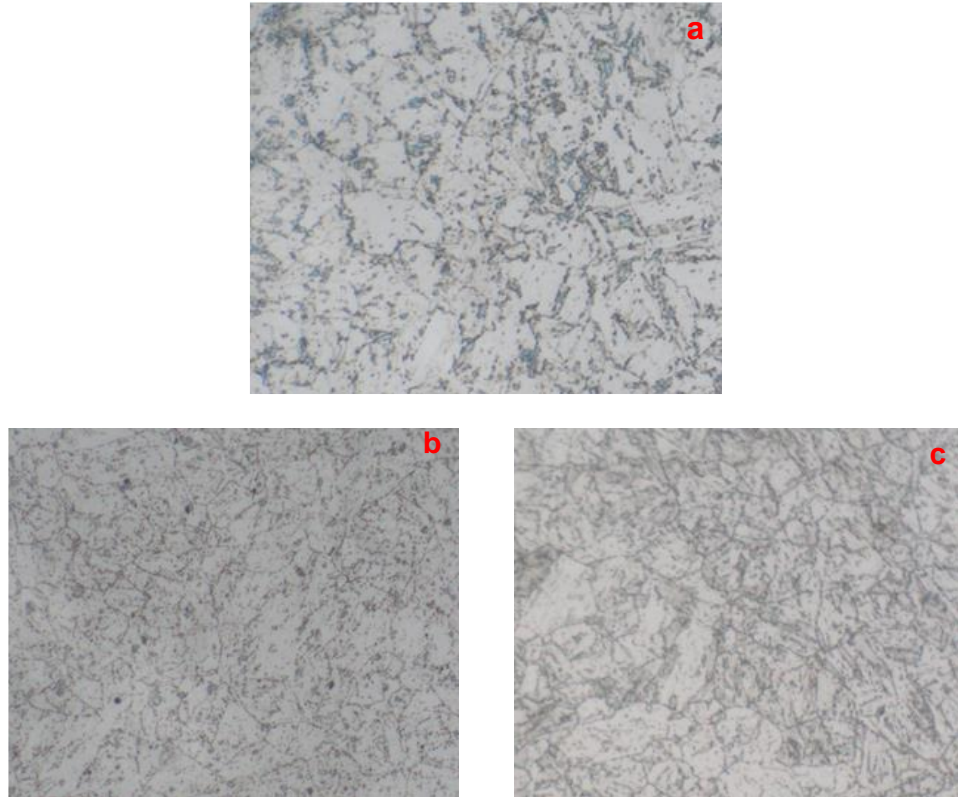
Por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura de exposición en el acero P91, se genera un ligero crecimiento de los granos y se activan procesos difusivos que ocasionan que los carburos crezcan levemente y precipiten hacia los límites de grano. Este comportamiento se observa con mayor claridad a la temperatura de 650°C (figura 9c) que a 550°C (figura 9b).

Es importante resaltar que no se presenta segregación de estos carburos en los bordes de grano, lo cual evita la corrosión por microceldas galvánicas y por ende la formación de microporos y microgrietas que finalmente ocasionen el fallo estructural del acero.

⁶¹ GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho

⁶² EHLERS, Jurgen et. al.

Figura 10. Micrografías del acero P91 tomadas a 1000x: a) Antes de la exposición a la atmósfera. b) Después de 100h de exposición a 550°C. c) Después de 100h de exposición a 650°C



5.6 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos en los análisis de dureza y microdureza en el estado inicial y después de 100 horas de exposición (Anexo F).

En los análisis de dureza no se evidencian cambios significativos en los cupones expuestos a 550°C y 650°C con respecto al valor inicial (25°C). Lo anterior se debe principalmente a dos factores: tamaño de grano y fenómenos de segregación.

El primero, se relaciona con que la estructura conserva su tamaño de grano fino, lo que le confiere una alta dureza y una mayor resistencia (respecto a los granos gruesos). Lo anterior se fundamenta en que los límites de grano actúan como una barrera de movimiento de las dislocaciones, lo cual provoca que para llevar a cabo una deformación plástica sea necesario aplicar una fuerza mayor ⁶³.

