

**OXIDACIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS  
TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: AMBIENTE OXIDANTE DERIVADO DE  
LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DE UNA MEZCLA DE GASES DE LA  
REFINERÍA.**

**JAVIER ALEXIS GONZÁLEZ MORENO  
ÁLVARO JOSÉ PINZÓN SARQUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES  
BUCARAMANGA**

**2018**

**OXIDACIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS  
TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: AMBIENTE OXIDANTE DERIVADO DE  
LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DE UNA MEZCLA DE GASES DE LA  
REFINERÍA.**

**JAVIER ALEXIS GONZÁLEZ MORENO  
ÁLVARO JOSÉ PINZÓN SARQUEZ**

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

**Director:**

**DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS**

**Ingeniero metalúrgico M.Sc, Ph.D**

**Codirector:**

**ANÍBAL ALVIZ MESA**

**M.Sc. en Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE LOS MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2018**

## **Agradecimientos.**

A Dios por darme la sabiduría y paciencia en este camino.

A mis padres, Don Javier y la Sra Luz Dary, por todo su esfuerzo para sacarnos adelante,  
por sus consejos y su apoyo. Son un ejemplo.

A mis hermanas, Diana y Mayra, por su colaboración en todo este proceso.

A mi nonita, siempre conté con su tinto para empezar el día.

To my brother, amigo y compañero Alvaro, por todas las veces que le quedé mal y supo  
entenderlo. Solo Dios sabe por las cosas que tuvimos que pasar para estar aquí.

A mi Caballero, que siempre sabe qué decirme para motivarme, mi apoyo incondicional.

A [Nombre del Grupo], todos me ayudaron en algún momento.

**Javier González Moreno**

## **Dedicatoria**

Más que una dedicatoria quiero utilizar este espacio para dar gracias, dar gracias a Dios por permitirme vivir este momento, por brindarme la sabiduría necesaria, por estar conmigo en cada momento.

Dar gracias a mis padres Alvaro Pinzón Torres y Elena Sarquez Coronel, por estar en los momentos más difíciles.

A mi hermana Cata, esa niña que siempre me regaló un momento y una palabra cuando a veces lo necesitaba.

A mi padrino Hyulder Jairo Pinzón, que fue el promotor de este proyecto llamado vida universitaria, al igual que mis tíos Jairo, Carmen y Pancha.

Dar gracias al ing. Anibal por confiar esta investigación, al igual que al doctor Dario Yesid Peña.

Gracias a todas las personas que vivieron estos años conmigo, los cuales me ayudaron a crecer como persona y como profesional.

Por último, agradecerle a mi compañero de proyecto de grado o mejor a mi hermano de otra madre Javier González por estar aquí presentando este trabajo, palabras sobran.

Alvaro José Pinzón Sarquez.

## **AGRADECIMIENTOS**

El presente proyecto expresa sus más sinceros agradecimientos a las siguientes personas e instituciones por su apoyo y contribución en la culminación de este trabajo:

A la Universidad Industrial de Santander por darnos la oportunidad de realizar una carrera profesional.

A Bienestar Universitario, nos prestó la mejor atención siempre.

A los profesores de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por sus conocimientos y formación integral ofrecida a lo largo de la carrera.

A los técnicos de planta de aceros en especial a don Domingo, Sergio, Padrecito, Javier y Mario por su amistad y apoyo incondicional.

Al director Darío Yesid Peña Ballesteros y co-director Anibal Alviz, por depositar su confianza en nuestro trabajo.

Al Grupo de Investigación de Corrosión GIC.

A los laboratorios de Microscopia SEM – EDS y Difracción de Rayos X DRX.

