

**OXIDACIÓN ISOTÉRMICA Y CÍCLICA DEL ACERO ASTM A 335 P 92 A  
ALTA TEMPERATURA**

**EIVIN AMAURY ALVAREZ CORTES**

**DANAIES DE JESUS INFANZÓN CARDENAS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES  
Bucaramanga  
2009**

**OXIDACIÓN ISOTÉRMICA Y CÍCLICA DEL ACERO ASTM A 335 P 92 A  
ALTA TEMPERATURA**

**EIVIN AMAURY ALVAREZ CORTES**

**DANAIES DE JESUS INFANZÓN CARDENAS**

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**  
**Ingeniero Metalúrgico M.Sc, Ph.D**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**  
**FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS**  
**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**  
**Bucaramanga**  
**2009**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Msc en Metalurgia, Ph.D en corrosión en alta temperatura, por su paciencia y orientación durante todo el desarrollo y ejecución de nuestro proyecto.*

*Al profesor Custodio Vásquez Quintero, por su colaboración y asesoría.*

*A la ingeniera Paola Juliana Reyes por su gran orientación durante todo este proceso.*

*Al Grupo de Investigación en Corrosión - GIC por la capacitación, asesoría y ayuda financiera brindada*

*Al ingeniero Iván Gómez Araujo por la gran ayuda prestada.*

*A Mario Navarrete, Ambrosio Carrillo, Fermín Gómez, Javier Gaitán, Daniel Garavito y Juan Domingo por su ayuda desinteresada.*

*A nuestras familias por darnos la oportunidad de pertenecer a esta gran universidad.*

*A mí familia y amigos quienes me  
brindaron todo su apoyo, cariño y  
Compañía durante mi carrera.*

**DANAIES DE JESUS INFANZÓN CARDENAS**

***A Dios, quien hizo posible este logro.***

***A mis padres Humberto Emiro y Carmen del Rosario,  
Por su amor y ejemplo de vida.***

***A mis hermanos José, Humberto, Oscar y Viviana,  
Por su apoyo y confianza.***

***A Valentina y José David,  
El futuro en mi familia.***

***A mis amigos,  
Quienes me acogieron con una gran familia.***

***EIVIN AMAURY ALVAREZ***

## CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN .....	1
1. OBJETIVOS .....	3
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	3
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1. OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS .....	4
2.2. CORROSIÓN EN SISTEMAS EXPUESTOS A TEMPERATURAS ELEVADAS .....	5
2.3. ACERO ASTM A335 P92 .....	5
2.3.1. Propiedades Mecánicas del Acero ASTM A 335 P 92.....	6
2.4. INFLUENCIA DE ALGUNOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN.....	9
2.5. CINÉTICA DE OXIDACIÓN.....	10
2.5.1. Proceso de Difusión.....	11
2.5.2. Tipos de leyes que rigen la velocidad de oxidación <sup>[7,8]</sup> .....	13
2.5.3. Reacciones de Oxidación .....	15
2.5.4. Características de una Película Protectora.....	17
2.5.5. Tipos de Óxidos.....	18
2.6. TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN .....	19
2.6.1. Óxidos Metaestables [8] .....	22
2.7. TÉCNICAS DE MEDICIÓN PARA ANÁLISIS DE CORROSIÓN.....	23
2.7.1. Análisis metalográfico .....	23
2.7.2. Análisis por difracción de rayos x (DRX).....	23
2.7.3. Microscopía electrónica de barrido con microsonda (SEM-EDAX) ..	23
3. METODOLOGÍA. ....	24
3.1. ETAPA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	24
3.1.1. Recolección .....	24

3.1.2. Clasificación.....	24
3.1.3. Análisis .....	25
3.2. DETERMINACIÓN DE VARIABLES .....	25
3.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS ....	25
3.3.1. Preparación de las probetas .....	25
3.3.2. Montaje y preparación de los hornos. ....	26
3.4. ENSAYOS REALIZADOS .....	28
3.4.1. Oxidación isotérmica <sup>[17]</sup> .....	28
3.4.2. Oxidación Cíclica <sup>[18]</sup> .....	28
3.5. PROCEDIMIENTO .....	29
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	30
4.1. Análisis de dureza .....	31
4.2. Microscopia óptica.....	32
4.3. Oxidación isotérmica .....	34
4.3.1. Cálculo de la constante de crecimiento $K_p$ .....	36
4.4. Oxidación cíclica .....	37
4.5. Cálculo del error relativo porcentual .....	41
4.6. Microscopía electrónica de barrido - SEM.....	42
5. CONCLUSIONES .....	51
6. BIBLIOGRAFÍA .....	53
7. ANEXOS .....	56

## LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1. Etapas del mecanismo de formación de las capas de óxido en un ambiente oxidante.....	11
Figura 2. Leyes cinéticas observadas para la oxidación de un metal .....	13
Figura 3. Capas de óxidos presentes en el hierro en atmósferas oxidantes. <sup>[7]</sup> ..	16
Figura 4. Diagrama de estabilidad termodinámica de óxidos en función de la temperatura.....	21
Figura 5. Horno Carbolite Rotary .....	26
Figura 6. Reactor metálico con la distribución de las probetas .....	27
Figura 7. Horno Horizontal.....	27
Figura 8. Esquema de un ciclo de calentamiento en el horno horizontal .....	28
Figura 9. Gráfica de ganancia de peso vs. tiempo de exposición del acero ferrítico ASTM A335 P92 para temperaturas de 450,500 y 550 °C.....	34
Figura 10. Gráfica de ganancia de peso vs. tiempo de exposición del acero ferrítico ASTM A335 P92 para temperaturas de 600 y 650 °C.....	34
Figura 11. Gráfica de ganancia de peso vs. tiempo de exposición del acero ferrítico ASTM A335 P92 para una temperatura de 700 °C .....	35
Figura 12. Gráfica de ganancia de peso vs. ciclos de exposición del acero ASTM A335 P92, para temperaturas de 450°, 500° y 550°C .....	38
Figura 13. Gráfica de ganancia de peso vs. ciclos de exposición del acero ASTM A335 P92, para temperaturas de 600°, 650° y 700°C .....	39
Figura 14. Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 500°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92, para tiempos de exposición de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 horas. ....	40
Figura 15. Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 650°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92, para tiempos de exposición de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 horas. ....	40

Figura 16. Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 700°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92, para tiempos de exposición de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 horas. ....	41
Figura 17. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C a 50 horas .....	44
Figura 18. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 770 °C a 168 horas .....	47
Figura 19. Distribución atómica vs espesor de capa para los ensayos a) Isotérmico 650°C a 50 horas. b) Cíclico 700°C a 168 ciclos. ....	48
Figura 20. Espectro superficial a 700 °C a 168 ciclos. ....	49

## LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1. Composición de aceros ferríticos Cr-Mo según norma ASTM A-335....	6
Tabla 2. Algunas propiedades mecánicas del acero ASTM A 335 P92 .....	7
Tabla 3. Especificaciones de uso general para los tubos de calderas y los tubos del condensador .....	8
Tabla 4 .Valores aproximados de espesor crítico que conducen a agrietamiento en cizalladura para varios óxidos y mezclas de óxido .....	18
Tabla 5. Composición química del acero ASTM A335 P .....	26
Tabla 6. Dureza del acero ASTM a 335 P92 en el estado de entrega y 700°C	32

## LISTA DE FOTOGRAFÍAS

pág.

Fotografía 1. Micrografía del estado inicial del acero ASTM A335 P92. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x.....	30
Fotografía 2. Micrografía del acero ASTM A335 P92 expuesto a oxidación isotérmica a 700 °C durante 50 horas. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x ....	30
Fotografía 3. Micrografía del acero ASTM A335 P92 expuesto a oxidación cíclica a 700 °C durante 50 horas. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x.....	31
Fotografía 4. Probeta oxidada isotérmicamente a 600°C-168 horas a 50x.....	33
Fotografía 5. Probeta oxidada cíclicamente a 650°C-10 ciclos a 50x .....	33
Fotografía 6. Mapa de composición de cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas isotérmicamente a una temperatura de 650 °C durante 50 horas.....	43
Fotografía 7. Análisis de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C durante 50 horas.....	44
Fotografía 8. Mapa de composición de cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas cíclicamente a una temperatura de 700 °C durante 168 ciclos.....	45
Fotografía 9. Análisis de las capas presentes en el ensayo cíclico a 700°C durante 168 ciclos.....	46
Fotografía 10. Análisis superficial SEM para 700°C a 168 ciclos.....	49

## LISTA DE ANEXOS

pág.

ANEXO A. Resultados obtenidos en laboratorio de los ensayos de oxidación isotérmica.....	56
ANEXO B. Fotografías de las probetas ensayadas. ....	59
ANEXO C. Comportamiento presentado por el proceso cíclico.....	60
ANEXO D. Graficas comparativas de 450, 550 y 600°C.....	62

## RESUMEN

**TITULO: OXIDACIÓN ISOTÉRMICA Y CÍCLICA DEL ACERO ASTM A 335 P 92 A ALTAS TEMPERATURAS.\***

**AUTORES: INFANZÓN CARDENAS, Danaies y ALVAREZ CORTES, Eivin. \*\***

**PALABRAS CLAVES: Oxidación isotérmica, oxidación cíclica, oxidación a alta temperatura, Acero ASTM A 335 P 92.**

El presente trabajo describe el comportamiento del acero ACERO ASTM A 335 P 92 cuando es trabajado bajo un proceso de oxidación continua y cíclica a altas temperaturas entre 450 y 700 °C, en una atmósfera oxidante.

La técnica gravimétrica utilizada para el desarrollo del presente estudio se realizó por medio de la ganancia de peso por unidad de área contra tiempo de exposición de la muestra analizada, permitiendo observar que en la oxidación isotérmica la velocidad de crecimiento de los óxidos presentan un comportamiento de tipo parabólico  $X^2 = K_p t$ , para las temperaturas de , 450°, 500°, 550°, 600°, 650° y 700°C con los siguientes valores para  $K_p$  [ $\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ ]: 0.00013; 0.00014; 0.00089; 0.01134; 0.01432; 0.01560, respectivamente.

Para los ensayos cíclicos se puede observar que a temperaturas entre 450y 600°C. Se presenta un comportamiento cinético de tipo parabólico, mientras que a 450 y 500°C el comportamiento cinético es mixto de tipo para-lineal.

Después de comparar ambos ensayos, se observó que la velocidad de oxidación cíclica fue mayor debido principalmente al choque térmico al que fueron sometidas las capas de óxidos formados.

Los resultados mostrados por la microscopia electrónica de barrido (SEM), para 650°C y tiempo de exposición a 50h en el ensayo de oxidación isotérmico, presentan dos tipos de capas de óxido compuestas por la mezcla de óxidos de Cr y Fe, destacándose que la cantidad de Cr es mayor en la capa externa y la cantidad de Fe es mayor en la interna, mientras que a 700°C y tiempo de exposición a 168 h para el ensayo cíclico la capa externa solo presenta Fe. Esta capa de óxido fue identificada como magnetita

---

\* Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Programa de ingeniería Metalúrgica. Ph.D. Darío Yesíd Peña Ballesteros.

## ABSTRACT

**TITLE: Isothermal and cyclic oxidation of ASTM A 335 P92 steel at high temperature. \***

**AUTHORS: INFANZÓN CARDENAS, Danaies y ALVAREZ CORTES, Eivin. \*\***

**KEYWORDS: Isothermal oxidation, cyclic oxidation, oxidation at high temperature, ASTM A-335 P92 steel.**

This work describes the behaviour of ASTM A 335 P92 steel when it worked under a process of continuous and cyclic oxidation at high temperatures between 450° and 700 °C in an oxidizing atmosphere.

Gravimetric technique used for the development of this study was carried out through gaining weight by area unit vs. time of exposure of the sample analyzed. It was observed that in the isothermal oxidation the growth rate of oxides showed a parabolic trend,  $X^2 = K_p t$  with values for  $K_p$  [ $\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ ]: 0.00013; 0.00014; 0.00089; 0.01134; 0.01432; 0.01560 corresponding to temperatures of 450°, 500°, 550°, 600°, 650° y 700°C, respectively.

For cyclic tests shows that at temperatures between 450° and 600 ° C. a kinetic behavior parabolic type was present, while at 450° and 500 ° C there was a mixed kinetic behavior type para-linear

After comparing both tests was observed, that the cyclic oxidation rate was higher than the continuous one due to thermal shock of the oxide layers, which carried an spalling of the external oxide.

Results obtained by scanning electronic microscopy at 650° temperatures and time of exposition equal to 50 hours in the isothermal oxidation presented two types of compound oxide layers due to the mix of Cr and Fe oxides, noting that the quantity of Cr is greater in the outer layer and the quantity of Fe is greater in the internal layer, in the other hand at 700° C and time of exposition equal to 168 hours in the cyclic oxidation, only the outer layer presented Fe. This layer was identified as magnetite

---

\*Investigation

\*\* Faculty of Physic-Chemistry's. Engineering. Program of Metallurgical Engineering. Ph.D. Darío Yesid Peña Ballesteros

## INTRODUCCIÓN

Hoy día el campo de la investigación referente a la corrosión de materiales ha adquirido gran auge, debido a que cientos de industrias a nivel mundial tienen grandes pérdidas por deterioro y posteriores fallas de los materiales empleados en los diversos procesos, y se ven obligados a reemplazar tales materiales, con el fin de mantener la producción y la integridad de la industria.

La necesidad permanente que involucra el mejoramiento y mantenimiento de la eficiencia en la producción a nivel industrial, conlleva a que algunos procesos sean realizados a temperaturas elevadas, favoreciendo con esto el problema de la oxidación en aquellas piezas, y partes más cercanas al aumento de calor.

Cuando un metal trabaja a temperatura elevada, no existe una película líquida conductora sobre su superficie, el óxido es el electrolito. En estas condiciones la reacción de corrosión tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa entre el metal y un gas agresivo que normalmente es oxígeno.

La oxidación de metales y aleaciones se genera por la difusión del oxígeno a través de las películas de óxido y la reacción con los elementos activos de la aleación, o por la difusión directa al interior del metal y la reacción con este para formar el óxido.

El deterioro de las propiedades mecánicas se manifiesta como una reducción en la resistencia a la termofluencia, fatiga térmica, esfuerzos internos generados y diferencias de expansión térmica entre el material base y los productos de corrosión formados. Estas disminuciones de las propiedades mecánicas del material traen como consecuencia la falla de los equipos, causando grandes pérdidas económicas en la industria, principalmente por las paradas inesperadas de plantas o de producción.

En este proyecto de investigación se estudió el comportamiento a temperaturas altas del acero ASTM A 335 P 92 utilizado para la fabricación de tubos con o sin costura para calderas, en un rango de temperatura entre 450 y 700°C, utilizando ensayos cíclicos y continuos, para así contribuir al entendimiento del fenómeno de este tipo de ataque corrosivo.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Determinar el comportamiento de la oxidación continua y cíclica del acero ASTM A 335 P 92 en una atmósfera oxidante (oxígeno) en un rango de temperaturas entre 450 y 700°C. Por medio de las normas JIS Z 2281 y JIS Z 2282.

### **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la velocidad de oxidación continua y cíclica del acero ASTM A 335 P 92 en una atmósfera de oxígeno a temperaturas entre 450 y 700°C.
- Analizar las diferencias de comportamiento existente entre la velocidad de oxidación de un proceso continuo y otro cíclico del acero ASTM A 335 P 92 bajo la misma temperatura e igual tiempo de exposición.
- Determinar las constantes cinéticas del proceso de oxidación isotérmica, a partir de los valores experimentales obtenidos en el laboratorio.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Cuando un metal es expuesto a algún gas oxidante a temperaturas elevadas la corrosión puede ocurrir por la reacción directa del gas sin la presencia de un electrolito líquido. La velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la temperatura, la película superficial típicamente aumenta como un resultado de la reacción en las interfaces óxido/gas y óxido/metal debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido.<sup>[1]</sup> Las aleaciones a alta temperatura tienden a formar con el oxígeno del medio capas protectoras de óxidos resistentes al ataque de compuestos azufrados, al ataque por cenizas, sales y compuestos halógenos. Además, algunas capas de óxido son continuas, homogéneas e impermeables a la difusión del carbono y del nitrógeno, evitando los problemas de carburación y nitruración.

La oxidación es la reacción de superficie y de difusión más influyente a alta temperatura. La mayor parte de los ambientes industriales tienen suficiente actividad de oxígeno para permitir la oxidación, formando parte de la corrosión a alta temperatura, independiente del modo predominante de corrosión.<sup>[2]</sup>

La gran mayoría de estos procesos a alta temperatura usan exceso de aire para asegurar la combustión completa del combustible. Los productos de combustión consisten primariamente de  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  y  $H_2O$ . A pesar de que las aleaciones en estos ambientes son oxidadas por oxígeno, otros productos de combustión tales como  $H_2O$  y  $CO_2$  pueden jugar un papel importante afectando el comportamiento de la oxidación. La oxidación puede conducir a una corrosión uniforme, picadura ó ataque Intergranular, presentando una morfología similar a la de los sistemas acuosos.