El segundo factor, es que no se presenta segregación de carburos en el metal, por el contrario, existe una dispersión homogénea de ellos, tal como se reportó en los análisis de metalografía.

Por otro lado, la microdureza disminuye con el aumento de la temperatura debido a la locación de los carburos en los límites de grano, lo cual aumenta la probabilidad de que el estudio se realice sobre la ferrita y no sobre los carburos, siendo estos los responsables de darle dureza al material en comparación a la ferrita, considerada el constituyente más blando de los aceros ⁶⁴.

Es importante resaltar que los análisis de dureza abarcan un área significativa de estudio, por ello, evalúa la totalidad del material y no de una fase específica, caso contrario a lo que sucede en los análisis de microdureza.

Tabla 10. Resultados de dureza y microdureza

Análisis	Temperatura [°C]		
	25	550	650
Dureza [HRA]	58	58,07	57,97
Microdureza [HV]	311.925	244.325	227.5

⁶³ VILLELLAS VILLARROYA, Víctor. Propiedades mecánicas de aceros de 0,3% de carbono con grano ultrafino obtenidos por molienda mecánica. Tesis de grado. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2010, 79p

⁶⁴ FEDERACION DE ENSEÑANZA DE ANDALUCIA. Metalografía. En: Temas para la educación. 2011, no.17, p. 1-14

6. CONCLUSIONES

- Los análisis SEM permitieron identificar la formación de una estructura dúplex, que según los análisis de EDS y DRX está compuesta de hematita y magnetita en la capa externa, y óxido hierro-cromo en la capa interna, siendo esta última la responsable de brindarle protección al material. Finalmente, por medio de EDS y DRX se logró comprobar la inexistencia de una capa compuesta de carburos.
- Se observó que la ganancia de masa con respecto al tiempo posee un comportamiento de crecimiento tipo parabólico, característico de capas protectoras, obteniéndose el fenómeno de oxidación.
- No se obtuvo carburización interna debido al alto potencial de oxígeno en la atmósfera y a los cortos tiempos de exposición trabajados.
- Las constantes cinéticas y por ende la velocidad de corrosión muestran una relación directa con las temperaturas de trabajo, 550 y 650°C, con valores de $6E-06$ y $1E-04$ [$\text{mg}^2\text{mm}^{-4}\text{h}^{-1}$], respectivamente.
- Los análisis metalográficos no mostraron cambios significativos en la microestructura del acero, por lo cual se podría esperar un buen desempeño del material a las primeras 100 horas de trabajo en un ambiente de refinería. Lo anterior, se vio reflejado en la leve disminución de la microdureza y la no variación de la dureza.

BIBLIOGRAFÍA

ÁLVAREZ CORTES, Eivin Amaury e INFAZÓN CÁRDENAS, Danaies de Jesús. Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a alta temperatura. Tesis de grado en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2009, 81p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E3-11: Standard guide for preparation of metallographic specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 4 de diciembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E407-07: Standard practice for microetching metals and alloys. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2015. (Recuperado en 4 de diciembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G1-03: Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. [En línea]. Pensilvania, Estados Unidos. 2012. (Recuperado en 8 de septiembre 2017) Disponible en <https://www.astm.org/>

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

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

DORADO DOMINGUEZ, Carmen Alicia. Modelamiento y simulación del proceso de carburación en aleaciones Fe-9Cr-1Mo modificado en ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2004, 106p.

ECHEVERRÍA ORTEGA, Mario Andrés y PAEZ CURE, Effer Junior. Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación – nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450 °C. Tesis de grado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2017, 71p.

EHLERS, Jurgen *et al.* Enhanced oxidation of the 9%cr Steel P91 in water vapour containing environments. En: Corrosion science, 2006, vol. 48, no 11, p. 3428-3454

FEDERACION DE ENSEÑANZA DE ANDALUCIA. Metalografía. En: Temas para la educación. 2011, no.17, p. 1-14.

FEDERAL STEEL SUPPLY, INC. ASTM A335 Pipe. [En línea]. Misuri, Estados Unidos. 2008. (Recuperado en 10 de octubre 2017) Disponible en <https://fedsteel.com/>

GÓMEZ BARROSO, Carlos Jairziniho. Oxidación-carburación simultánea del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. Tesis de Maestría en Ingeniería Metalúrgica. Bucaramanga:

Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2002, 150p.