## CONTENIDO

	<b>Pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	18
1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO.....	20
1.1 ACERO FERRÍTICO P91 .....	20
1.2 CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS .....	21
1.3 OXIDACIÓN .....	21
1.4 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN.....	23
1.5 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN .....	23
2. OBJETIVOS.....	25
2.1 GENERAL .....	25
2.2 ESPECÍFICOS .....	25
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1 FASE 1. DETERMINACIÓN Y OBTENCIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO.....	26
3.1.1 Determinación de la atmósfera de estudio.....	27
3.1.2 Determinación de las variables de operación .....	27
3.2 FASE 2. DISEÑO Y MONTAJE EXPERIMENTAL .....	28
3.2.1 Montaje experimental.....	28
3.2.2 Ensayos preliminares.....	29
3.2.3 Preparación de los cupones.....	30
3.3 FASE 3: SIMULACIÓN DE LOS PRODUCTOS TEÓRICOS DE CORROSIÓN.....	30

3.4 FASE 4: ESTUDIO CINÉTICO .....	30
3.5 FASE 5: ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	31
3.5.1 Análisis químicos .....	31
3.5.2 Análisis físicos .....	32
3.6 FASE 6. REPORTE FINAL.....	32
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	32
4.1 DETERMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO .....	33
4.1.1 Mezcla modelo de refinería.....	33
4.1.2 Productos de combustión teóricos .....	34
4.1.3 Composición de la atmósfera oxígeno-vapor de agua.....	34
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN.....	35
4.2.1 Temperatura: .....	35
4.2.2 Tiempo de exposición .....	35
4.2.3 Flujo de gas .....	35
4.2.4 Presión.....	35
4.3 SIMULACIÓN PRODUCTOS TEÓRICOS DE CORROSIÓN (ANÁLISIS TERMODINÁMICO).....	35
4.4 ESTUDIO CINÉTICO .....	37
4.4.1 Ganancia de masa.....	37
4.4.2 Constante cinética de la velocidad de corrosión .....	38
4.4.3 Análisis comparativo (Constante cinética) .....	40
4.5 ANÁLISIS QUÍMICOS .....	41
4.5.1 Análisis metalográfico.....	41
4.5.2 Análisis de SEM-EDS .....	42

4.5.3 Análisis de DRX: .....	45
4.6 ANÁLISIS FÍSICOS .....	45
4.6.1 Análisis de dureza y micro-dureza .....	45
5. CONCLUSIONES .....	48
6. RECOMENDACIONES.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	50
ANEXOS .....	52

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1. Ganancia de masa versus tiempo, representado por las tres leyes cinéticas de la corrosión. ....	24
Figura 2. Desarrollo metodológico general. ....	26
Figura 3. Montaje para los experimentos de oxidación simultánea.....	28
Figura 4. Diagrama de estabilidad de fases entre 450-550°C, para la atmosfera oxigeno- vapor de agua: a) Cr-H <sub>2</sub> O-O and b) Fe- H <sub>2</sub> O-O. ....	36
Figura 5. Gráfico de ganancia de masa versus tiempo de exposición del acero P91 a 450 y 550°C. ....	37
Figura 6. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición con su respectiva linealización. ....	38
Figura 7. a) Metalografía del acero P91 antes de la exposición a la atmósfera O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O. Posterior a la exposición de 100 horas a una temperatura de 450°C a 500X b), y 550°C a 500X c).....	42
Figura 8. Espesor de las capas de óxido formadas en una atmósfera oxidante durante 100 h a a) 450 °C y b) 550°C.....	42
Figura 9. EDS del cupón después de la exposición a la atmósfera oxidante a 450°C. a) Capa externa, b) capa interna. ....	43

Figura 10. Imagen de SEM tomada a un acero P91, después de 100 horas de exposición a una atmosfera CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 650°C.....44

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. Composición en peso del acero P91. ....	20
Tabla 2. Leyes de la cinética de la corrosión. ....	24
Tabla 3. Composiciones de cuatro mezclas modelos de la refinería de Barrancabermeja .....	33
Tabla 4. Composición molar de los gases de combustión. ....	34
Tabla 5. Composición molar de la atmósfera de oxígeno-vapor de agua. ....	34
Tabla 6. Constantes cinéticas para la temperatura de 450°C y 550°C. ....	39
Tabla 7. Constante cinética presentadas por Echeverría. ....	40
Tabla 8. Fases cristalinas sobre la superficie del cupón. ....	45
Tabla 9. Resultados de dureza y micro-dureza del acero P91 a 450°C. ....	46
Tabla 10. Resultados de dureza y micro-dureza del acero P91 a 550°C. ....	46