## **2.2. CORROSIÓN EN SISTEMAS EXPUESTOS A TEMPERATURAS ELEVADAS**

Las calderas como equipo industrial están expuestas a problemas de corrosión a altas temperaturas, pero lo más importante es prevenirlos, de ahí la importancia de un adecuado tratamiento, mantenimiento y operación de la misma.

Dentro el contexto de generación de energía, los problemas de corrosión afectan su actividad en un gran porcentaje teniéndose en cuenta que una caldera depende de un 60% de la operación. <sup>[3]</sup> Durante la operación de una caldera las especies químicas que mayores problemas presentan se encuentran:

- Oxígeno: Genera problemas de corrosión tipo “pitting”
- Dureza cálcica y magnésica: Genera problemas de depositación, recalentamiento y posterior rotura de los tubos de caldera.
- CO<sub>2</sub>: Produce problemas de corrosión
- Sílice: Causa problemas de incrustaciones, arrastre con el vapor y posterior depositación de los alabes de las turbinas, destruyendo el sistema.

La corrosión por oxígeno está caracterizada por la perforación profunda generando picado y es más frecuente en líneas de agua, economizadores, supercalentadores y líneas de condensado.

## **2.3. ACERO ASTM A335 P92**

Especificación estándar para la fabricación de tubos con y sin costura de aceros aleados ferríticos, utilizados en calderas, supercalentadores e intercambiadores de calor en la industria de generación de energía eléctrica. Específicamente transporta el vapor en su temperatura más alta en las modernas centrales eléctricas, desde los sobrecalentadores (SH) a la turbina de vapor y de esta a los recalentadores (RH). Esta aleación es adecuada bajo estas condiciones por su excelente equilibrio entre la resistencia al creep y la

resistencia a la oxidación. En la tabla 1 se presenta la composición química de algunos aceros ferríticos de grados P según la norma ASTM A 335.

Tabla 1. Composición de aceros ferríticos Cr-Mo según norma ASTM A-335

Composición %								
Grado	C	Mn	P <sub>máx.</sub>	S	Si	Cr	Mo	Otros
<b>P1</b>	0.10-0.20	0.30-0.80	0.025	0.025	0.10-0.50	--	0.44-0.65	V: 0.18-0.25 N: 0.03-0.07 Ni: 0.40 máx. Co: 0.06-0.10 W: 1.979
<b>P2</b>	0.10-0.20	0.30-0.61	0.025	0.025	0.10-0.30	0.50-0.61	0.44-0.65	
<b>P5</b>	0.15 máx.	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 máx.	4.0-6.0	0.44-0.65	
<b>P9</b>	0.15 máx.	0.30-0.60	0.025	0.025	0.025-1.0	8.0-10.0	0.9-1.10	
<b>P11</b>	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50-1.0	1.0-1.5	0.44-0.65	
<b>P22</b>	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 máx.	1.90-2.60	0.87-1.13	
<b>P91</b>	0.08-0.12	0.30-0.60	0.025	0.025	0.20-0.50	8.0-9.50	0.85-1.05	
<b>P92</b>	0.115	0.454	0.013	0.0033	0.220	9.14	0.40	

Fuente: Aceros ferríticos cromo molibdeno, generalidades y propiedades mecánicas, SERNA José Aníbal, MERCHÁN Rafael, AFANADOR Wilson.

En la Tabla 1 se observa la composición química del acero ASTM A 335 P92. La resistencia del acero a alta temperatura aumenta con la adición de los elementos aleantes, haciéndolos más susceptibles a la fragilidad por revenido y agrietamiento por ciclos de calentamiento. En general los aceros con mayor contenido de cromo son más resistentes a la corrosión por cenizas. Los aceros ferríticos empleados en tubos de caldera han dado mejores resultados que los austeníticos. [4]

### 2.3.1. Propiedades Mecánicas del Acero ASTM A 335 P 92

Las propiedades comúnmente evaluadas en los materiales incluyen resistencia a la tensión, dureza, resistencia al impacto, tenacidad a la fractura, resistencia al creep (Termofluencia) y la fatiga. Estas propiedades pueden cambiar significativamente durante servicio por largo tiempo, especialmente a temperatura alta y en ambientes agresivos. En la tabla 2 se observa la resistencia a la tensión y la dureza del acero.

La exposición a alta temperatura puede afectar las propiedades mecánicas de los materiales a corto y largo plazo. La microestructura inicial de un acero

cromo molibdeno resistente al creep consiste en ferrita y bainita con carburos de hierro  $Fe_3C$ , carburos  $\epsilon$  y finos carburos de  $M_2C$ .<sup>[5]</sup> En la Tabla 2 y 3 se presentan algunas de las propiedades mecánicas del acero ASTM A 335 P 92.

Tabla 2. Algunas propiedades mecánicas del acero ASTM A 335 P92

Tabla 2. a. Ensayo de tensión.

<b><i>PRUEBA DE TENSIÓN</i></b>		
Esfuerzo 0.2% MPa	Rotura MPa	Elongación %
656	805	23

Fuente: SMT Laboratorio prove tecnologiche ed analisi (Tenaris).

Tabla 2. b. Ensayo de dureza.

<b><i>PRUEBA DE DUREZA VICKERS HV</i></b>			
Superficial	252	255	252
Intermedia	253	250	251
Interna	253	253	252

Fuente: SMT Laboratorio prove tecnologiche ed analisi (Tenaris).

Las industrias modernas dependen en gran parte del buen desempeño de los diferentes tipos de aceros que mantengan una adecuada resistencia a temperatura alta. Aceros de baja aleación con diferentes tratamientos térmicos son usados extensamente en la industria de refinación y petroquímica, en plantas de generación de energía, en la industria nuclear, en incineradores industriales, en la industria del papel, en turbinas y motores de aviones, etc. Las especificaciones más comunes presentes en estas industrias son mostradas en la Tabla 3.

Tabla 3. Especificaciones de uso general para los tubos de calderas y los tubos del condensador

<i><b>ALEACIÓN</b></i>	<i><b>ESPECIFICACIÓN ASTM</b></i>
Bajo Carbono	A-192, A179
Bajo Carbono	A-178, A214, A-226
Medio Carbono	A-210
Medio Carbono	A-178 Grade C
Baja Aleación	A-423
Al Carbono Molibdeno	A-209
Al Carbono Molibdeno	A-250
Aleación	A-213 (T Series)
Inoxidable	A-213 (TP Series)
Inoxidable	A-249 (TP Series)

Fuente : Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Aníbal Serna.

La selección de aceros para uso a elevadas temperaturas generalmente involucra un equilibrio entre la mejor eficiencia a obtener operando con altas temperaturas y el costo del equipo que incluye materiales, fabricación y mantenimiento posterior. Los aceros ferríticos Cr-Mo son aleaciones de gran aceptación en la construcción de componentes para servicio a temperatura elevada por sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión en diversos ambientes comparados con otros aceros al carbono y de baja aleación. Los aceros de alta aleación tienen generalmente mejores propiedades y desempeño a temperatura alta en referencia a los aceros ferríticos de baja aleación, pero con un mayor costo.

Los aceros Cr-Mo con medio contenido de cromo tienen una mayor templabilidad, y los enfriamientos en aire son generalmente suficientes para producir estructuras bainíticas con espesores de 150mm (6 pulg.). Los aceros bainíticos son usualmente revenidos.

Los aceros Cr-Mo con alto contenido de cromo tienen excelente templabilidad, y con enfriamientos en aire son suficientes para producir estructuras martensíticas en mayores espesores. Los aceros martensíticos son usualmente revenidos. Enfriamientos acelerados de este tipo de aceros son permitidos, pero es necesario un adecuado control para evitar posibles agrietamientos por su alta templabilidad. Así, en tubos de caldera se prefieren aceros en estado recocido, en tubería a presión en estado normalizado y revenido, aunque en secciones con curvatura se especifica como material recocido. <sup>[5]</sup>

## 2.4. INFLUENCIA DE ALGUNOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN

**Carbono (C):** Principal elemento endurecedor en el acero, cada incremento de carbono aumenta la dureza y la resistencia a la tracción del acero en la condición laminada o normalizada. Los aceros al carbono y al carbono-molibdeno son los más utilizados a altas temperaturas en la fabricación de calderas.

**Molibdeno (Mo):** Aumenta las resistencias a la tracción a temperatura alta y al creep de las aleaciones ferrosas. El molibdeno tiene, con el manganeso y el cromo, un mayor efecto sobre la templabilidad por unidad añadida que cualquier otro elemento aleante comúnmente usado.

**Silicio (Si):** Altos contenidos de silicio superiores a 1.5% disminuyen la tenacidad en caliente.

**Vanadio (V):** En algunos aceros de alto carbono, ofrece una resistencia adicional al temple.

**Cromo (Cr):** Este elemento en pequeñas cantidades (más de 0.5%) es un estabilizador y formador de carburos, disminuye la grafitización y evita la

esferoidización. En mayores cantidades (más de 9%) incrementa la resistencia del acero a la corrosión (oxidación), además afecta la templabilidad.

**Azufre y fósforo (S-P):** A altas temperaturas estos elementos reducen la ductilidad del acero, disminuyendo la resistencia a la fatiga y a la ruptura.

**Niobio (Nb):** Incrementa la resistencia a la termofluencia. Previene el engrosamiento de granos y de precipitados lo cual influye muy favorablemente en el incremento en la resistencia sin afectar la tenacidad en caliente.

**Manganeso (Mn), Níquel:** Mejoran las condiciones de termofluencia pero disminuyen la resistencia última a la tracción durante largos periodos de exposición debido a la tendencia a retener austenita, lo cual exige el control de sus contenidos máximos.<sup>[6]</sup>

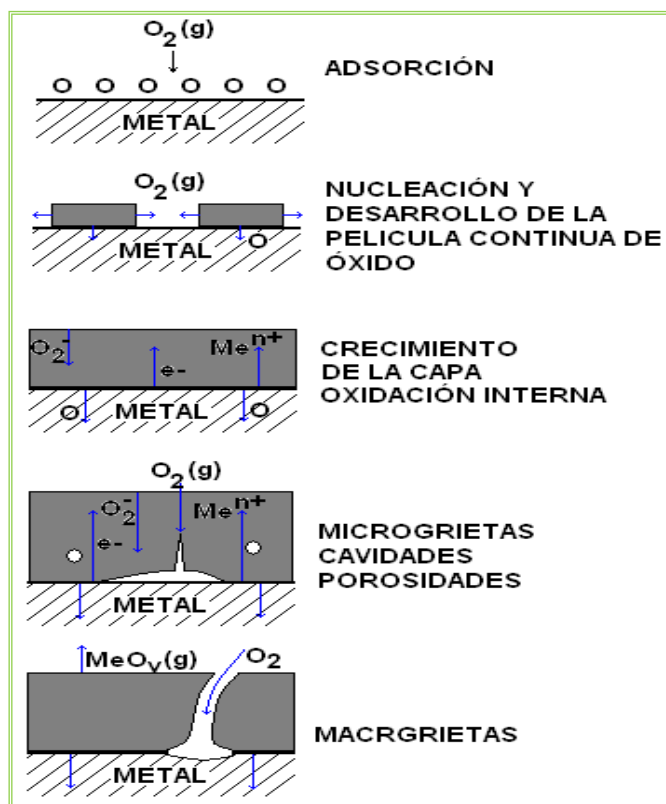
## 2.5. CINÉTICA DE OXIDACIÓN

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

- a. Adsorción inicial del oxígeno sobre el metal.
- b. Reacción química para formar la capa de óxido sobre el metal.
- c. Nucleación y crecimiento lateral del óxido, además se presentará una difusión del oxígeno hacia el interior del metal.
- d. Formación de una capa de óxido continua que puede proteger el metal. El oxígeno difundido en el interior del metal contribuye en la formación de la oxidación interna.

- e. Formación de una capa de óxido no protectora debido a su excesivo espesor con evidencia de varios defectos internos como microgrietas, cavidades y porosidades.
  - f. Presencia de macrogrietas en la capa de óxido y posible evidencia de fases fundidas de óxido y evaporación del mismo.<sup>[7]</sup>
- La Figura 1 esquematiza estas etapas de formación.

Figura 1. Etapas del mecanismo de formación de las capas de óxido en un ambiente oxidante.



Fuente: Principles and prevention of corrosion, Dennys Jones,

### 2.5.1. Proceso de Difusión

Es un proceso de transporte de masa, favorecido por el potencial químico, la temperatura y los gradientes de concentración del componente que difunde. En general, el flujo ocurre desde la zona de mayor concentración hacia la de menor concentración, el término “difusión” se refiere entonces al flujo microscópico de materia y no de los movimientos atómicos o moleculares individuales.

Para los óxidos no porosos el transporte iónico a través de la costra de óxido es la velocidad que controla el proceso. La estabilidad termodinámica, los defectos iónicos de la estructura y ciertos rasgos morfológicos de la costra formada son factores claves que determinan la resistencia de la aleación a un medio ambiente determinado. El crecimiento específico de la costra es comúnmente rápido. Si la película es un sólido no poroso y cubre totalmente la superficie del metal, la velocidad de reacción decrecerá cuando el espesor llegue a unos miles de Angstroms, de tal manera que el transporte de especies reactivas a través de la película controlen el proceso, es decir, la energía y los mecanismos de difusión controlan la cinética de casi todas las reacciones químicas en estado sólido, tal como la corrosión de metales y aleaciones a temperatura alta.

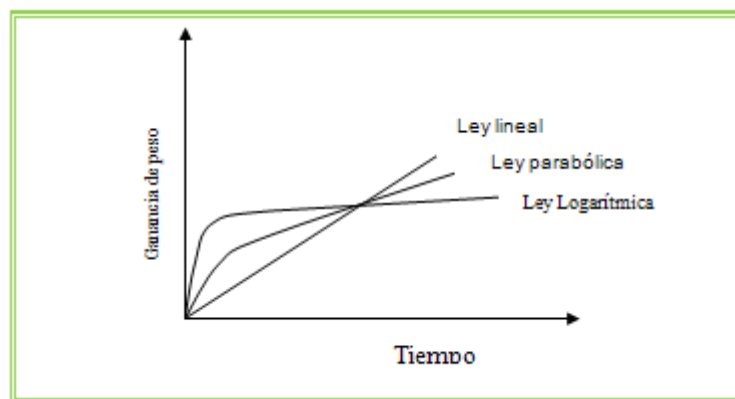
Cuando un proceso de difusión es controlante de la velocidad cinética usualmente sigue una ley de velocidad parabólica, y ésta decrece progresivamente con el tiempo, por lo que se forma una capa compacta y continua protectora de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para aquellas aleaciones con contenido suficiente de cromo. Si la costra es porosa o no cubre totalmente la superficie se tiene que la velocidad de reacción es lineal.<sup>[11]</sup>

La relación de Pilling-Bedworth, la cual es el cociente entre el volumen del óxido producido y el metal consumido por la oxidación, determina el comportamiento de la velocidad; para valores de 1 ó mayores resulta en un óxido que cubre completamente la superficie, y usualmente con un comportamiento protector. A altas temperaturas el crecimiento de la capa puede ser tan rápido que los esfuerzos compresores de la relación Pilling-Bedworth mayores a 1 sean lo suficientemente grandes, tal que la costra o la aleación se deforme, y posiblemente se rompa como mecanismo de alivio, causando una protección baja. Cuando el valor de esta relación es inferior a la unidad, el óxido no cubre por completo al metal y se producen capas porosas no protectoras.<sup>[15]</sup>

### 2.5.2. Tipos de leyes que rigen la velocidad de oxidación [7,8].

Numerosos estudios experimentales llevados a cabo han determinado diversas leyes de crecimiento de la velocidad según la clase de material metálico, atmósfera, temperatura, presión y tiempo. Las tres leyes cinéticas que rigen las velocidades de oxidación se representan en la Figura 2 y se describen a continuación:

Figura 2. Leyes cinéticas observadas para la oxidación de un metal



Fuente: Oxidación isotérmica del acero ferrítico ASTM a-178 a altas temperaturas

$$\text{Ley lineal:} \quad X = K_L t \quad (1)$$

$$\text{Ley parabólica} \quad X^2 = K_p t \quad (2)$$

$$\text{Ley logarítmica} \quad X = K_e \log (at+1) \quad (3)$$

La cantidad de metal oxidado en el transcurso del tiempo puede cambiar de una a otra ley, así como la tendencia a disminuir la velocidad de oxidación con el tiempo.