JAS. Jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatura for metallic materials, Tokio, 1993, p.8.

JASPE RODRÍGUEZ, Ulidzan Ra. Estudio de la resistencia a la corrosión por CO₂ de aceros de tuberías 3% Cr para pozos petroleros. Tesis de grado en Ingeniería de Materiales. Sartanejas: Universidad Simón Bolívar. Decanato de Estudios Profesionales, 2006, 97p.

LAI, George. High temperature corrosion and materials applications. ASM International, 2007. p.7. DOI: 10.1361/hcma2007p001

MARTINELLI, L., *et al.* Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °C: Detailed analysis of the inner oxide layer. En: Corrosion Science. 2015, vol.100, p. 253–266.

MARTÍNEZ, Andrés. Ahorro de energía en refinerías. En: Actuación en el grupo Repsol. 1998, no.346, p. 69–77.

MARULANDA AREVALO, Jose Luddey; REMOLINA MILLAN, Aduljay y BARON, Jairo Alberto. Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750 °C. En: Dyna. 2013, ed.179, p. 151–156.

MUELAS GAMO, Raúl. Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Tesis Doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas, 2016, 380p.

NEMOJÓN PUENTES, Diego Armando y TOVAR PACHECO, Angie Paola. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinera de Barrancabermeja. Tesis de grado en Ingeniería Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2015, 93p.

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

ROUILLARD, F; FURUKAWA, T. Corrosion of 9-12Cr ferritic-martensitic steels in high-temperature CO₂. En: Corrosion Science. 2016, vol.105, p. 120–132.

SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline, *et al.* Evaluación del daño por carburización de un tubo retirado de servicio de un horno de pirólisis. En: Ciencia e Ingeniería Neogranadina. 2010, vol.20 no.2, p. 19–30.

SERNA GIL, José Aníbal y AFANADOR DÍAZ, Wilson. Aceros ferríticos Cromo-Molibdeno: Generalidades y propiedades mecánicas. [En línea]. Piedecuesta, Colombia. 1999. (Recuperado en 5 de octubre 2017) Disponible en <https://www.ecopetrol.com.co>

SERNA GIL, José Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis Doctoral. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, 2003, 285p.

VEOLIA. Los nuevos desafíos de la industria del petróleo y del gas. [En línea]. Buenos Aires, Argentina. 2016. (Recuperado en 18 de enero 2018) Disponible en <https://www.veolia.com.ar>

VILLELLAS VILLARROYA, Víctor. Propiedades mecánicas de aceros de 0,3% de carbono con grano ultrafino obtenidos por molienda mecánica. Tesis de grado. Barcelona: Universitat Politècnica de Catalunya. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Barcelona, 2010, 79p.

XUNTA DE GALICIA – CONSELLERÍA DE CULTURA, EDUCACIÓN Y ORDENACIÓN UNIVERSITARIA. Estructura de los materiales. Propiedades y ensayos de medida. [En línea]. Galicia, España. 2014. (Recuperado en 14 de noviembre 2017) Disponible en <https://www.edu.xunta.gal/portal/es>

ANEXOS

ANEXO A. Determinación de la atmósfera de carburización

➤ Mezcla modelo de refinería

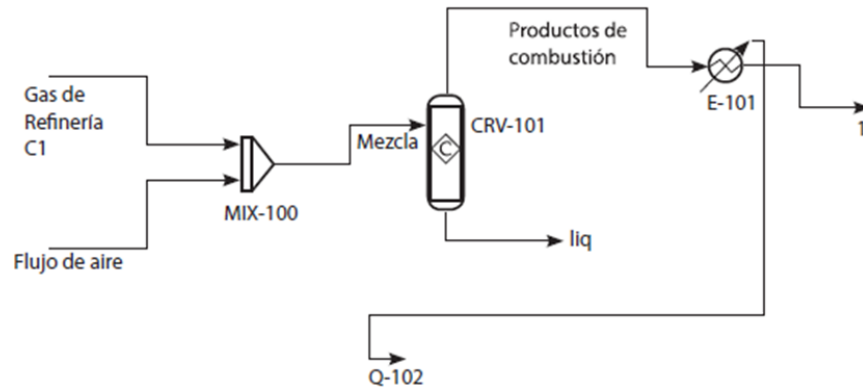
Teniendo en cuenta los datos históricos de aproximadamente 120 cromatografías pertenecientes a corrientes de gases de refinería (GR), Cala estableció los componentes principales que forman estos gases y a partir de esta información estableció 4 mezclas representativas teniendo como aspecto principal el poder calorífico inferior (PCI). A continuación, se muestran los resultados obtenidos por Cala.