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
Anexo A. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja. ....	52
Anexo B. Simulación del proceso de combustión en Aspen Hysys [13]. ....	55
Anexo C. Gases de Combustión. ....	55
Anexo D. Calibración de burbujeador [13]. ....	57
Anexo E. Dureza y micro-dureza. ....	57
Anexo F. Pesos y ganancia de masa del acero P91. ....	59
Anexo G. Resultados de SEM-EDS para las capas formadas sobre el acero P91 a 450 °C y 550°C. ....	63

## RESUMEN

**TITULO:** OXIDACIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 A ALTAS TEMPERATURAS. CASO DE ESTUDIO: AMBIENTE OXIDANTE DERIVADO DE LOS PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN DE UNA MEZCLA DE GASES DE LA REFINERÍA\*

**AUTORES:** JAVIER ALEXIS GONZÁLEZ MORENO\*\*  
ÁLVARO JOSÉ PINZÓN SARQUEZ

**PALABRAS CLAVE:** Acero ASTM A335 P91, oxidación continua, corrosión a elevadas temperaturas, simulación, cinética.

Un problema que se presenta constantemente en la industria del petróleo es el deterioro de los hornos causado principalmente por la corrosión a elevadas temperaturas que sucede debido a factores de tiempo, temperatura, gases y productos de combustión ocasionando elevados costos de mantenimiento. La disminución del impacto de este problema va acompañada de una buena selección de materiales, con la cual se busca encontrar un acero que soporte el ambiente de trabajo sin dejar a un lado temas de eficiencia y costos. En la presente investigación se evaluó el comportamiento del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera oxidante, en tiempos de 1, 10, 20, 50 y 100 horas a temperaturas de 450 y 550°C.

Para la obtención de la atmósfera oxidante, se realizó un estudio a la mezcla modelo de la refinería de Barrancabermeja y los productos de combustión teóricos de esta, así como las variables de flujo, presión y ambiente, con el fin de acercar las condiciones experimentales a un caso real.

Se hizo un análisis metalográfico a los cupones antes y después del experimento donde no se evidenciaron cambios significativos en la microestructura del acero, igualmente se realizaron pruebas de dureza y micro-dureza donde se pudo observar el efecto de los elementos aleantes causando la formación de precipitados, la cual se vio reflejado en un aumento de la micro-dureza.

Además, se realizó un estudio cinético por medio de gravimetría discontinua, el cual indicó la formación de óxidos de carácter protector debido al comportamiento parabólico que se observó gráficamente.

Igualmente, se simuló este experimento por medio del programa HSC Chemistry, donde se predijo la formación de hematita, magnetita y espinela de Fe-Cr. Por último, se utilizaron las técnicas de caracterización de SEM-EDS y DRX, con las cuales se pudo verificar la formación de capas de un óxido protector adyacente a la superficie del acero, así como se confirmó las fases cristalinas que se habían obtenido por la simulación.

---

\* Proyecto de grado (Modalidad: Investigación)

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.  
Director: PhD. DARIO PEÑA. Codirector: M.Sc. Aníbal Alviz Mesa

## ABSTRACT

**TITLE:** CONTINUOUS OXIDATION OF STEEL ASTM A335 P91 TO HIGH TEMPERATURES. CASE STUDY: OXIDANT ENVIRONMENT DERIVED FROM THE COMBUSTION PRODUCTS OF A REFINERY GAS MIXTURE\*