El oxígeno que reacciona sobre la superficie metálica para formar la capa de óxido, se determina por ganancia de peso en función del tiempo. La ganancia de peso para un determinado tiempo,  $t$ , durante la oxidación es proporcional al espesor de la capa de óxido,  $x$ , que es comúnmente medido con la balanza termogravimétrica (TGA)

### **Ley de crecimiento lineal.**

Este comportamiento ha sido observado cuando el potencial oxidante del ambiente es relativamente bajo, como el caso de presiones bajas de oxígeno en un vacío parcial, o también para presiones parciales bajas de oxígeno disuelto en un gas inerte y mezclas de CO y CO<sub>2</sub>. Las superficies metálicas que presentan capas de óxido con comportamiento lineal, son capas que no van a proteger el material del ambiente oxidante. El comportamiento lineal está representado por la siguiente ecuación.

$$X = K_L t \quad (1)$$

Una ley cúbica o parabólica puede transformarse abruptamente en una cinética lineal no protectora. Esto sucede cuando la película de óxido tiene transformaciones físicas o químicas que permiten aumentar la difusión.

### **Ley de crecimiento parabólico.**

La velocidad de oxidación a temperatura alta de muchos metales a menudo siguen la ley de comportamiento parabólico, donde el cuadrado del espesor de la capa X, es proporcional al tiempo, t, descrito por la siguiente ecuación:

$$X^2 = K_p t \quad (2)$$

Donde K<sub>p</sub> es la constante de crecimiento parabólico. El mecanismo de crecimiento parabólico ha sido explicado por Wagner, asumiendo que la capa de óxido es compacta y perfectamente adherente y que la migración de iones a través de la capa de óxido es la etapa controlante. La constante de crecimiento parabólico K<sub>p</sub>, es generalmente afectada por la presión parcial de oxígeno de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_p = C P_{O_2}^{1/n} \quad (4)$$

Donde C es la constante de proporcionalidad y n tiene dos sentidos dependiendo del tipo de capa de óxido formada; negativa para óxidos tipo n y positivo para óxido tipo p.

### **Ley de crecimiento logarítmico.**

El comportamiento del crecimiento logarítmico es el más protector para los metales. Ocurre, a menudo, a temperaturas más bajas y la velocidad de oxidación es inversamente proporcional al tiempo, t:

$$dx/dt = Ke/t \quad (5)$$

$$X = Ke \log (at + 1) \quad (6)$$

Donde Ke y a son constantes.

En la oxidación logarítmica usualmente se obtienen capas relativamente delgadas a bajas temperaturas. Las capas de óxido de espesor más considerable siguen un comportamiento con cinética parabólica.<sup>[7,8]</sup>

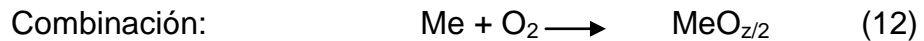
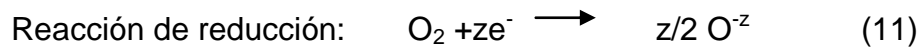
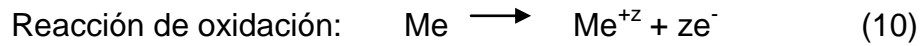
### **2.5.3. Reacciones de Oxidación**

En las siguientes reacciones se resume las formas como puede reaccionar un metal en diferentes atmósferas:



Donde el producto de las reacciones  $\text{Me}_a\text{O}_b$ , es una barrera entre el sustrato metálico y el ambiente oxidante. Las propiedades físicas y químicas de la capa de óxido son de suma importancia en la determinación de la velocidad de reacción y de la vida del equipo expuesto a ambientes de oxidación a altas temperaturas. Las reacciones químicas mencionadas anteriormente, están

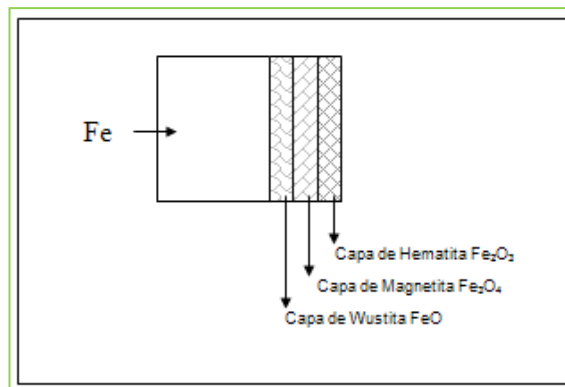
conformadas por una reacción de oxidación del metal y una reacción de reducción del oxígeno representado generalmente por la siguiente forma:



De las anteriores reacciones es razonable suponer que un metal monovalente forme un solo óxido y que un metal polivalente permita la formación de tantos óxidos diferentes como sea el número de sus valencias

El hierro (metal polivalente) a atmósferas oxidantes, libre de compuestos sulfurados y para temperaturas por encima de 570°C, puede formar varias capas de óxidos, de acuerdo con la Figura 3.

Figura 3. Capas de óxidos presentes en el hierro en atmósferas oxidantes. [7]



Fuente: Mecanismos de difusión controlantes de la oxidación de metales a temperatura alta. Cambridge. Gregory Yurek.

#### **2.5.4. Características de una Película Protectora**

No basta con cumplir la relación de N. Pilling y R. Bedworth, para que una película sea protectora, además se debe cumplir otra serie de características.

- La película de óxido debe tener baja conductividad eléctrica.
- El coeficiente de difusión para los iones metálicos y los iones oxígeno debe ser bajo; de no cumplirse, se oxidaría más material.
- La película no debe ser porosa puesto que si lo fuera no protegería la superficie del material.
- La película debe ser adherente ya que si no lo fuera podría separarse la capa de óxido del material por efectos mecánicos y térmicos.
- La película debe tener buenas propiedades mecánicas de resistencia y tenacidad
- Debe ser resistente al choque térmico.
- No debe ser volátil, ya que si lo fuera no ofrecería ningún impedimento al contacto entre la superficie del metal y el gas agresivo.
- Debe tener alto punto de fusión.
- No debe ser reactivo con su ambiente.

Cuando la película formada no es perfecta, es decir, cuando el coeficiente de Pilling–Bedworth difiere de la unidad, la película se encuentra expuesta a tracción o compresión lateral. En estas condiciones, aproximadamente hasta que el espesor es del orden de los 10 mm, el efecto de tensión no es importante, pero para espesores superiores, la tensión puede originar fallas mecánicas locales en la película por agrietamiento o descohesión.<sup>[15]</sup>

Las esquinas son zonas especialmente sensibles a la descohesión, es frecuente que se produzcan ampollamientos o rotura en función de la menor o mayor fragilidad de la película de óxido formada.

Otra causa importante de tensión en las películas es la derivada del choque térmico y de la fatiga térmica. Si el material metálico está expuesto a ciclos térmicos cíclicos, la película puede perder propiedades mecánicas por fatiga térmica y el efecto puede ser más acusado que el derivado de choque térmico. En la tabla 4 se encuentran los coeficientes característicos y el espesor crítico para los óxidos más comunes.

Tabla 4 .Valores aproximados de espesor crítico que conducen a agrietamiento en cizalladura para varios óxidos y mezclas de óxido

<b><i>Coefficiente de Pilling-Bedworth</i></b>	<b><i>Óxido típicos</i></b>	<b><i>Espesor crítico (mm)</i></b>
0,8	MgO	10 a 20
1,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 a 10
1,6	NiO, ZrO <sub>2</sub> , CuO <sub>2</sub>	4 a 50
2,1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>	2 a 30
3,3	WO <sub>3</sub>	1 a 30

Fuente: Oxidación isotérmica del acero ferrítico ASTM A-178 a altas temperaturas. MACHUCA y BARRAZA.

### 2.5.5. Tipos de Óxidos

Existen cuatro tipos de defectos estructurales en un compuesto; con déficit de metal, con exceso de metal, con déficit de no-metal y con exceso de no-metal.

#### **Semiconductores tipo p**

Presentan un déficit de metal debido a la presencia de vacancias en la red que coexisten con defectos electrónicos (vacancias catiónicas o anión intersticial de oxígeno), los cuales generan cationes de valencia superior (huecos positivos) en cuantía tal que se mantiene la neutralidad eléctrica de la sustancia. Tal es el caso de óxidos como FeO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiO, entre otros, en los cuales es posible el transporte por difusión de los cationes a través de estas vacancias que se desplazan en sentido opuesto.

### **Semiconductores tipo n**

Muestran un exceso de metal en forma de cationes en posición intersticial o vacancias aniónicas de oxígeno. En este caso el exceso de cargas positivas se neutraliza con electrones libres, como en los óxidos  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{MnO}_2$  entre otros. <sup>[10]</sup>

### **2.6. TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN**

La termodinámica puede predecir si las reacciones (7), (8) y (9), son posibles bajo condiciones establecidas, sin embargo, la velocidad de oxidación no puede ser predicha por la termodinámica. El cambio de energía libre  $\Delta G^\circ$ , caracteriza la termodinámica de un metal, si este es negativo la reacción será espontánea de izquierda a derecha como se escribe, con reactantes y productos. Termodinámicamente, un óxido es probable que se forme sobre una superficie metálica cuando el potencial químico del oxígeno en el ambiente se encuentra por encima del valor de la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido asumido.

El cambio de energía libre estándar esta dado por la ecuación siguiente:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ + T\Delta S^\circ \quad (13)$$

Una gráfica que represente la variación de la energía libre en función de la temperatura, se aproxima a una línea recta, donde los cambios de pendiente significan la formación de una fase nueva. Esto se conoce como diagrama de Ellingham (Figura 4.) donde la presión de oxígeno es  $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$  y muestra la estabilidad termodinámica relativa de los óxidos, donde un óxido es más estable a medida que su energía libre sea más negativa.

Esta presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido puede ser determinada a partir del cambio de energía libre estándar ( $\Delta G^\circ$ ) para la formación del óxido, considerando la siguiente reacción: <sup>[11]</sup>



$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{a_{\text{MeO}_2}}{a_{\text{Me}} P_{\text{O}_2}} \right) \quad (15)$$

Asumiendo las actividades del metal y del óxido como la unidad, se obtiene:

$$\Delta G^0 = RT \ln(P_{\text{O}_2}) \quad (16)$$

$$P_{\text{O}_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \quad (17)$$

La ecuación 18 permite la determinación de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido a partir de la energía estándar de formación ( $\Delta G^0$ ). Cuando el ambiente es reductor, el potencial de oxígeno es controlado por alguna de las siguientes relaciones en equilibrio,  $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$  y  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ .

- $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ . El potencial de oxígeno es determinado por la reacción:



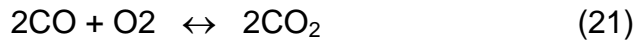
La energía libre estándar de formación y el potencial de oxígeno están determinados por:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} \right) \quad (19)$$

Entonces:

$$P_{\text{O}_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \frac{1}{(P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (20)$$

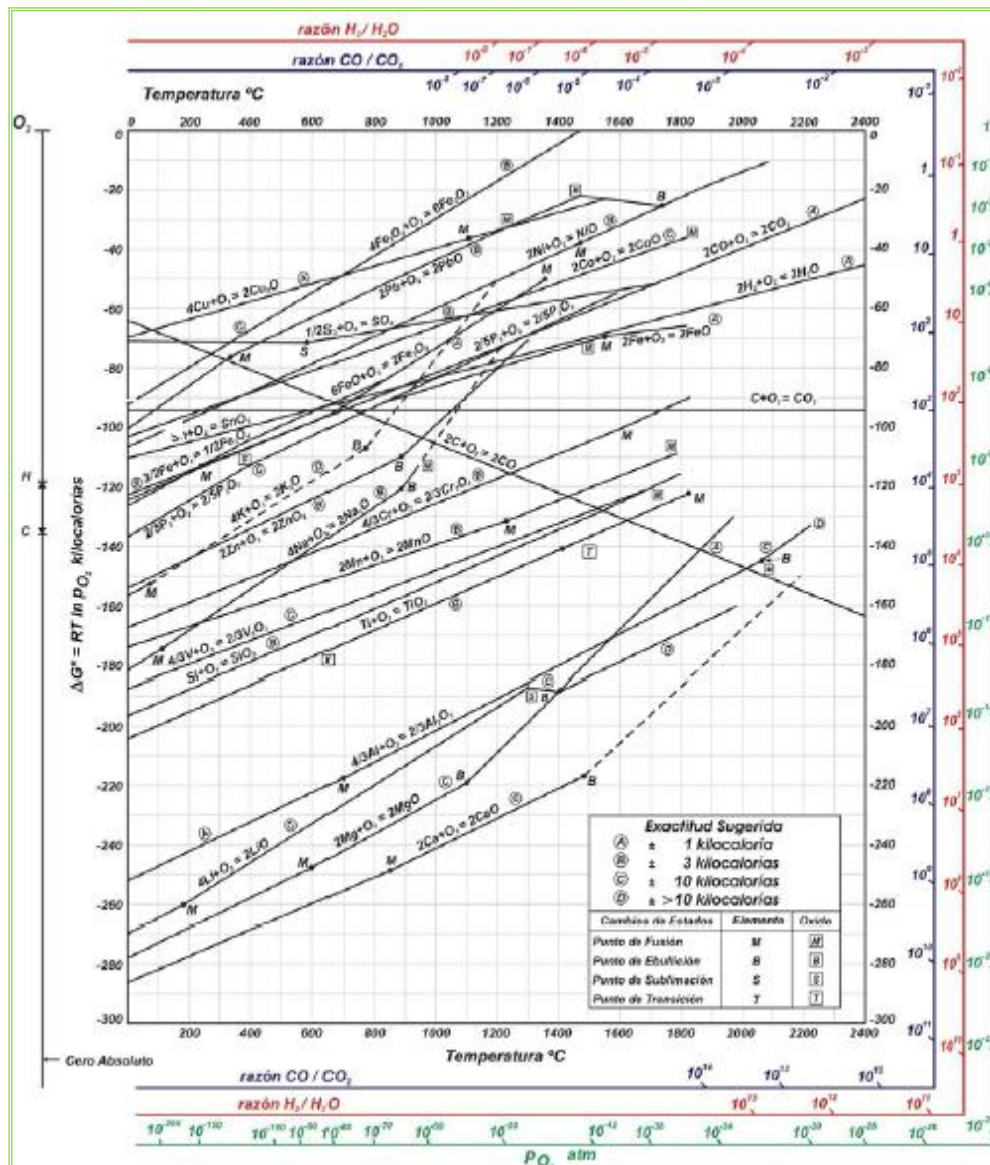
- $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ . El potencial de oxígeno es determinado por la reacción:



El correspondiente potencial de oxígeno es:

$$P_{\text{O}_2} = e^{(\Delta G^\circ / RT)} \frac{1}{(P_{\text{CO}} / P_{\text{CO}_2})^2} \quad (22)$$

Figura 4. Diagrama de estabilidad termodinámica de óxidos en función de la temperatura



A partir de estos diagramas es posible determinar los potenciales de oxígeno en ambientes oxidantes ( $P_{\text{O}_2}$ ) y en ambientes reductores con mezclas de gases ( $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$ ).

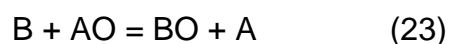
Los óxidos más estables tienen valores más negativos de  $\Delta G^0$ , valores más bajos de  $P_{O_2}$  o valores más altos de  $P_{H_2}/P_{H_2O}$  y  $P_{CO}/P_{CO_2}$ . Esto se explica porque la presión parcial de oxígeno en el equilibrio es inversamente proporcional a las relaciones de  $H_2/H_2O$  y  $CO/CO_2$  según las ecuaciones (17), (20) y (22) mostradas anteriormente.

Comparando el potencial de oxígeno en el ambiente gaseoso con la presión parcial de oxígeno en el equilibrio con el óxido evaluado, es posible determinar termodinámicamente si éste es estable o no bajo las condiciones de trabajo.

### 2.6.1. Óxidos Metaestables [8]

Termodinámicamente los óxidos inestables son a menudo formados en la corrosión por gases a temperatura alta. La energía libre estándar de formación del óxido estable es más negativo que para un óxido inestable, pero en realidad éste puede a menudo existir indefinidamente entre transformaciones no cuantificables.

Un ejemplo común es la wustita ( $FeO$ ) cuando se forma durante la laminación en caliente del acero. Termodinámicamente es inestable por debajo de  $570\text{ }^\circ C$ , pero debido a que la descomposición cinética es extremadamente lenta, se puede encontrar  $FeO$  a más bajas temperaturas. Además una cinética rápida puede favorecer la formación del óxido menos estable en una aleación. Una aleación  $AB$  puede oxidarse de la forma  $AO$  y  $BO$ , pero si  $BO$  es más estable que  $AO$ , entonces cualquier  $AO$  formado en contacto con  $B$  debería en teoría convertirse en  $BO$  por la reacción:



No obstante, si  $AO$  crece rápidamente comparado con  $BO$  y la reacción de conversión es lenta,  $AO$  puede ser el óxido principal, formado en la aleación.

Por eso es de gran importancia conocer además de su termodinámica, su comportamiento cinético y mecanismo de corrosión.

## **2.7. TÉCNICAS DE MEDICIÓN PARA ANÁLISIS DE CORROSIÓN**

### **2.7.1. Análisis metalográfico**

Permite comparar la estructura inicial del metal con su estructura final al ensayarlo bajo condiciones de temperatura alta. Es posible identificar productos de corrosión, tipo de corrosión, cambios en el tamaño de grano y formación de fases.