Tipo gas	GN	C1	C2	C3	C4
CH ₄	97	55	70	25	35
C ₂ H ₆	1	10	0	8	3
C ₃ H ₈	1	0	16	25	35
C ₄ H ₁₀	0	4	5	10	12
C ₂ H ₄	0.5	5	3	10	7
C ₃ H ₆	0.5	2	0	5	8
H ₂ S	0	4	1	2	0
H ₂	0	20	5	15	0
PCI	913	955	1200	1530	1800

De las cuatro mezclas modelos, se seleccionó la mezcla C1 debido a que su poder calorífico inferior es el más similar al mostrado por la corriente de gas natural (GN).

➤ **Productos de combustión teóricos**

Por medio del software Aspen HYSYS 8.0, se realizó la simulación de un convertidor de combustible adiabático, que permitió determinar la composición de los productos de combustión de la mezcla C1 para un exceso de aire del 10%, tal como ocurre en condiciones reales.



Productos de combustión	Composición molar
CO ₂	0.091
O ₂	0.0174
N ₂	0.7215
H ₂ O	0.1667
H ₂ S	0.0034

➤ **Composición de la atmósfera de carburización**

La composición molar de la atmósfera CO₂-O₂-H₂O, se determinó teniendo en cuenta la composición molar de los productos de combustión.

Componente	Composición molar	Fracción molar	Composición molar final
CO ₂	0.091	0.091/0.2751	0.3308
O ₂	0.0174	0.0174/0.2751	0.0632
H ₂ O	0.1667	0.1667/0.2751	0.606
Total	0.2751		1.000

ANEXO B. Determinación del flujo de CO₂-O₂ y temperatura del humidificador

➤ Productos de combustión


Compuesto	Composición [molar]	Peso molecular [kg/kmol]	Densidad a 25°C [kg/m ³]
CO ₂	0.091	44.01	1.842
O ₂	0.0174	32	1.331
N ₂	0.7215	28	1.165
H ₂ O	0.1667	18.02	1000
H ₂ S	0.0034	34.08	1,434

Flujo másico supuesto [kg/h]	Peso molecular promedio [kg/kmol]	Flujo [kmol/h]
0.02	27.8835	0.00072

Compuesto	Flujo molar [kmol/h]	Flujo másico [kg/h]	Flujo volumétrico [cm ³ /min]
CO ₂	6.5272E-05	2.8726E-03	25.9917
O ₂	1.2480E-05	3.9938E-04	5.0009
N ₂	5.1751E-04	1.4490E-02	207.3002
H ₂ O	1.1957E-04	2.1546E-03	0.0359
H ₂ S	2.4387E-06	8.3111E-05	0.9660

➤ Flujo de la atmósfera de carburización: CO₂-O₂-H₂O

Compuesto	Flujo volumétrico [cm ³ /min]
CO ₂	25.9917
O ₂	5.0009
H ₂ O	0.0359



Flujo de CO ₂ -O ₂ -H ₂ O [cm ³ /min]
31.0285

➤ **Flujo y composición de los gases secos: CO₂-O₂**

Compuesto	Composición en los productos de combustión [molar]	Fracción molar	Composición final [molar]	Flujo [cm ³ /min]
CO ₂	0.091	0.091/0.1084	0.8395	25.9917
O ₂	0.0174	0.0174/0.1084	0.1605	5.0009
Total	0.1084			



Flujo CO ₂ -O ₂ [cm ³ /min]
30.9926

➤ **Flujo másico de agua a evaporar**

Compuesto	Flujo volumétrico[cm ³ /min]	Flujo másico [g/h]
H ₂ O	0.0359	2.1546

➤ **Calibración del humidificador**

Mediante la técnica gravimétrica se encontró la temperatura con la cual se garantiza el flujo másico de vapor de agua por hora requerido para humidificar los gases secos. Para ello, se colocó un recipiente con gel de sílice a la salida del mismo y se hizo pasar el flujo de CO₂-O₂ por el montaje experimental.