**AUTHORS:** JAVIER ALEXIS GONZÁLEZ MORENO\*\*  
ALVARO JOSÉ PINZÓN SARQUEZ

**KEY WORDS:** Steel ASTM A335 P91, continuous oxidation, corrosion at high temperatures, simulation, kinetics.

A problem that is constantly present in the oil industry is the deterioration of the kilns caused mainly by the corrosion at high temperatures, that happens due to factors of time, temperature, gases and products of combustion causing high maintenance costs. The reduction of the impact of this problem is accompanied by a good selection of materials, which seeks to find a steel that supports the work environment without leaving aside issues of efficiency and costs. In the present investigation, the behavior of ASTM A335 P91 steel was evaluated in an oxidizing atmosphere, at times of 1, 10, 20, 50 and 100 hours at temperatures of 450 and 550° C.

To obtain the oxidizing atmosphere, a study was carried out on the model mixture of the Barrancabermeja refinery and its theoretical combustion products, as well as the variables of flow, pressure and environment, in order to bring the experimental conditions closer to a real case.

A metallographic analysis was carried out on the coupons before and after the experiment where no significant changes were observed in the microstructure of the steel. Hardness and micro-hardness tests were also carried out, where the effect of the alloying elements could be observed causing the formation of precipitates, which was reflected in an increase in micro-hardness.

In addition, a kinetic study was carried out using discontinuous gravimetry, which indicated the formation of protective oxides due to the parabolic behavior observed graphically.

Likewise, this experiment was simulated through the HSC Chemistry program, where the formation of Fe-Cr hematite, magnetite and spinel was predicted. Finally, SEM-EDS and XRD characterization techniques were used, with which it was possible to verify the formation of layers of a protective oxide adjacent to the surface of the steel, as well as confirming the crystalline phases that had been obtained by the simulation.

---

\* Degree project (Modality: Research)

\*\* Faculty of Physicochemical Engineering. School of Metallurgical Engineering and material science.  
Director: PhD. DARIO PEÑA. Codirector: M.Sc. Anibal Alviz Mesa

## INTRODUCCIÓN

En la industria petrolífera se alcanzan elevadas temperaturas de trabajo debido al incremento de la eficiencia energética en los procesos, un ejemplo de esto ocurre con la mezcla de gases combustible de los hornos de refinería, los cuales son el producto de la mezcla entre gas natural y gases gastados de otros procesos. Estos gases gastados, provienen de las unidades de cracking catalítico, de desulfidación, de reformado catalítico, que se reutilizan con el objetivo de reducir el consumo energético.

En la atmósfera de un horno de refinería se encuentran diferentes efectos corrosivos, los cuales son producidos por la combustión de mezclas de gases de refinería; entre estos efectos se encuentra la oxidación, nitruración, carburización y sulfidación, mencionando los más representativos<sup>1</sup>. Frente a esta situación, los hornos de la refinería utilizan aleaciones que puedan soportar estas condiciones. La familia de los aceros ferríticos en especial el acero ASTM A335 P91 es de los más utilizados en estos equipos, el cual ha demostrado aceptables propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y fluencia a altas temperaturas<sup>2-3</sup>.

Sin embargo, se encontró que los gases de combustión en las plantas que queman combustibles fósiles empleando un alto contenido de oxígeno generan velocidades de corrosión sobre los aceros con varias órdenes de magnitud, superiores en comparación con las producidas por una atmósfera de aire<sup>4</sup>, siendo una importante razón para que estos aceros tengan tasas de oxidación tan altas en gases de combustión, junto a la presencia de vapor de agua.

---

<sup>1</sup> LAI, George Y. Challenges in materials applications for high-temperature service. 2007

<sup>2</sup> SERNA GIL, Andrea. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Universidad Industrial de Santander. 2003. Pp 5-7.

<sup>3</sup> HURTADO NOREÑA, Carolina y BRUZZONI, Pablo. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%cr-1%mo steel. Vol. 527. Materials science and engineering A. 2010.

<sup>4</sup> PEÑA D. Y., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., AND SERNA A. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes\*. Universidad Industrial de Santander. 2012. Pp 97.