### **2.7.2. Análisis por difracción de rayos x (DRX)**

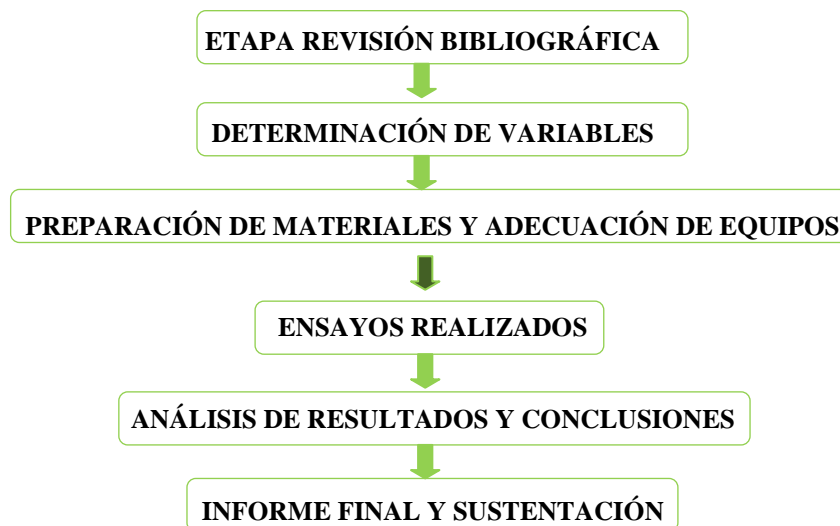
Proporciona información sobre las propiedades físicas de los sólidos en general, como identificar productos de corrosión y determinar su estructura cristalina.

### **2.7.3. Microscopía electrónica de barrido con microsonda (SEM-EDAX)**

Es una técnica que permite estudiar la morfología de la corrosión, composición de capas formadas y fases presentes. Proporciona información de tipo cualitativo y semicuantitativo de un área seleccionada. Se pueden evaluar desde pequeñas secciones de capa adherida sobre la superficie metálica como porciones de capa que se desprenden de la misma. Complementa la información sobre composición química obtenida por DRX. <sup>[12]</sup>

### 3. METODOLOGÍA.

La metodología presentada a continuación se trabajó según la siguiente secuencia, con el propósito de obtener resultados totalmente confiables.



Fuente: El autor.

#### 3.1. ETAPA REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se trabajaron tres ítems consecutivos en búsqueda de resultados eficientes.

##### 3.1.1. Recolección

Se recopiló información de fuentes como artículos, tesis de grados, libros, páginas web, revistas, bases de datos y normas técnicas, con el fin de obtener los fundamentos teóricos que permitieron culminar las diferentes etapas trazadas para el proyecto.

##### 3.1.2. Clasificación

Se ordenó la información encontrada de acuerdo a los siguientes temas.

1. Material (Acero ferrítico ASTM A 335 P 92).
2. Características del acero (físicas, químicas mecánicas y metalúrgicas).
3. Oxidación a altas temperaturas (continua y cíclica).

4. Cinética y termodinámica de la oxidación.
5. Normas técnicas.

### **3.1.3. Análisis**

Se analizó y se plasmó la información considerada necesaria en el proyecto.

## **3.2. DETERMINACIÓN DE VARIABLES**

Las variables que se trabajaron fueron la temperatura y el tiempo de exposición de las probetas. Las temperaturas que se trabajaron están en el rango de trabajo a los cuales los tubos de este material en una caldera son expuestos.

## **3.3. PREPARACIÓN DE MATERIALES Y ADECUACIÓN DE EQUIPOS**

Para la realización de los ensayos se utilizaron los siguientes materiales: Probetas de acero ASTM A335 P92, horno Rotary carbolite, horno horizontal, crisoles de 20 ml, calibrador digital, balanza analítica, termocupla, equipo de baño ultrasónico, acetona, cámara extractora, guantes de látex, guantes y pechera de asbesto, ladrillos refractarios, careta, desecador, bolsas herméticas para almacenamiento, microscopio metalográfico y electrónico de barrido.

### **3.3.1. Preparación de las probetas**

Las probetas fueron elaboradas por maquinado a partir de un tubo de acero ASTM A 335 P 92 (donado por Tenaris) hasta obtener una forma de paralelepípedo rectangular con dimensiones; 20 mm de ancho, 15 mm de largo y 2 mm de espesor.

La superficie de las probetas fueron preparadas metalográficamente con lijas de carburo de silicio N° 320, 400 y 600. Posteriormente se desengrasaron en un baño ultrasónico en acetona durante 15 minutos y se pesaron con una precisión de 0.0001g. Las probetas se almacenaron en un desecador después de ser pesadas con el fin de evitar su oxidación. En la Tabla 5 se muestra la composición del acero suministrada por la empresa Tenaris.

Tabla 5. Composición química del acero ASTM A335 P

<b>Elemento</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>Si</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cr</b>	<b>Mo</b>
<b>Porcentaje</b>	0.115	0.454	0.220	0.013	0.0033	9.14	0.400
<b>Elemento</b>	<b>Ni</b>	<b>Al</b>	<b>V</b>	<b>Nb</b>	<b>W</b>	<b>N</b>	<b>B</b>
<b>Porcentaje</b>	0.119	0.011	0.165	0.055	1.979	0.039	0.0022

Fuente: SMT Laboratorio prove tecnologiche ed analisi (Tenaris).

### 3.3.2. Montaje y preparación de los hornos.

El horno Carbolite Rotary se adaptó para las pruebas de oxidación cíclica, el cual está construido en un acero galvanizado, recubierto con zinc y epoxi estufado. Tiene un rango de operación de 100-1000 °C y cuenta con un controlador eléctrico de temperatura cuya exactitud es de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ . (Ver Figura 5)

Figura 5. Horno Carbolite Rotary



Fuente: El autor.

A este horno se le adaptó un reactor metálico de geometría rectangular construido en acero inoxidable para poder mantener una atmósfera homogénea, mostrado en la Figura 6.

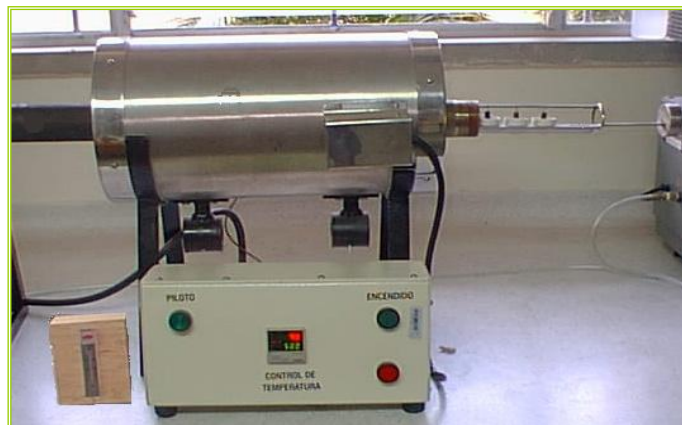
Figura 6. Reactor metálico con la distribución de las probetas



Fuente: El autor.

Para el ensayo de oxidación Isotérmica se utilizó un horno horizontal adecuado con un reactor de forma tubular, hecho en acero inoxidable y un porta crisoles especial. El rango de operación es de 100 a 1000°C, con un controlador de temperatura cuya exactitud es de 5°C aproximadamente. Este horno fue calibrado con una termocupla tipo K.(Ver Figura 7)

Figura 7. Horno Horizontal



Fuente: El autor.

### 3.4. ENSAYOS REALIZADOS

Para la ejecución del proyecto se realizaron, dos tipos de ensayos: oxidación isotérmica y oxidación cíclica.

#### 3.4.1. Oxidación isotérmica <sup>[17]</sup>

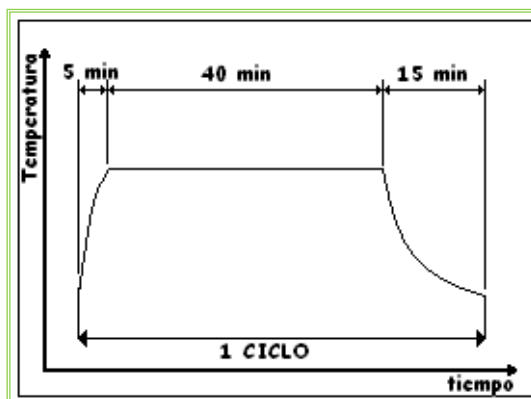
Este ensayo se realizó siguiendo la norma JIS Z 2281 – 1993 “TEST METHOD FOR CONTINUOUS OXIDATION TEST AT ELEVATED TEMPERATURES FOR METALIC MATERIALS”. Con las siguientes condiciones:

Las temperaturas de trabajo fueron: 450°, 500°, 550°, 600°, 650°, 700°C; y las probetas fueron retiradas del horno transcurridos los siguientes tiempos: 1, 10, 20, 50 y 168 horas, de exposición continua a un gas oxidante (aire). Algunos ensayos se realizaron por duplicados para obtener mayor confiabilidad de los resultados.

#### 3.4.2. Oxidación Cíclica <sup>[18]</sup>

El ensayo se realizó bajo la norma JIS Z 2282-1996 “METHOD OF CYCLIC OXIDATION TESTING AT ELEVATED TEMPERATURES FOR METALLIC MATERIALS”. Un ciclo representa una hora, el cual se divide en: 5 minutos de calentamiento hasta la temperatura de trabajo, 40 minutos de sostenimiento a la temperatura de trabajo y 15 minutos de enfriamiento, ver Figura 8.

Figura 8. Esquema de un ciclo de calentamiento en el horno horizontal



Fuente: Method of cyclic oxidation testing at elevated temperatures for metallic materials. (JIS Z 2282).

Las temperaturas que se emplearon para el ensayo fueron: 450, 500, 550, 600, 650, y 700°C, y las probetas se retiraron en los siguientes ciclos: 1, 10, 20, 50, 168 ciclos.

Los ensayos se realizaron en las instalaciones del Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC, ubicado en la sede UIS-Guatiguará.

### 3.5. PROCEDIMIENTO

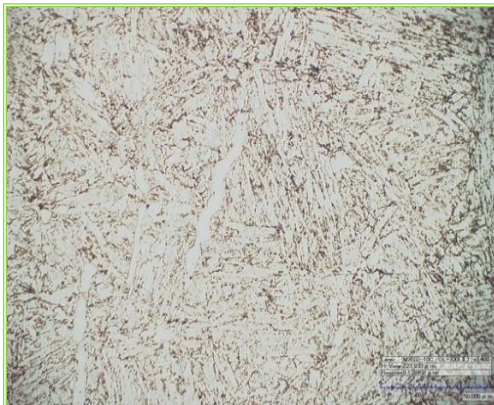


#### 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

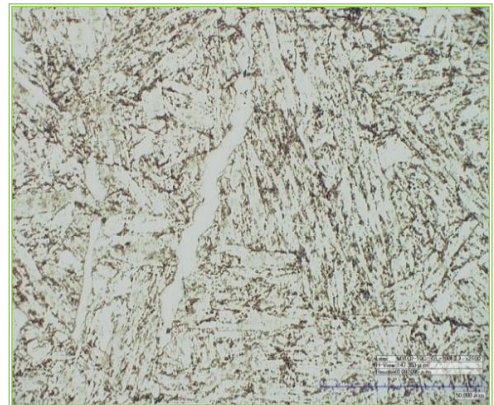
Antes de presentar los resultados obtenidos de los ensayos isotérmicos y cíclicos a alta temperatura, se realizó una caracterización metalográfica del acero ASTM A 335 P 92 para determinar cualquier cambio microestructural luego de la exposición a las diferentes temperaturas. En la Fotografía 1, se observa que el acero en su estado inicial y atacado con nital está compuesto por una matriz ferrítica con una estructura martensítica revenida homogénea.

Fotografía 1. Micrografía del estado inicial del acero ASTM A335 P92. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x

a).



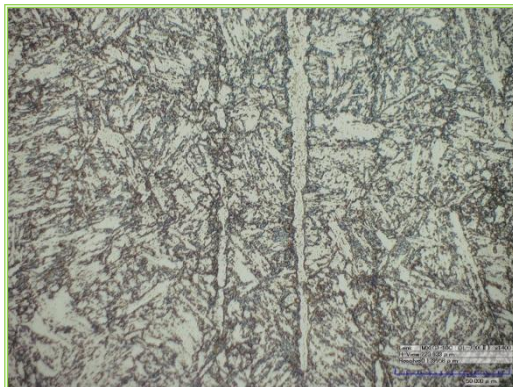
b).



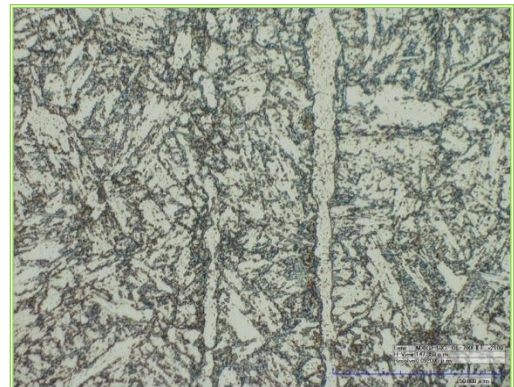
Fuente: El autor.

Fotografía 2. Micrografía del acero ASTM A335 P92 expuesto a oxidación isotérmica a 700 °C durante 50 horas. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x

a).



b).



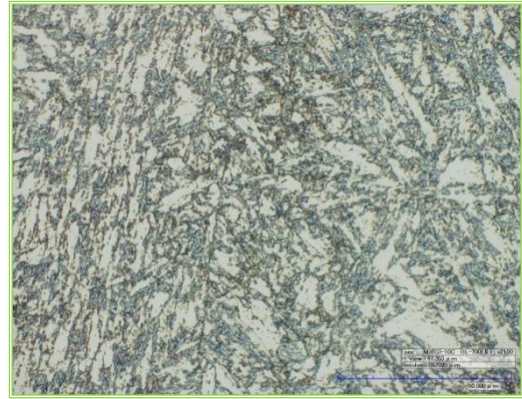
Fuente: El autor.

Fotografía 3. Micrografía del acero ASTM A335 P92 expuesto a oxidación cíclica a 700 °C durante 50 horas. Ataque con nital. a) 1400x b) 2100x

a).



b).



Fuente: El autor.

En las fotografías 2 y 3 se observa que aunque en el metal se presentó una difusión atómica por el calentamiento y hubo precipitación de carburos de tungsteno, cromo, molibdeno y manganeso entre otros; no hubo una variación significativa en la microestructura, se muestra una matriz ferrítica con presencia de martensita revenida muy similar a la microestructura del material inicialmente entregado (fotografía 1). Por lo cual se puede decir que el acero mantiene su microestructura después de ser expuesto a largos periodos de calentamiento en aire.

#### 4.1. Análisis de dureza

A partir del análisis de dureza realizado a las probetas ensayadas cíclica e isotérmicamente expuestas durante 50 horas a 700°C, y al compararlas con la dureza inicial del acero suministrado por la empresa Tenaris, es posible deducir que el acero no tuvo cambios substanciales en la microestructura o en sus propiedades mecánicas. En la Tabla 6, se encuentra el valor de dureza del acero inicialmente, y los valores de durezas realizados a las probetas ensayadas durante 50 horas a 700°C.

Tabla 6. Dureza del acero ASTM a 335 P92 en el estado de entrega y 700°C

<i>Acero ASTM A335 P92</i>	<i>Dureza (HRC) (<math>\pm 0.5</math>)</i>	<i>Dureza (Vickers) (<math>\pm 1</math>)</i>
<i>Estado inicial (exposición cero horas)</i>	22.8	252.3
<i>Ensayado a 700 °C Isotérmico (exposición 50 horas)</i>	24	260
<i>Ensayado a 700 °C Cíclico (exposición 50 horas)</i>	22	254

Fuente: El Autor

Los resultados de la tabla 6, muestran una mínima variación de la dureza entre ambos ensayos y la dureza inicial del acero, lo cual corrobora lo observado en el análisis metalográfico, y permite concluir que el material no sufrió cambios microestructurales durante los ensayos.

#### **4.2. Microscopia óptica**

Las probetas ensayadas isotérmicamente durante 50 horas a 600°C, y cíclicamente durante 168 ciclos a 650°C, fueron analizadas por microscopia óptica, donde se observa el deterioro en la superficie del metal y algunas características físicas de la capa de óxido formada en la superficie del metal.

Como se puede observar en la fotografía 4, la superficie de la probeta presenta varias capas de óxidos muy irregulares con defectos como poros en la capa externa. El color azulado sugiere la presencia de una capa de óxido de cromo y hierro (cromita), el cual solo se mantiene en las probetas ensayadas hasta 600°C en ensayos isotérmicos y cíclicos, De acuerdo al diagrama de Ellingham los óxidos de cromo son estables termodinámicamente en estas condiciones de presión y temperaturas (ver figura 4).