Temperatura [°C]	Masa inicial [g]	Masa final [g]	Ganancia de masa promedio[g]
76	61.1	62.81	1.71
78	62.05	63.77	1.72
81	61.84	63.99	2.13
	62.26	64.37	
82	61.97	64.27	2.3

ANEXO C. Cálculo de la presión parcial de oxígeno y la actividad de carbono en la atmósfera de estudio

Termodinámicamente la actividad de carbono en el ambiente de estudio se determinó según la siguiente reacción:



La energía libre estándar de esta reacción está regida por la siguiente ecuación:

$$\Delta G^\circ = 94200 + 0.20 T \quad [\text{cal/mol}]$$

La actividad del carbono en el ambiente (a_c), a partir de dicha reacción se puede calcular mediante:

$$a_c = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{O}_2}} \right)$$

Teniendo en cuenta la presión del sistema (1 atm) y la composición de la atmósfera de estudio ($y_{\text{CO}_2} = 0.3308$ y $y_{\text{O}_2} = 0.0632$), se obtuvieron las presiones parciales del CO_2 y del O_2 , por medio de la siguiente fórmula:

$$P_b = P^* y_b$$

Los resultados fueron:

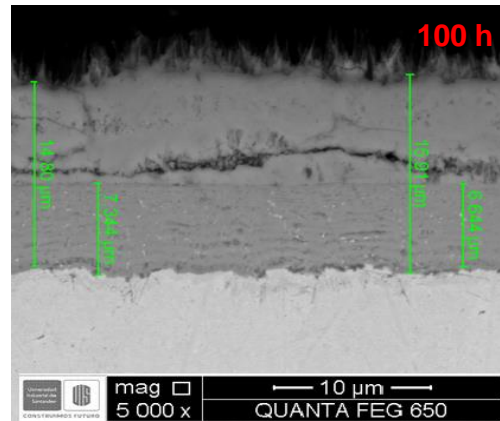
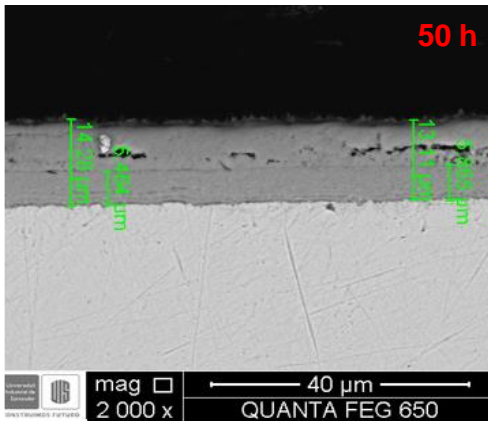
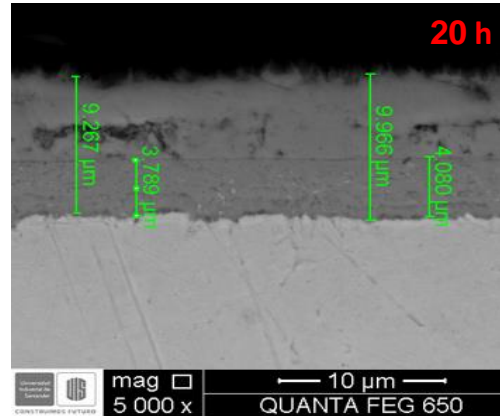
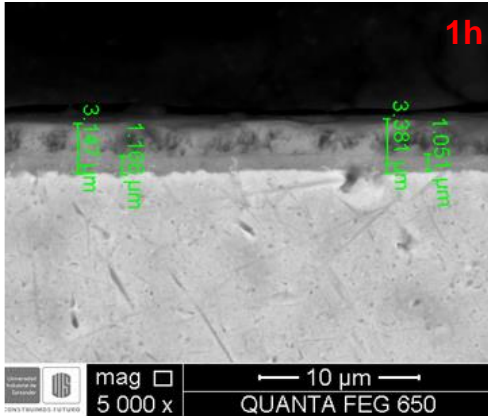
P_{CO2} [atm]	0.3308
P_{O2} [atm]	0.0632