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

## 1. ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

### 1.1 ACERO FERRÍTICO P91

El desarrollo de los aceros ferríticos para su aplicación a altas temperaturas, se debe a sus buenas propiedades mecánicas y bajo costo. Lo anterior, se le atribuye al contenido de elementos aleantes, tales como: Molibdeno, Vanadio, Niobio, Tungsteno y Titanio. Dichos elementos, contribuyen con la estabilización de carburos y nitruros, optimizando el desempeño de esta familia de aceros, dentro de la cual hace parte la aleación Fe-9Cr-1Mo (P91)<sup>4</sup>. A continuación, se presenta la composición del acero P91<sup>5</sup>:

**Tabla 1.** Composición en peso del acero P91.

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

Los aceros ferríticos/martensíticos 9-12% Cr presentan ventajas como su bajo precio, su bajo coeficiente de expansión térmica y su alta resistencia a la corrosión a altas temperaturas<sup>6</sup>; cada elemento aleante proporciona diferentes cualidades al acero, a continuación, se presenta el efecto que trae consigo los elementos representativos<sup>2</sup>:

<sup>4</sup> PEÑA D. Y., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., AND SERNA A. Op. Cit., Pp 98-99.

<sup>5</sup> SCHÜTZE M., SCHORR M., RENUSCH D. P., DONCHEV A., VOSSEN J. P. T. "The Role of Alloy Composition, Environment and Stresses for the Oxidation Resistance of Modern 9% Cr Steels for Fossil Power Stations," vol. 7, no. 1, Materials research. 2004. pp.111–113.

<sup>6</sup> QUANQIANG, Shi; JIAN, Liu; WEI, Wang; WEI, Yan; YIYIN, Shan; KE, Yang. High Temperature Oxidation Behavior of SIMP Steel. Cross Mark. 2015

<sup>2</sup> SERNA GIL, Andrea. Op. Ci,t. Pp 8

**-Manganeso:** Mejoran las condiciones de termofluencia, pero disminuyen la resistencia última a la tensión durante largos periodos de exposición debido a la tendencia a retener austenita, lo cual exige el control de sus contenidos máximos.

**-Fósforo:** En pequeñas cantidades, aumenta ligeramente la resistencia y la dureza.

**-Azufre:** Bajos contenidos de azufre facilitan la conformación en caliente.

**-Silicio:** Altos contenidos de silicio a 1.5% disminuyen la tenacidad en caliente.

**-Cromo:** Aumenta la resistencia a la corrosión y a la oxidación. También aumenta la templabilidad y la resistencia a altas temperaturas.

**-Molibdeno:** Ayuda al endurecimiento de la solución sólida y a la estabilización de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  y del tipo  $M_6C$ .

## 1.2 CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Los metales y aleaciones, expuestos a temperaturas mayores a 500 °C, reaccionan con la atmósfera que los rodea, la cual, dependiendo de su composición química, puede presentar diferentes efectos corrosivos. En el caso de una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería; que consiste en gases como  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2S$  y  $H_2O$ , se pueden presentar efectos corrosivos como la oxidación, carburación, nitridación, sulfidación, efecto de vapor de agua, entre otros<sup>2</sup>.

## 1.3 OXIDACIÓN

El fenómeno de oxidación es considerado como la reacción más importante a alta temperatura. Los metales y aleaciones se oxidan cuando reaccionan con ambientes

---

<sup>2</sup> SERNA GIL, Andrea. Op. cit., Pp 8-9.

con presencia de oxígeno; este proceso se ve favorecido a elevadas temperaturas, debido al incremento de los procesos difusionales<sup>1</sup>.

El término “oxidación” se refiere, genéricamente, a la reacción química que ocasiona la aparición de componentes como óxidos, sulfuros, nitruros, entre otros, dependiendo del ambiente que lo rodee<sup>7</sup>.