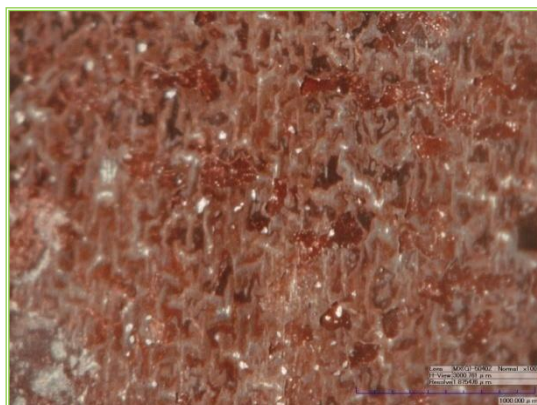
La fotografía 5, muestra una capa de óxido superficial en la probeta con defectos tipo poro. Se puede observar que la capa de óxido de la probeta ensayada cíclicamente a 650°C con exposición de 168 horas (fotografía 5) es más uniforme que la capa formada a 600°C ensayada isotérmicamente, y con un tiempo de exposición de 10 horas (fotografía 4). Esto se debe a la influencia de la temperatura y el tiempo en el proceso de difusión en estado sólido del metal.<sup>[10]</sup>

Fotografía 4. Probeta oxidada isotérmicamente a 600°C-168 horas a 50x



Fuente: El Autor

Fotografía 5. Probeta oxidada cíclicamente a 650°C-10 ciclos a 50x



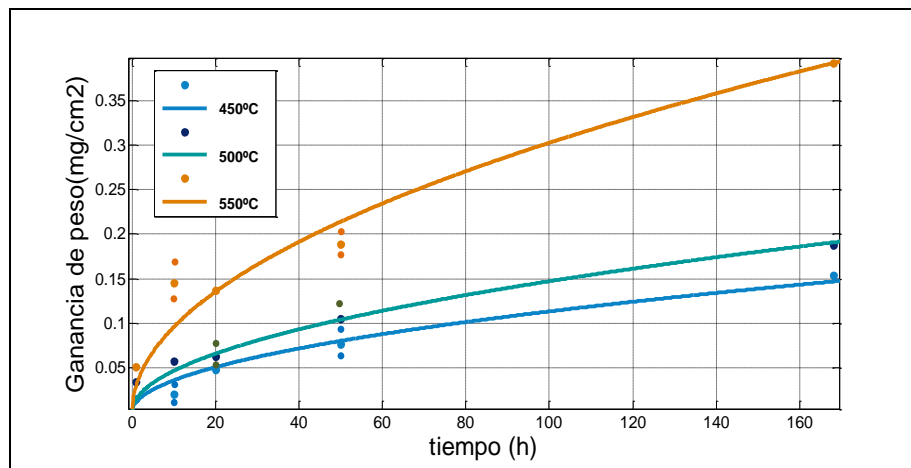
Fuente: El Autor

El equipo utilizado para este análisis fue el microscopio óptico cofocal, marca Hyrox ubicado en el laboratorio de biomateriales.

### 4.3. Oxidación isotérmica

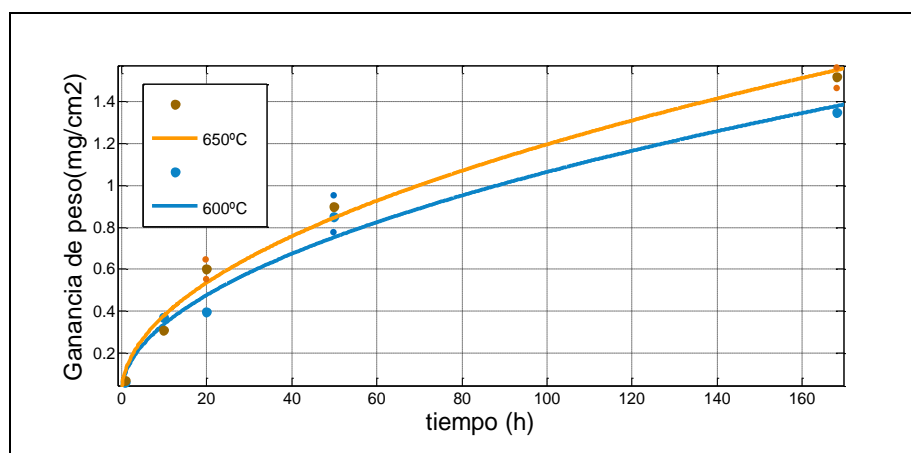
Los resultados gravimétricos obtenidos para la oxidación isotérmica del acero ferrítico ASTM A335 P92 para las temperaturas de 450, 500, 550, 600, 650 y 700°C y tiempos de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 h, se detallan en la Figuras 9, 10 y 11. El anexo A, muestra los valores de ganancia de peso para las diferentes temperaturas de los ensayos isotérmicos.

Figura 9. Gráfica de ganancia de peso vs. tiempo de exposición del acero ferrítico ASTM A335 P92 para temperaturas de 450,500 y 550 °C



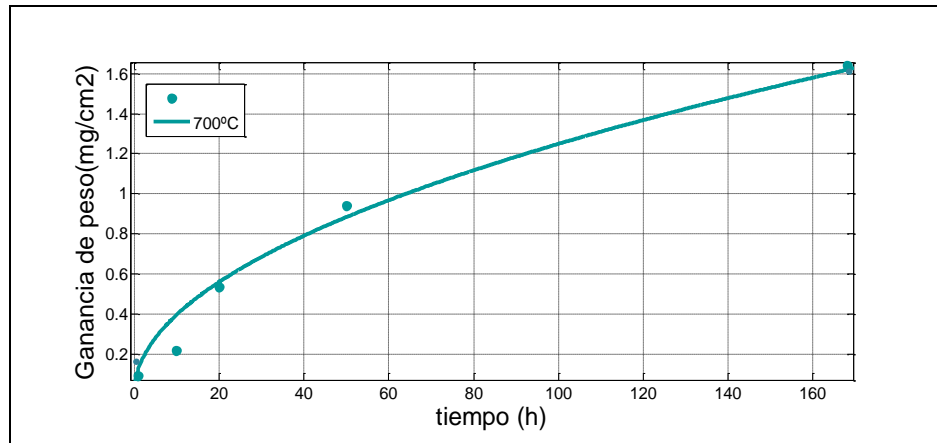
Fuente: El Autor

Figura 10. Gráfica de ganancia de peso vs. tiempo de exposición del acero ferrítico ASTM A335 P92 para temperaturas de 600 y 650 °C



Fuente: El Autor

Figura 11. Gráfica de ganancia de peso vs. tiempo de exposición del acero ferrítico ASTM A335 P92 para una temperatura de 700 °C



Fuente: El Autor

La velocidad de crecimiento para las diferentes temperaturas se ajustó a un modelo parabólico, donde  $X^2 = K_p t$ . Este comportamiento corresponde a un proceso netamente controlado por la difusión en estado sólido, y es característico de un óxido protector.

El comportamiento que presenta la ganancia de peso en las curvas de las Figuras 9,10 y 11 se debe inicialmente a la adsorción de la especie gaseosa, en este caso oxígeno, sobre la superficie del acero ASTM A335 P92, que posteriormente reacciona con elementos del acero como el Cr y Fe para dar inicio a la oxidación y formación de núcleos de óxido.<sup>[21]</sup>

Para las temperaturas de 450°, 500° y 550°C entre 1 hora y 10 horas de exposición, la ganancia de peso tiende a valores cercanos a cero y la oxidación es mínima, la formación de los núcleos de óxidos se presentan a 1 hora de exposición para los diferentes ensayos.<sup>[21]</sup> Superficialmente en estas probetas se observó una apariencia de color azul característico del óxido de cromo, pero sin la posible presencia de una costra. La poca ganancia de peso puede atribuirse a las características protectoras de la capa de cromita. Ver anexo B.

A partir de 600°C y para tiempos mayores a 50 horas de exposición, la ganancia de peso aumentó considerablemente, así a 650°C y 168 horas de exposición, la ganancia de peso fue de 1,5200 mg/cm<sup>2</sup>, en tanto que a 700°C y

168 horas, la ganancia de peso fue de 1,642 mg/cm<sup>2</sup>, estos valores son notablemente altos al compararlos con los obtenidos a temperaturas menores de 600°C bajo el mismo tiempo de exposición. Ver anexo A.

#### 4.3.1. Cálculo de la constante de crecimiento $K_p$

Uno de los parámetros que permiten determinar la cinética de crecimiento de capa de óxido cuando se generan óxidos protectores, es la denominada constante de crecimiento parabólico  $K_p$ .<sup>[13]</sup> Para el cálculo de las constantes cinéticas o de crecimiento  $K_p$  se realizó una regresión no lineal y se obtuvieron los siguientes valores para cada temperatura:

$$K_{p450^{\circ}\text{C}} = 0.00013 \text{ [mg}^2 / \text{cm}^4 \text{ h]} \text{ con } R^2 = 0.9742.$$

$$K_{p500^{\circ}\text{C}} = 0.00014 \text{ [mg}^2 / \text{cm}^4 \text{ h]} \text{ con } R^2 = 0.9966.$$

$$K_{p550^{\circ}\text{C}} = 0.00089 \text{ [mg}^2 / \text{cm}^4 \text{ h]} \text{ con } R^2 = 0.9837.$$

$$K_{p600^{\circ}\text{C}} = 0.01134 \text{ [mg}^2 / \text{cm}^4 \text{ h]} \text{ con } R^2 = 0.9797.$$

$$K_{p650^{\circ}\text{C}} = 0.01432 \text{ [mg}^2 / \text{cm}^4 \text{ h]} \text{ con } R^2 = 0.9878.$$

$$K_{p700^{\circ}\text{C}} = 0.01560 \text{ [mg}^2 / \text{cm}^4 \text{ h]} \text{ con } R^2 = 0.9760$$

Estos valores aumentaron con la temperatura, lo que indica que la velocidad de oxidación se incrementó con la temperatura.

Analizando el valor de la constante de crecimiento, para temperaturas de 450°C a 550<sup>a</sup> se obtuvieron valores muy pequeños de  $K_p$ , comparados con los valores de  $K_p$  a 600°C, 650°C y 700°C. El aumento en la temperatura contribuye a un aumento en la difusión en estado sólido por lo cual se obtiene mayor espesor en la capa de óxido que se manifiesta como mayor ganancia de peso. En las superficies de estas probetas se observa una capa de óxido definida. Ver anexo B.

Teniendo en cuenta el comportamiento de la oxidación isotérmica con el tiempo y el valor de  $K_p$ , las capas de óxido formadas en el acero ASTM A335 P92,

obedecen a una ley de crecimiento parabólico cuyas ecuaciones, para las diferentes temperaturas, se muestran a continuación:

$$450\text{ }^{\circ}\text{C}: X^2 = 0.00013\text{ t} \quad (24)$$

$$500\text{ }^{\circ}\text{C}: X^2 = 0.00014\text{ t} \quad (25)$$

$$550\text{ }^{\circ}\text{C}: X^2 = 0.00089\text{ t} \quad (26)$$

$$600\text{ }^{\circ}\text{C}: X^2 = 0.01134\text{ t} \quad (27)$$

$$650\text{ }^{\circ}\text{C}: X^2 = 0.01432\text{ t} \quad (28)$$

$$700\text{ }^{\circ}\text{C}: X^2 = 0.01560\text{ t} \quad (29)$$

Donde X es el espesor de la capa de óxido formado y t el tiempo de exposición a la oxidación isotérmica. Para el máximo tiempo de exposición que son 168 horas, se obtuvieron los siguientes valores de ganancia de peso para cada capa de óxido formado.

$$450\text{ }^{\circ}\text{C}: X = 0.14778\text{ mg/cm}^2$$

$$500\text{ }^{\circ}\text{C}: X = 0.15336\text{ mg/cm}^2$$

$$550\text{ }^{\circ}\text{C}: X = 0.38668\text{ mg/cm}^2$$

$$600\text{ }^{\circ}\text{C}: X = 1.38026\text{ mg/cm}^2$$

$$650^{\circ}\text{C}: X = 1.55105\text{ mg/cm}^2$$

$$700^{\circ}\text{C}: X = 1.61889\text{ mg/cm}^2$$

#### 4.4. Oxidación cíclica

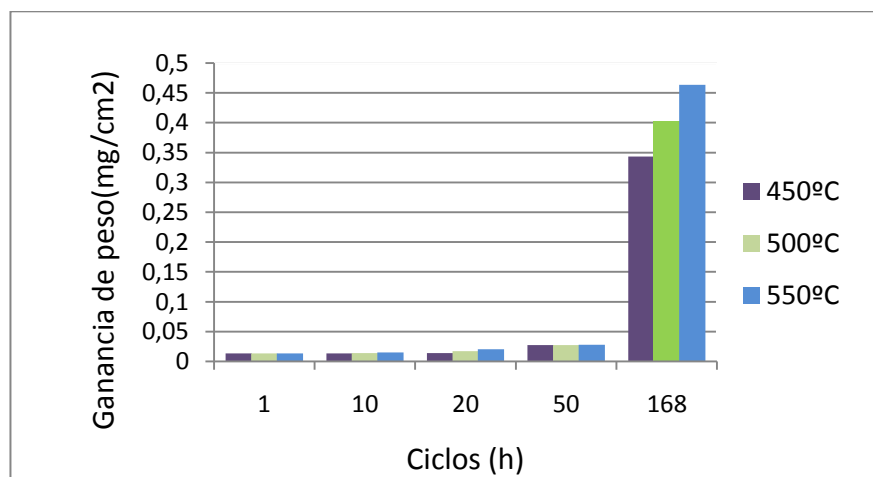
El anexo A muestra todos los datos obtenidos a las diferentes temperaturas del ensayo de oxidación cíclica.

En el proceso de oxidación cíclica, la ganancia de peso incrementa con el aumento de la temperatura y el tiempo de exposición, para las temperaturas de 450°, 500°, 550° y 600°C, se puede observar que en las primeras horas de exposición se presenta una velocidad de crecimiento parabólico, para tiempos mayores a 20 ciclos la velocidad de crecimiento tiende a un comportamiento lineal, cambiando de una ley a otra (comportamiento para-lineal), [21,14,17].

Mientras que para 650° y 700°C se presenta un comportamiento parabólico similar al isotérmico. Ver anexo C.

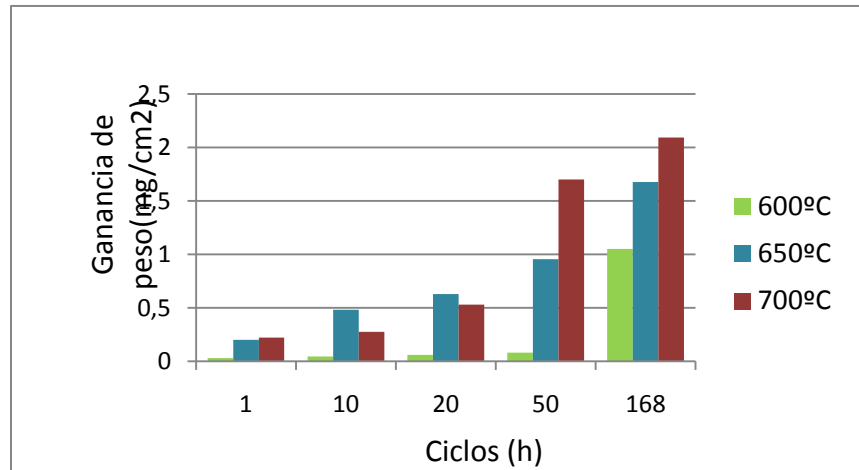
El cálculo de las constantes cinéticas o de crecimiento no es posible realizarlo al igual que en el proceso isotérmico, debido a que el proceso no ocurre a una temperatura constante. <sup>[15]</sup> En las figuras 12 y 13 se muestran los resultados de ganancia de peso, obtenidos de los ensayos cíclicos realizados al acero ASTM A335 P92 para las diferentes temperaturas.

Figura 12. Gráfica de ganancia de peso vs. ciclos de exposición del acero ASTM A335 P92, para temperaturas de 450°, 500° y 550°C



Fuente: El Autor

Figura 13. Gráfica de ganancia de peso vs. ciclos de exposición del acero ASTM A335 P92, para temperaturas de 600°, 650° y 700°C



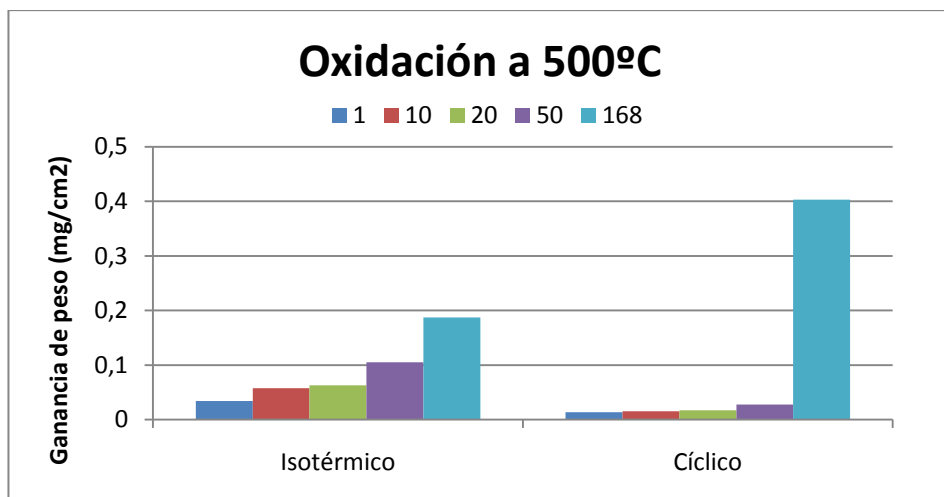
Fuente: El Autor

De la figura 12 se puede observar que para tiempos de exposición de 1 a 50 ciclos, la ganancia de peso fue mínima para las diferentes temperaturas, con valores muy cercanos a cero. Para el máximo tiempo de exposición de 168 horas, se observa un incremento sustancial en la ganancia de peso.