Finalmente, con el fin de hallar la a_c para cada temperatura, se reemplazó la ecuación de ΔG° y el valor de la constante de los gases ($R=1.98721 \text{ cal/K}\cdot\text{mol}$), dando como resultado:

T [K]	a_c
823 (550°C)	4.5777 E-25
923 (650°C)	2.3484 E-22

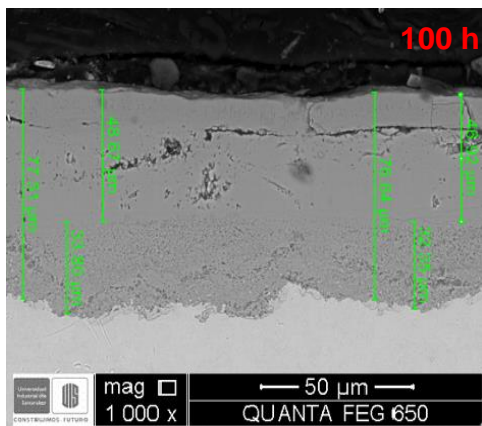
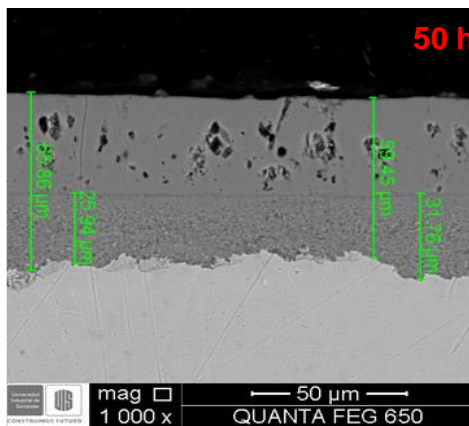
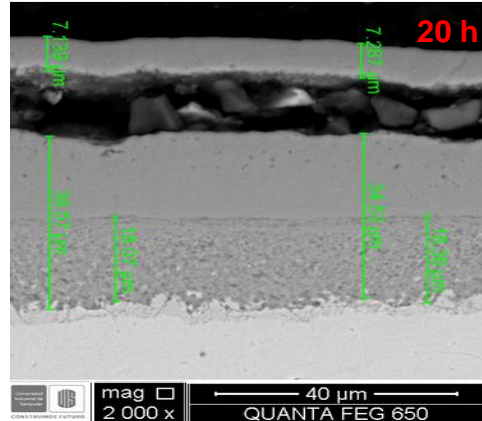
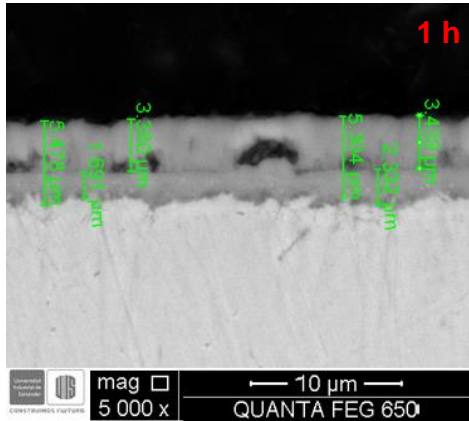
ANEXO D. Micrografías del acero P91 y espesores a los diferentes tiempos y temperaturas

➤ 550°C



Grosor de las capas formadas a 550°C			
Tiempo [h]	Capa interna [um]	Capa externa [um]	Capa total [um]
1	1.166	2.215	3.381
20	4.08	5.886	9.966
50	5.865	8.415	14.28
100	7.344	8.566	15.91

➤ 650°C



Grosor de las capas formadas a 650°C			
Tiempo [h]	Capa interna [um]	Capa externa [um]	Capa total [um]
1	2.332	3.439	5.771
20	18.36	25.349	43.709
50	31.76	34.1	65.86
100	33.8	48.67	82.47

ANEXO E. Ganancia de masa del acero P91

Es necesario resaltar que el área expuesta de los cupones fue de 400 mm².