La oxidación a altas temperaturas de un acero P91 es un fenómeno estudiado por varios autores como Grabke, Serna Gil, Rouillard, los cuales han reportado que éste acero está propenso a la formación de una capa de óxido de cromo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , la cual funcionaría como mecanismo protector en caso de ser compacta y adherente<sup>8</sup>. Estas características se adquieren en temperaturas de trabajo entre 540 °C y 1100 °C<sup>1</sup>.

Estudios han dado como resultado que la capa de óxido que se produce tiene una acción protectora sobre el acero, recalcando que dicho óxido está formado por dos capas de óxidos formadas de Hierro y de Cromo. La capa interna se caracteriza porque está compuesta mayormente por óxidos de cromo, mientras que la externa por óxidos de hierro<sup>10</sup>. El efecto que trae consigo el vapor de agua, es perjudicial para la capa formada, puesto que produce óxidos volátiles los cuales a su vez producen vacíos y grietas que facilitan otras formas de corrosión.

---

<sup>1</sup> LAI, George Y. Challenges in materials applications for high-temperature service. 2007.

<sup>7</sup> 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). Universidad Complutense de Madrid. 2007. Pp 287-290.

<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A.Y PAEZ, E. J. Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017. Pp 23-24.

<sup>10</sup> NEMOJON, D., TOVAR, A. Y MERIÑO, L. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizados en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015. Pp 27.

## 1.4 TERMODINÁMICA DE LA CORROSIÓN

Con base a un estudio termodinámico es posible determinar si una reacción química va a suceder o no; para esta investigación se aplicó para predecir la formación de fases sólidas en la superficie de los metales y aleaciones.

Cada uno de los procesos está regido por reacciones, las cuales a su vez son caracterizadas termodinámicamente por el cambio de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), que debe ser negativo para que la reacción proceda espontáneamente.

La formación de fases sólidas sobre una superficie metálica depende del potencial de formación, que en los gases es la presión parcial. Con base a estos datos se construyen los diagramas de *Ellingham*, que muestran la estabilidad termodinámica de posibles productos corrosivos al exponerse un acero a un ambiente<sup>11</sup>.

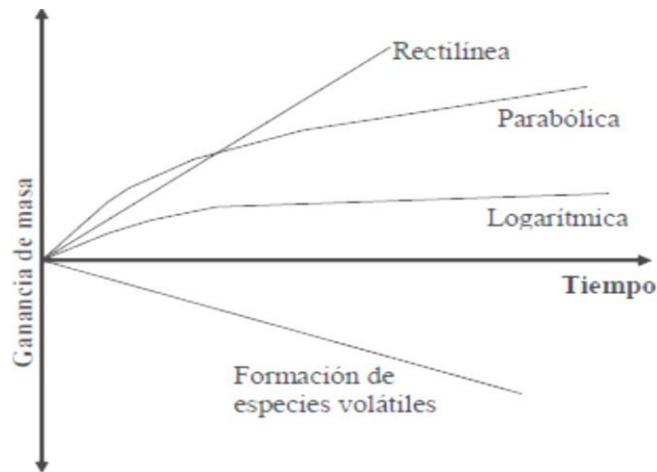
## 1.5 CINÉTICA DE LA CORROSIÓN

La cinética de corrosión que es común en los metales y aleaciones está descrita por tres leyes: parabólica, lineal y logarítmica. El oxígeno que reacciona para formar el óxido en la superficie del metal es medido por la ganancia de masa, la cual es proporcional al espesor del óxido en cualquier tiempo<sup>11</sup>. Por medio de este estudio es posible determinar la resistencia y la vida útil que tiene cada metal al exponerse en ambientes corrosivos.

---

<sup>11</sup> DENNYS, J. Principles And Prevention of corrosion. 1996.

**Figura 1.** Ganancia de masa versus tiempo, representado por las tres leyes cinéticas de la corrosión.



La anterior figura da a conocer el gráfico de las tres leyes de la cinética de la corrosión. Las cuales se representan matemáticamente en la tabla 2.