Para las temperaturas de 600°, 650° y 700°C, la ganancia de peso mostrada en la figura 13 aumentó con el incremento de la temperatura y tiempo de exposición. Los mayores valores de ganancia de peso se obtuvieron para las temperaturas de 650° y 700°C en un tiempo de exposición entre 50 y 168 horas, obedeciendo a una mayor activación de la difusión en estado sólido de los iones de cromo y hierro del metal base hacia la capa del metal base formado, aumentando el espesor de la capa de óxido. <sup>[21]</sup> Mientras que para la temperatura de 600°C los valores de ganancia de peso fueron bajos excepto en el máximo tiempo de exposición. Esta velocidad de oxidación baja a esta temperatura es favorable puesto que la temperatura de trabajo del material es alrededor de los 600°C.

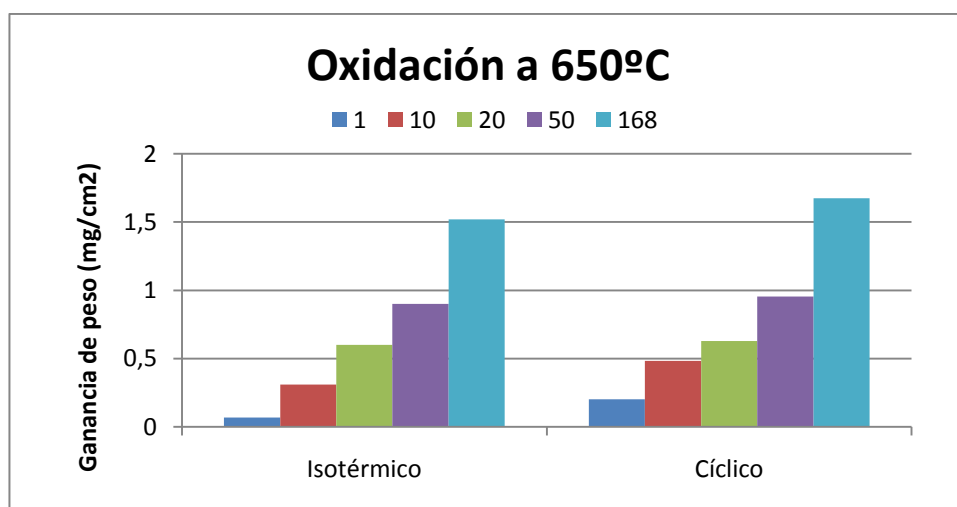
Las Figuras 14, 15 y 16 muestran la comparación en ganancia de peso para la oxidación cíclica y la oxidación isotérmica a 500°, 650° y 700°C, a tiempos iguales de exposición. La velocidad de oxidación para temperaturas entre 450 y 600°C (ver anexo D), fue mayor en el proceso isotérmico a excepción de tiempos de exposición de 168 horas.

Figura 14. Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 500°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92, para tiempos de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 horas.



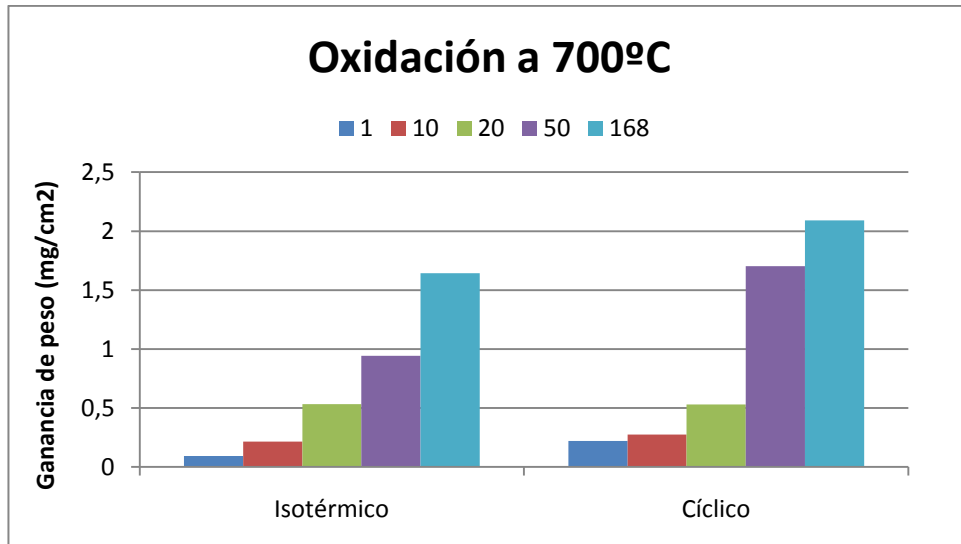
Fuente: El Autor

Figura 15. Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 650°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92, para tiempos de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 horas.



Fuente: El Autor

Figura 16. Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 700°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92, para tiempos de exposición de 1, 10, 20, 50 y 168 horas.



Fuente: El Autor

Para temperaturas mayores a 600°C, se puede observar que en el proceso cíclico se tiene una velocidad de oxidación más alta que en el isotérmico reflejada en la ganancia de peso obtenida, aunque a 20 horas de exposición las ganancias fueron similares (figura 15 y 16). Se puede decir que esta mayor oxidación en el proceso cíclico para estas temperaturas, se debe principalmente al choque térmico generado por los ciclos de calentamiento y enfriamientos, produciendo un agrietamiento en la capa externa, volviéndola más porosa y permitiendo que haya nuevos sitios donde el oxígeno puede penetrar y formar más óxido sobre la superficie del acero.

#### 4.5. Cálculo del error relativo porcentual

Se calculó el error relativo porcentual para algunos ensayos por duplicados con el fin de estimar la dispersión o precisión de los datos obtenidos.

$$\%E_{relativo} = \left[ \frac{\sum_i^n \frac{(i-X)}{X}}{n} \right] * 100$$

Donde X es el promedio.

Para el ensayo isotérmico a 450°C %E<sub>r</sub> = 4.71%.

Para el ensayo isotérmico a 600°C %E<sub>r</sub> = 3.52%.

Para el ensayo isotérmico a 650°C %E<sub>r</sub> = 1.31%.

Para el ensayo isotérmico a 700°C %E<sub>r</sub> = 0.87%.

Para el ensayo cíclico a 450°C %E<sub>r</sub> = 1.66%.

Para el ensayo cíclico a 500°C %E<sub>r</sub> = 3.24%.

Para el ensayo cíclico a 550°C %E<sub>r</sub> = 4.84%.

Para el ensayo cíclico a 600°C %E<sub>r</sub> = 2.94%.

Para el ensayo cíclico a 650°C %E<sub>r</sub> = 6.31%.

Para el ensayo cíclico a 700°C %E<sub>r</sub> = 2.54%.

#### **4.6. Microscopía electrónica de barrido - SEM**

El análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia por rayos X (EDAX), se realizó para determinar la morfología y composición aproximada de las capas presentes en el sistema metal-óxido.

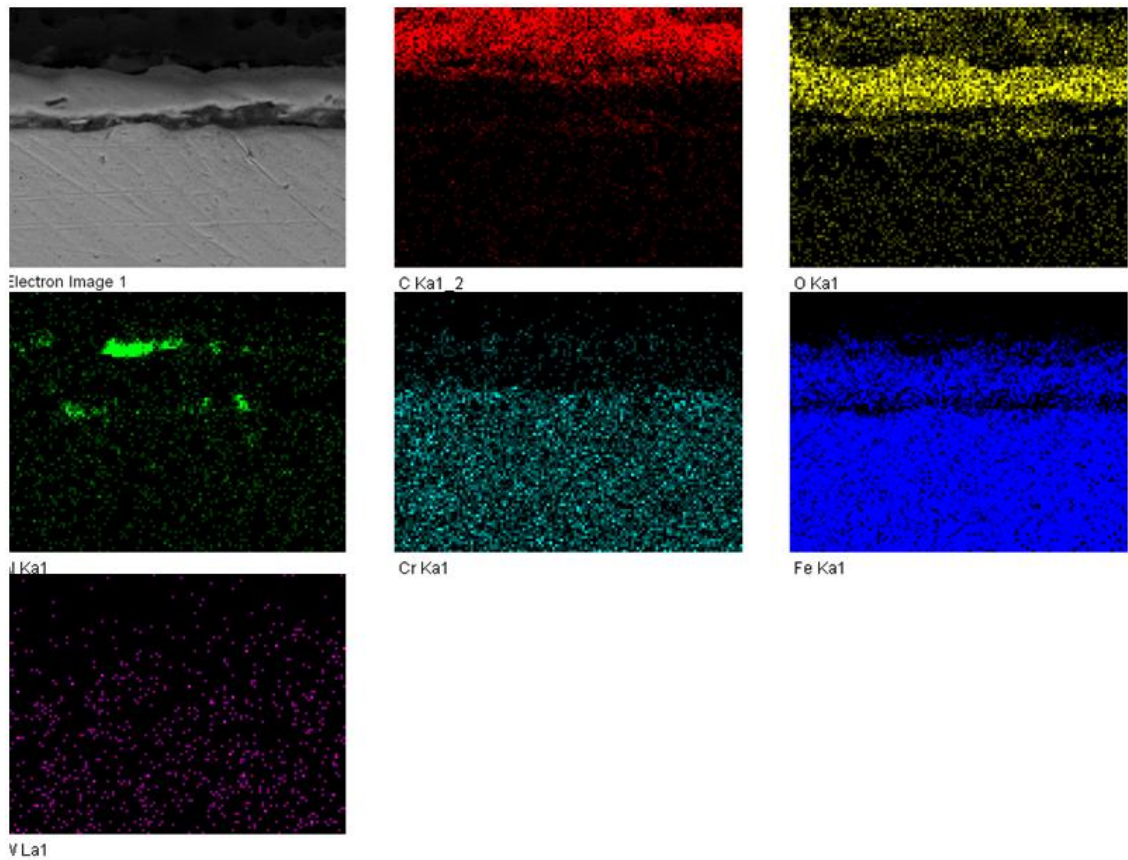
Este análisis se le realizó a probetas expuestas a 650°C durante 50 horas y para 700°C a 168 ciclos, debido a que en estas condiciones se presentan los mayores valores de oxidación.

De las fotografías 6 y 7, se observan tres capas formadas en el acero luego de ser sometido a una oxidación isotérmica durante 50 horas a 650°C. El mapeo muestra los principales elementos encontrados en cada zona y la intensidad de puntos sugiere la proporción del mismo.

La capa interna, es la matriz metálica del acero teniendo en mayor porcentaje atómico el Fe, en esta se presentan elementos de aleación como Cr, C, W, Al y una pequeña cantidad de oxígeno que alcanza a difundir.

En la capa intermedia, la difusión de elementos es mayor que en la interna, presentándose compuestos de carbono y de oxígeno, como el carburo de aluminio, óxidos de hierro y de cromo, morfológicamente esta capa no se ve muy compacta y su espesor es variable. La capa externa de óxido presenta un espesor aproximado de 10  $\mu\text{m}$ , notándose más compacta y uniforme, presentando pocos defectos tipo poros. Según el espectro a) de la figura 17, la capa externa presenta óxidos de hierro y de cromo.

Fotografía 6. Mapa de composición de cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas isotérmicamente a una temperatura de 650 °C durante 50 horas.



Fotografía 7. Análisis de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C durante 50 horas.

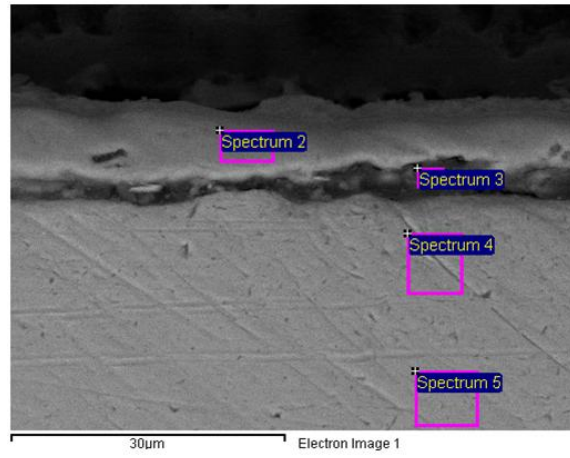
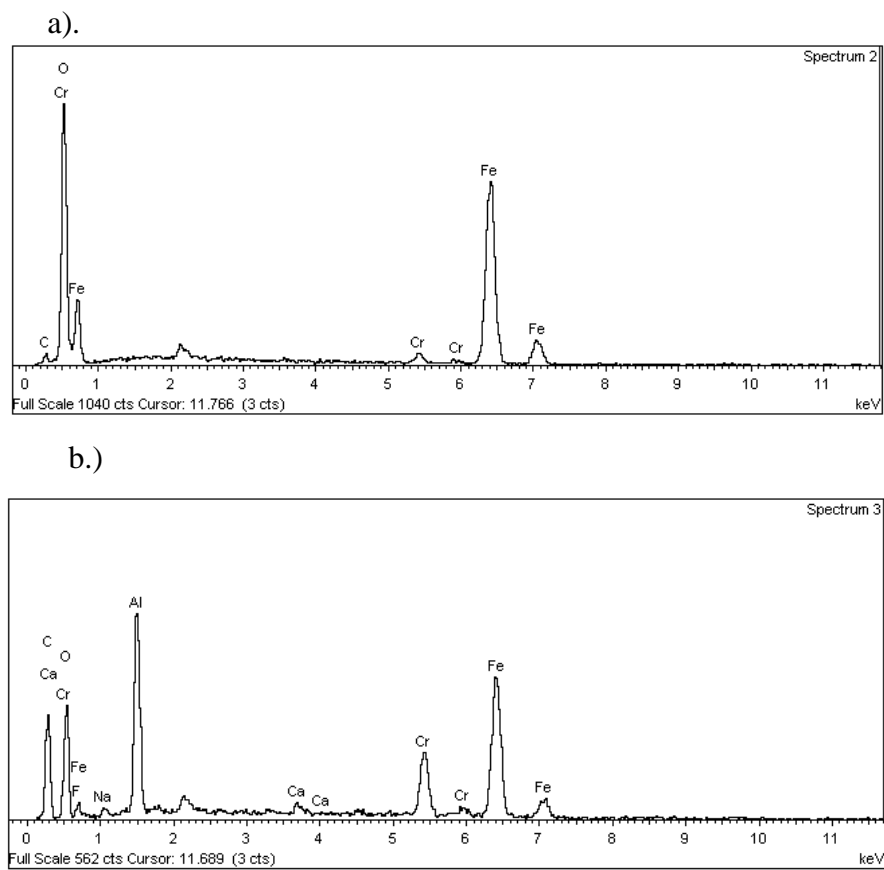
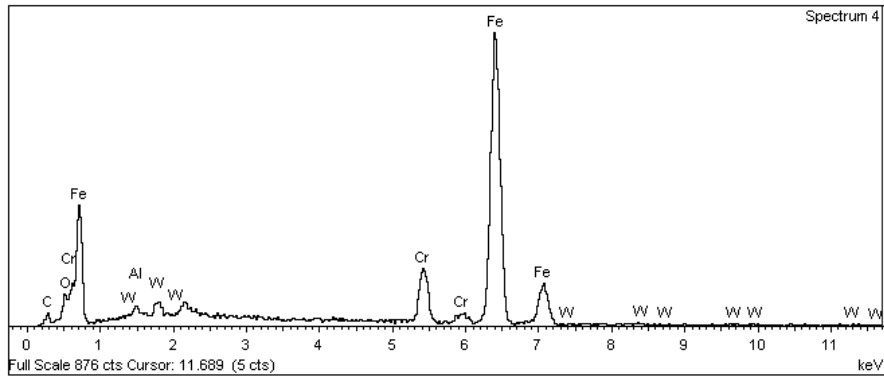


Figura 17. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 650 °C a 50 horas

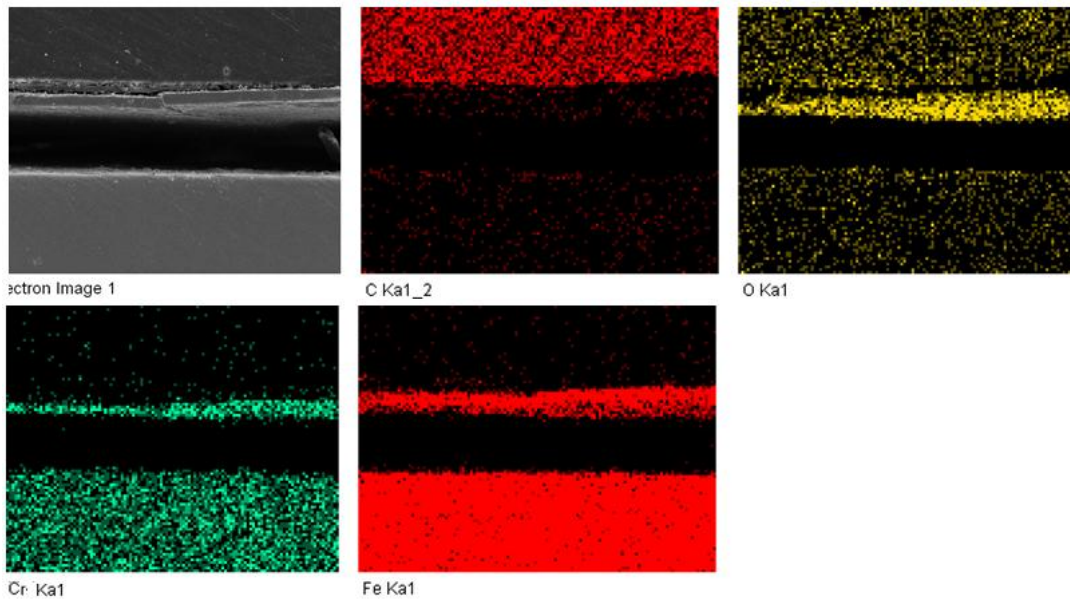


c).