➤ Cupón N° 1 a 550°C

Tiempo [h]	Masa inicial [mg]	Promedio [mg]	Masa final [mg]	Promedio [mg]	Ganancia de masa [mg]	Ganancia de masa [mg/mm ²]
1	2096.8	2096.7	2097.8	2097.8	11.333	0.0028
	2096.7		2097.6			
	2096.6		2098.1			
10	2130.8	2130.8	2134.6	2134.6	37.667	0.0094
	2130.7		2134.6			
	2130.9		2134.5			
20	1974	1974	1979	1978.9	4.9	0.0122
	1974		1978.9			
	1974		1978.8			
50	2137.9	2137.8	2144.9	2145.2	73.333	0.0183
	2137.9		2145.5			
	2137.7		2145.1			
100	1941.8	1941.9	1951.1	1951.1	92.333	0.0231
	1942		1951.1			
	1941.8		1951.1			

➤ **Cupón N° 2 a 550°C**

Tiempo [h]	Masa inicial [mg]	Promedio [mg]	Masa final [mg]	Promedio [mg]	Ganancia de masa [mg]	Ganancia de masa [mg/mm ²]
1	1954.5	1954.5	1956.3	1956.3	17.667	0.0044
	1954.6		1956.3			
	1954.4		1956.2			
10	2191	2190.9	2195	2194.9	4	0.01
	2190.9		2194.8			
	2190.8		2194.9			
20	2008	2007.9	2013.4	2013.3	5.4	0.0135
	2008		2013.3			
	2007.8		2013.3			
50	2224.9	2224.9	2232.4	2232.3	74.333	0.0186
	2224.9		2232.3			
	2224.9		2232.3			
100	2172.3	2172.3	2181.8	2181.7	93.667	0.0234
	2172.4		2181.7			
	2172.3		2181.6			

➤ **Cupón N° 1 a 650°C**

Tiempo [h]	Masa inicial [mg]	Promedio [mg]	Masa final [mg]	Promedio [mg]	Ganancia de masa [mg]	Ganancia de masa [mg/mm ²]
1	2060.6	2060.7	2063.2	2063.3	25.333	0.0063
	2060.7		2063.3			
	2060.9		2063.3			
10	1973.5	1973.5	1988.9	1988.8	152.667	0.0382
	1973.6		1988.8			
	1973.5		1988.7			
20	2026.1	2026	2049	2049.2	231.333	0.0578
	2026		2049.3			
	2026		2049.2			
50	2116.2	2116.1	2147.3	2147.1	310.667	0.0777
	2115.9		2147.1			
	2116.1		2147			
100	2314.5	2314.6	2356.8	2357	423.667	0.1059
	2314.8		2357.2			
	2314.6		2357			

➤ **Cupón N° 2 a 650°C**

Tiempo [h]	Masa inicial [mg]	Promedio [mg]	Masa final [mg]	Promedio [mg]	Ganancia de masa [mg]	Ganancia de masa [mg/mm²]
1	2060.1	2060.1	2061.5	2061.4	12667	0.0032
	2060.2		2061.3			
	2060		2061.3			
20	2004.6	2004.6	2024.4	2024.5	19.9	0.0497
	2004.7		2024.6			
	2004.5		2024.5			
50	1794.5	1794.5	1821.8	1821.8	272.333	0.0681
	1794.5		1821.8			
	1794.6		1821.7			
100	2008.1	2008	2044.6	2044.6	365.333	0.0913
	2008		2044.6			
	2008		2044.5			

ANEXO F. Resultados de dureza y microdureza antes y después de 100h de exposición

➤ **Dureza**

Temperatura [°C]	Dureza [HRA]			Dureza promedio [HRA]
25	58	58	58	58
550	57.7	58.4	58.1	58.07
650	57.8	58.2	57.9	57.97

➤ **Microdureza**

Temperatura [°C]	Microdureza [HV]				Microdureza promedio [HV]
25	310.2	309.4	313.8	314.3	311.925
550	250.2	253.8	235.5	237.8	244.325
650	223.4	226.6	229.2	230.8	227.5