**Tabla 2.** Leyes de la cinética de la corrosión.

<b>Parabólico</b>	<b>Lineal</b>	<b>Logarítmica</b>
$x^2 = k_p * t$	$x = k * t$	$x = k_l * \log(at + 1)$

Donde  $K$ ,  $K_p$  y  $K_l$  representan las constantes cinéticas,  $t$  el tiempo transcurrido y  $X$  la ganancia o pérdida de masa por unidad de área. La ecuación lineal describe el comportamiento donde las capas de óxidos formadas no son de naturaleza protectora. La ecuación logarítmica es empleada a temperaturas realmente bajas y capas de óxido pequeñas menores 100 nm. La ecuación parabólica asume una capa de óxido compacta y adherente de carácter protector donde la migración de iones a través del filme del óxido es controlada<sup>11</sup>.

<sup>11</sup> DENNYS, J. Principles And Prevention of corrosion. 1996.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 GENERAL**

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

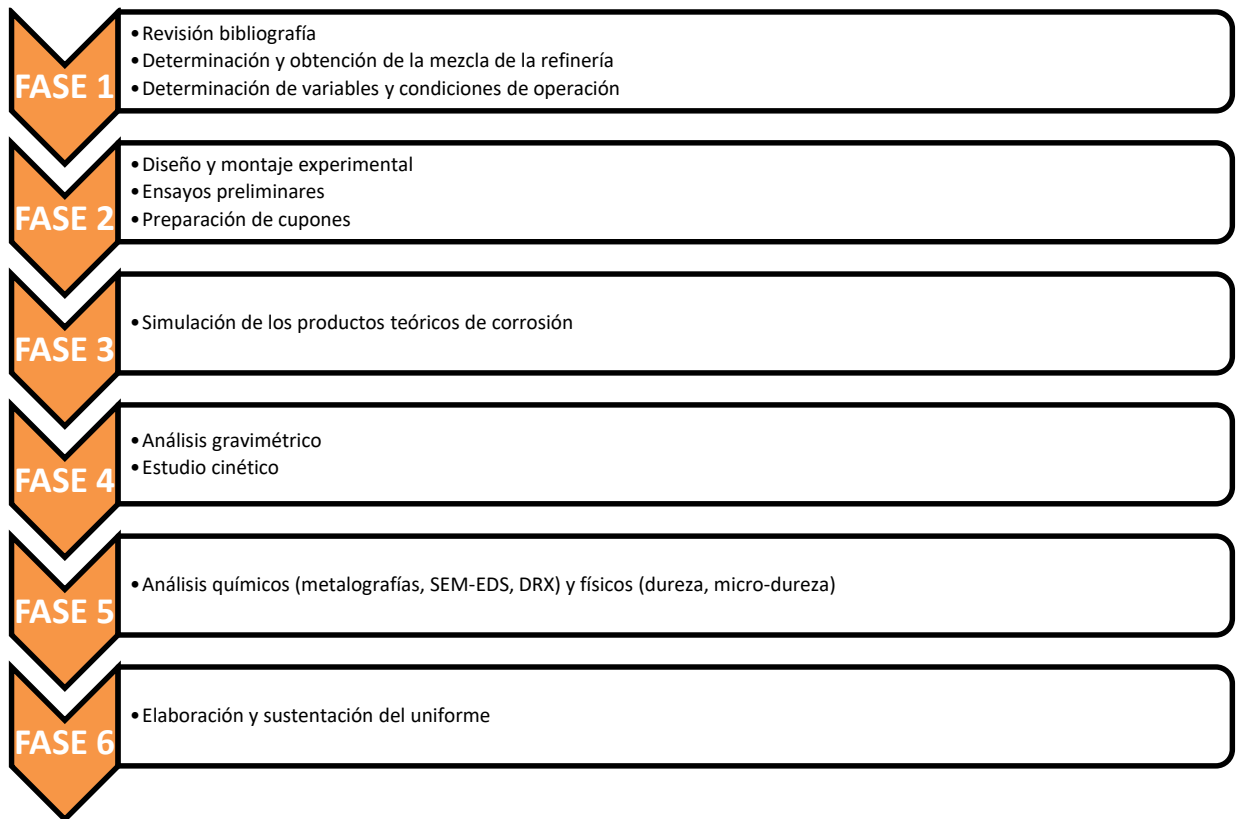
### **2.2 ESPECÍFICOS**

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

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Mediante este ítem se da a conocer la metodología que se utilizó para realizar la investigación, la cual se encuentra descrita en seis fases con sus respectivas actividades.