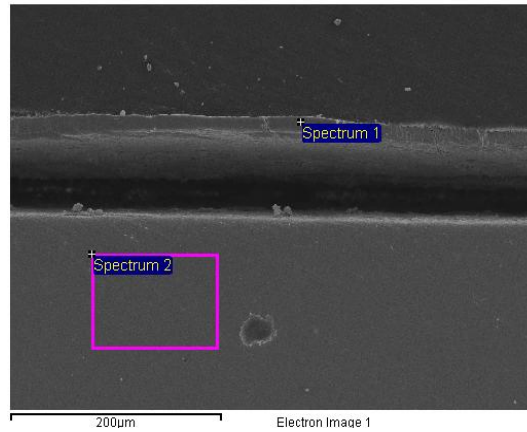
Morfológicamente la probeta ensayada a 700°C durante 168 ciclos, evidencia una capa interna o matriz, constituida principalmente por el hierro y otra capa externa de óxido, que a diferencia del ensayo isotérmico solo presenta óxido de hierro, la capa es menos compacta, presentando defectos tipo poros y grietas, esto corrobora que choques térmicos inducidos por ciclos de calentamientos y enfriamiento debilitan la capa de óxido formada haciéndola menos protectora. Ver fotografía 9 b).

Fotografía 8. Mapa de composición de cada uno de los elementos presentes en las tres capas formadas cíclicamente a una temperatura de 700 °C durante 168 ciclos.

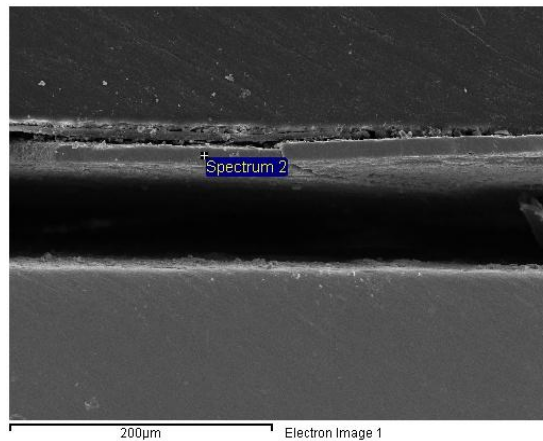


Fotografía 9. Análisis de las capas presentes en el ensayo cíclico a 700°C durante 168 ciclos.

a.)



b.)



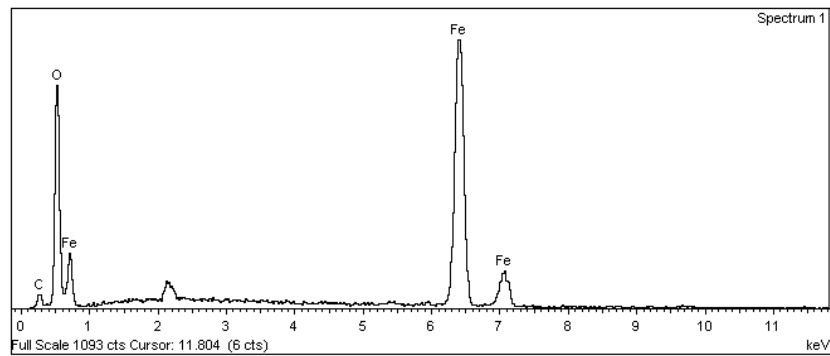
En la figura 19 se muestra la distribución de los elementos presentes en relación a las distancia en  $\mu\text{m}$  de la capa a la matriz metálica, en esta se pueden estimar los espesores de las diferentes capas. Así para 700°C a 168 ciclos la capa externa de óxido presenta un espesor aproximado de 40 $\mu\text{m}$  siendo mucho mayor que para 650°C a 50 horas, el cual posee un espesor aproximado de 10  $\mu\text{m}$ . Confirmando que a temperaturas y tiempos mayores el ambiente generado es más agresivo.

El vacío presente en la distribución, obedece a un desprendimiento que sufrió la capa de óxido de la matriz del acero. Y el exceso de carbono a pocas micras se debe al carbono presente en la composición química de la resina dental empleada para el montaje de las probetas.

El espectro mostrado en la figura 20, revela que la superficie del oxido está constituida en su mayor proporción por Fe, Cr y O, los cuales tienden a formar compuestos de oxido de hierro, oxido de cromo y una combinación de ellos, este tipo de compuesto llamado espinela, es común en estos sistemas debido a su estabilidad termodinámica bajo estas condiciones. En la fotografía 10 se observa la morfología de estos compuestos.

Figura 18. Espectro de cada una de las capas presentes en el sistema a 770 °C a 168 horas

a).



b).

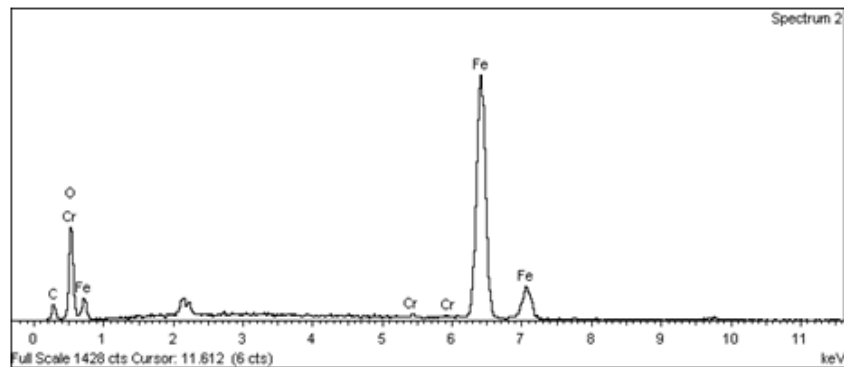
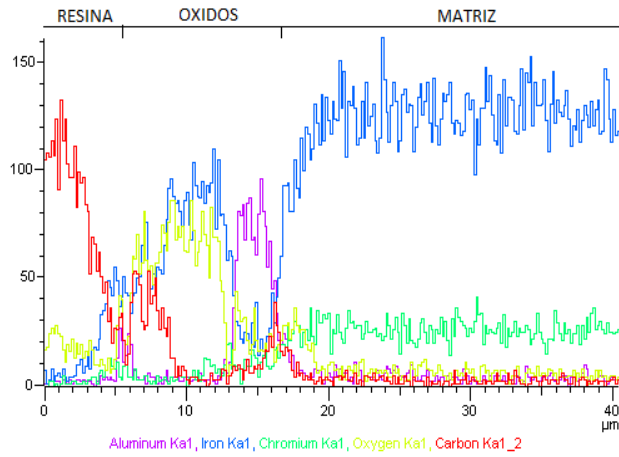
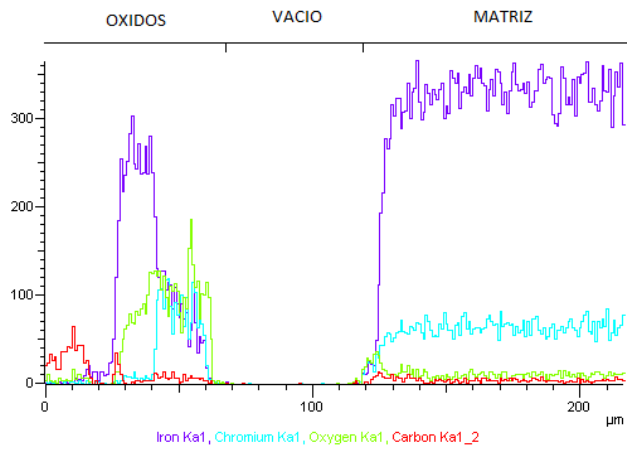


Figura 19. Distribución atómica vs espesor de capa para los ensayos a) Isotérmico 650°C a 50 horas. b) Cíclico 700°C a 168 ciclos.

a).



b.)



Fotografía 10. Análisis superficial SEM para 700°C a 168 ciclos.

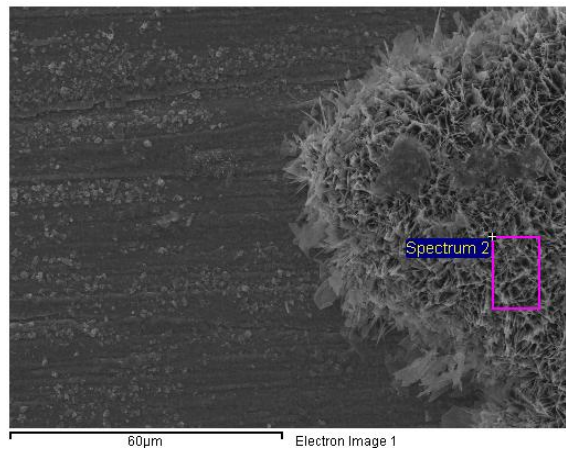
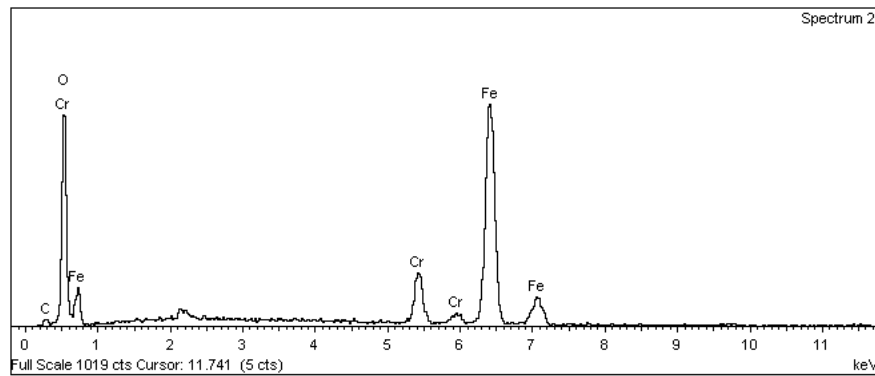


Figura 20. Espectro superficial a 700 °C a 168 ciclos.



Comparación de ganancia de peso para el máximo tiempo de exposición de 168 horas de los aceros ferríticos ASTM A 335 P92, ASTM A-178 A y Fe-9Cr-Mo Modificado.

**Ganancia de peso para el acero ASTM A 335 P92.**

450 °C:	$X = 0.14778 \text{ mg/cm}^2$
500 °C:	$X = 0.15336 \text{ mg/cm}^2$
550 °C:	$X = 0.38668 \text{ mg/cm}^2$
600 °C:	$X = 1.38026 \text{ mg/cm}^2$
650°C:	$X = 1.55105 \text{ mg/cm}^2$
700°C:	$X = 1.61889 \text{ mg/cm}^2$

**Ganancia de peso para el acero ferrítico ASTM A-178 A <sup>[15]</sup>**

400 °C:  $X = 0.10488 \text{ mg/cm}^2$

450 °C:  $X = 0.24900 \text{ mg/cm}^2$

500 °C:  $X = 0.63718 \text{ mg/cm}^2$

550 °C:  $X = 1.67123 \text{ mg/cm}^2$

600 °C:  $X = 2.60691 \text{ mg/cm}^2$

**Ganancia de peso para el acero ferrítico Fe-9Cr-Mo Modificado <sup>[21]</sup>**

550 °C:  $X = 2.37799 \text{ mg/cm}^2$

650°C:  $X = 4.55223 \text{ mg/cm}^2$

700°C:  $X = 6.65152 \text{ mg/cm}^2$

## 5. CONCLUSIONES

Se pudo determinar el comportamiento a la oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92, cuando fue expuesto a temperaturas entre 450 y 700°C en contacto con una atmósfera oxidante.

El comportamiento cinético que se presentó en el acero ASTM A335 P92 para el ensayo de oxidación isotérmica es de tipo parabólico  $X^2=Kt$ , este comportamiento es característico al crecimiento de compuestos protectores formados a partir de los procesos que son controlados por la difusión del estado sólido.

Al comparar las velocidades de oxidación del acero ASTM A335 P92 después de ser expuestos a los ensayos de oxidación isotérmica y cíclica a una misma temperatura y tiempo de exposición, se obtuvo una oxidación más alta para las probetas expuestas a la oxidación cíclica en aire para temperaturas entre 650 y 700°C, debido a los choques térmicos generados en cada uno de los ciclos de calentamiento y enfriamiento.

Teniendo en cuenta la temperatura de trabajo del acero, que es alrededor de los 600°C, el ensayo cíclico presentó más baja velocidad de oxidación comparado con la velocidad de oxidación del ensayo isotérmico. Esto es favorable debido a que los fenómenos cíclicos se acercan más a los procesos ocurridos en la industria

De acuerdo a los resultados experimentales obtenidos, los parámetros controlantes del proceso de oxidación a temperatura alta del acero ASTM A335 P92 son el tiempo de exposición y la temperatura, deduciendo que al incrementar estos dos parámetros, se incrementa el espesor de la capa de óxido, y consecuentemente un aumento en la velocidad de oxidación.

Los óxidos formados sobre las probetas del acero ASTM A 335 P92 ensayadas isotérmicamente a 650°C presentan dos capas de óxidos compuestas por hierro y cromo, la capa interna se caracteriza por que evidencia menor cantidad de cromo que el presente en la capa externa.

En las probetas ensayadas cíclicamente a 700°C la capa de óxido presente se caracteriza por que solo presenta óxidos de hierro en su capa externa. De acuerdo a la estabilidad termodinámica y estudios de Chang el óxido presente es magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

El acero ASTM A 335 P92 presenta un excelente comportamiento bajo condiciones de oxidación a altas temperaturas, en comparación con aceros ferríticos similares como el ASTM A-178 A y aceros al Fe-9Cr-1Mo modificado, ya que estos últimos presentan una mayor ganancia de peso en iguales condiciones de temperaturas y tiempos de exposición. Ver anexo E.

El estudio del comportamiento de este acero es útil para la selección de materiales utilizados para la fabricación de calderas generadoras de energía, teniendo en cuenta la combinación de la buena resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

1. MARTINEZ Villafañe, CHACON Nava, GAONA Tiburcio, ALMERAYA Calderon, GONZALEZ Rodriguez, Oxidación a altas temperaturas, p. 3.
2. Al, George, High temperature Corrosión of engineering alloys: oxidation. Ohio: ASM, 1990. p. 15-43.
3. Primer Encuentro Nacional de Corrosión y Protección. Universidad de Antioquia (CESET grupo de corrosión), Universidad Pontificia Bolivariana (centro de investigación para el desarrollo integral), Corrosión en sistemas en generación de vapor, Medellín 1991 .p 1-6.
4. LIZCANO José Martín, ZABALA Eduardo. Evaluación de integridad y vida residual de calderas industriales. Fase O, Fundamentación. Piedecuesta: ICP-ECOPETROL, 1998.
5. SERNA José Aníbal, MERCHÁN Rafael, AFANADOR Wilson, Aceros ferríticos cromo molibdeno, generalidades y propiedades mecánicas, Piedecuesta: ICP-ECOPETROL, 1999. p. 4-10.
6. CARDONA Granados, Afranio, Selección de aceros, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Ciencias de Materiales, Bucaramanga 1988. p. 3-11. Publicaciones UIS
7. YUREK, Gregory. Mecanismos de difusión controlantes de la oxidación de metales a temperatura alta. Cambridge. Traducción SERNA, A. 1997 p. 46.
8. BRADFORD, Samuel, A, Fundamentals of Corrosion in gases. 9 ed. Ohio, ASM, 1987, p. 13, 61-76.

9. CARBOLITE, Operating & Maintenance instruction, Imperial College of Science and Technology, London, Serial 12/98/2826, 1998.
  
- 10 .SERNA GIL, Aníbal. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas fe-9cr-1mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 c. Bucaramanga, 2003, p. 24, 45, 46.
  
- 11 DENNYS Jones, Principles And Prevention Of CORROSIÓN, Segunda Edición, Prentice-Hall, 1996.p. 410-425
  
12. SERNA GIL, José Aníbal, AFANADOR, Wilson, Laboratorio de corrosión a temperatura alta. PICAT. Piedecuesta: ICP-ECOPETROL. 2000.
  
13. GÓMEZ BARROSO, Carlos .Oxidación-carburación simultanea del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado p91, en ambientes con hidrocarburos a temperatura alta. Bucaramanga, 2002, p. 11-12, Trabajo de grado (M.Sc. Ingeniería Metalúrgica) .Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Área de corrosión
  
14. ASM Hanbook. Properties and selection irons, steels, and high-performance alloys. 1997. Vol. 1
  
15. MACHUCA MARTÍNEZ, Jesús y BARRAZA RESTREPO, Harold. Oxidación isotérmica del acero ferrítico ASTM a-178 a altas temperaturas. Bucaramanga, 2002, p. 22, Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Área de corrosión.
  
16. CÁCERES JIMÉNEZ, Andrea y CAMARGO HERNÁNDEZ, Nelson. Corrosión a temperatura alta de un acero 2.25Cr-1mo en contacto con una

mezcla de  $K_2SO_4$ -NaCl. Bucaramanga, 2004, p. 3-5, Trabajo de grado (Ingeniero Metalúrgico). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Área de corrosión.

17. Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials. Tokio: JIS, 1993. p. 8 (JIS Z 2281).

18. JAPANESE INDUSTRIAL STANDARD. Method of cyclic oxidation testing at elevated temperatures for metallic materials. Tokio : JIS, 1996. p. 8 (JIS Z 2282).

19. Universidad Pontificia Bolivariana (centro de investigación para el desarrollo integral. CORROSIÓN EN SISTEMAS EN GENERACIÓN DE VAPOR MEDELLÍN 1991 .p 1-6.

20. GALVELE José R, CORROSIÓN. Departamento de materiales, comisión Nacional de energía atómica, Buenos aires Argentina, p. 8.

21. CARVAJAL Niño Yesid, Estudio cinético de la oxidación a alta temperatura del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado Bucaramanga, 2002, p. 94-96, Trabajo de grado (Magíster en Ingeniería Metalúrgica). Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingeniería Fisicoquímica. Área de corrosión.

22. CHANG, Y. N. Oxidation behaviours of five low-alloy structural steels at 600°C. En: Corrosion: Vol.50, No. 1(jan 1994); p. 3-10.

## 7. ANEXOS

### ANEXO A. Resultados obtenidos en laboratorio de los ensayos de oxidación isotérmica.

Ensayo isotérmico del acero ASTM A 335 P92 a 450°C.

Ensayo isotérmico 450°C			Ensayo isotérmico 500°C		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,015463	0,015074	1	0,033816	0,033816
	0,014685		10	0,057433	0,057433
10	0,020103	0,020103	20	0,068914	0,062700
20	0,047573	0,047573		0,056485	
50	0,081652	0,076419	50	0,09564	0,10481
	0,071186			0,11398	
168	0,153493	0,153493	168	0,17727	0,18727

.Fuente: El autor.

Ensayo isotérmico del acero ASTM A 335 P92 a 550 y 600°C.

Ensayo isotérmico 550°C			Ensayo isotérmico 600°C		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,0508701	0,050870	1	0,059084	0,059084
10	0,129461	0,145821	10	0,367126	0,371039
	0,1621828			0,374952	
20	0,1371752	0,137175	20	0,3941212	0,394121
50	0,206418	0,188373	50	0,901356	0,850484
	0,1703284			0,799612	
168	0,391741	0,391741	168	1,35	1,35

Fuente: El autor.

Ensayo isotérmico del acero ASTM A 335 P92 a 650 y 700°C.

<b>Ensayo isotérmico 650°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,068159	0,068159
10	0,309757	0,309757
20	0,58567	0,60001
	0,61433	
50	0,9002	0,9002
168	1,51649	1,52000
	1,52351	

<b>Ensayo isotérmico 700°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,091915	0,092473
	0,093031	
10	0,216135	0,216135
20	0,533422	0,533422
50	0,943001	0,943001
168	1,62346	1,6420
	1,660654	

Fuente: El autor.

Ensayo cíclico del acero ASTM A 335 P92 a 450 y 500°C.

<b>Ensayo cíclico 450°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,0134105	0,0134105
10	0,0133794	0,0133794
20	0,0134462	0,0137236
	0,014001	
50	0,0275743	0,0275743
168	0,3389992	0,3435023
	0,3480054	

<b>Ensayo cíclico 500°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,012806	0,013521
	0,014236	
10	0,014923	0,014923
20	0,017061	0,017061
50	0,027593	0,027593
168	0,40805	0,403251
	0,398452	

Fuente: El autor.

Ensayo cíclico del acero ASTM A 335 P92 a 550 y 600°C.

<b>Ensayo cíclico 550°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,013631	0,013631
10	0,013264	0,014846
	0,016061	
20	0,020401	0,020401
50	0,0272021	0,027617
	0,0280319	
168	0,463726	0,463726

<b>Ensayo cíclico 600°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,031005	0,031005
10	0,046026	0,0451123
	0,0441986	
20	0,0603	0,0603
50	0,085216	0,082054
	0,078892	
168	1,05003	1,05003

Fuente: El autor.

Ensayo cíclico del acero ASTM A 335 P92 a 650 y 700°C.

<b>Ensayo cíclico 650°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,228226	0,202993
	0,17776	
10	0,482926	0,482926
20	0,62924	0,62924
50	0,957034	0,955069
	0,953104	
168	1,675645	1,675645

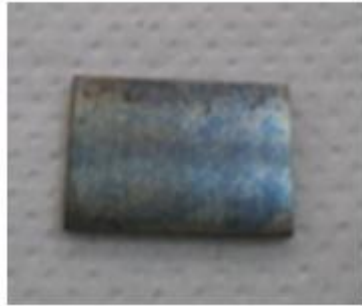
<b>Ensayo cíclico 700°C</b>		
<i>Tiempo (h)</i>	<i>ganancia de peso (mg/cm<sup>2</sup>)</i>	<i>promedio ganancia de peso</i>
1	0,221375	0,221375
10	0,276329	0,276329
20	0,54067	0,531247
	0,521824	
50	1,643504	1,701743
	1,759982	
168	2,091321	2,091321

Fuente: El autor.

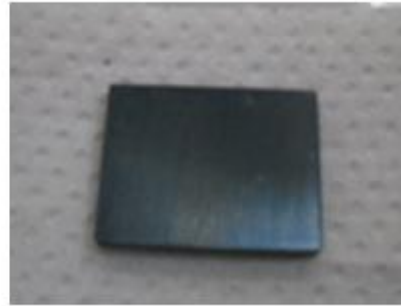
## ANEXO B. Fotografías de las probetas ensayadas.

Fotografías de las probetas ensayadas isotérmicamente entre 450 y 550°C para tiempos de exposición menores a 20 horas.

10 h 500°C



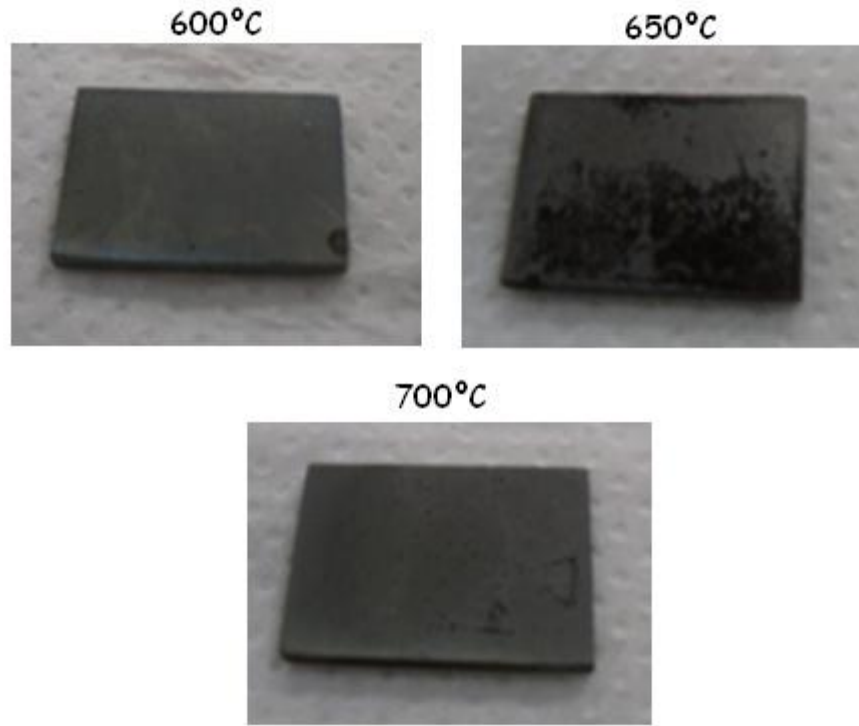
20 h 550°C



20 h 550°C



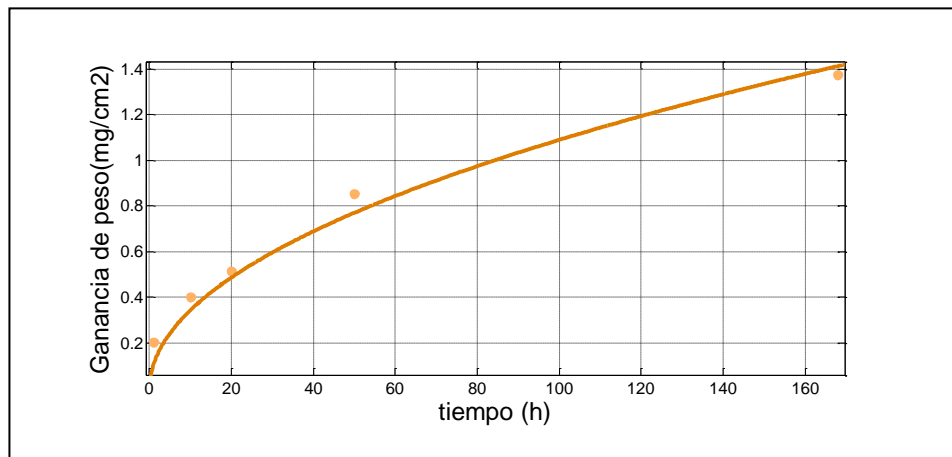
Fotografías de las probetas ensayadas isotérmicamente entre 600 y 700°C para tiempos de exposición de 168 horas.



Fuente: El autor.

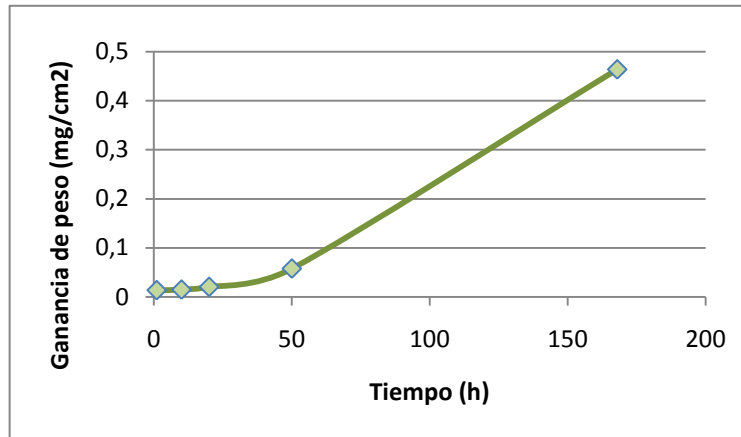
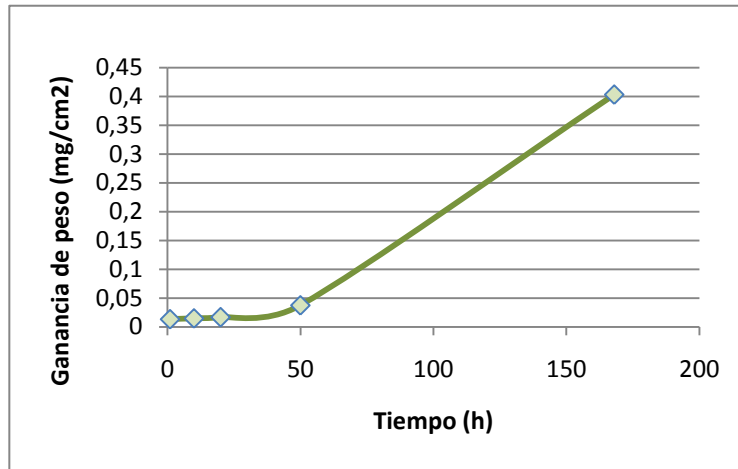
### ANEXO C. Comportamiento presentado por el proceso cíclico.

Tendencia de la velocidad de oxidación a 650°C



Fuente: El autor.

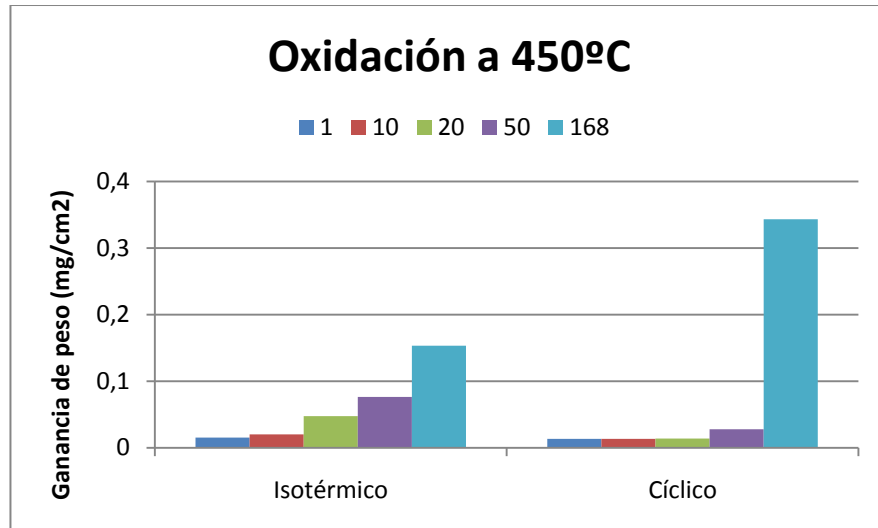
Tendencia de la velocidad de oxidación a 500 y 550°C



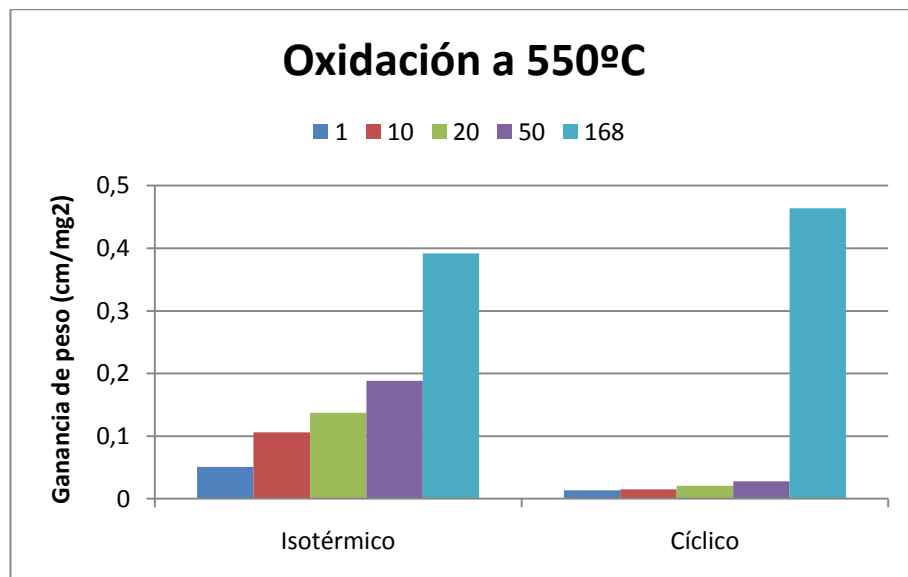
Fuente: El autor.

## ANEXO D. Graficas comparativas de 450, 550 y 600°C

Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 450°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92 a diferentes tiempos de exposición



Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 550°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92 a diferentes tiempos de exposición



Gráfica comparativa entre la oxidación isotérmica y oxidación cíclica a 600°C del acero ferrítico ASTM A 335 P92 a diferentes tiempos de exposición