**Figura 2.** Desarrollo metodológico general.



#### 3.1 FASE 1. DETERMINACIÓN Y OBTENCIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO.

Para la realización de esta fase se utilizaron diferentes fuentes bibliográficas que estudian el fenómeno de la corrosión continua a temperaturas elevadas, teniendo

en cuenta como información relacionada el acero seleccionado y las condiciones de trabajo de un horno de refinería.

**3.1.1 Determinación de la atmósfera de estudio:** En la presente actividad se utilizó el estudio presentado por Cala a las corrientes de gases de la refinería de Barrancabermeja<sup>9</sup>, para determinar la composición química de la mezcla modelo de refinería. Mediante el software Aspen HYSYS 8.0 se obtuvieron los productos teóricos de combustión para un exceso de aire de 10%. La composición molar de la atmósfera de estudio es: 9.47% O<sub>2</sub>- 90.53% H<sub>2</sub>O.

**3.1.2 Determinación de las variables de operación:** Para la investigación se tuvo en cuenta las siguientes variables: Temperatura y tiempo de exposición. Los experimentos se hicieron con un flujo másico fijo supuesto y a presión atmosférica como ocurre en condiciones reales<sup>9</sup>.

Las temperaturas se establecieron en base al trabajo de grado de Diego Nemojon<sup>10</sup> y los tiempos se fijaron con el objetivo de comparar trabajos como el de Echeverría<sup>8</sup>. Por esto se seleccionaron dos temperaturas 450-550°C y 5 tiempos de exposición 1-10-20-50-100 horas.

Respecto al flujo másico, se supuso un flujo de la mezcla de los gases de combustión teóricos de 333.4 mg/min; con dicho valor, las fracciones molares de la atmósfera de estudio y las propiedades físicas de los gases a 298.15 K se calcularon el flujo volumétrico del O<sub>2</sub> (5.01 cm<sup>3</sup>/min) y el flujo másico del vapor de agua (35.83 mg/min) en el humidificador (ANEXO C).

---

<sup>9</sup> CALA, Oscar Mauricio; KAFAROV, Viatcheslav y SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. Universidad de Medellín. Revistas ingenieras. 2013. Pp. 101-103.

<sup>10</sup> NEMOJON, D., TOVAR, A. Y MERIÑO, L. Op. Cit.

<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A. Y PAEZ, E. J. Op. cit.

## 3.2 FASE 2. DISEÑO Y MONTAJE EXPERIMENTAL

Se utilizó un diseño factorial estándar, resultado del producto de 2 temperaturas y 5 tiempos, para un total de 10 experimentos, que se realizaron bajo la norma JIS 2281-1993<sup>12</sup>.

**3.2.1 Montaje experimental:** En la figura 3 se presenta el montaje de los experimentos, el cual consistía en una entrada de oxígeno y de argón, este último solo se utilizaba entre corridas con el fin de dejar inerte el ambiente dentro de los hornos. Cada bala era regulada con su respectiva válvula de paso.

**Figura 3.** Montaje para los experimentos de oxidación simultánea.



Dónde: 1) Bala de gas de Ar, 2) Bala de gas de O<sub>2</sub>, 3) Válvula de paso de flujo, 4) Regulador de presión, 5) Flujómetro digital, 6) Válvula de aguja, 7) Caja de control de temperatura, 8) Burbujeador, 9) Manómetro, 10) Horno tubular, 11) Reactor con cupones y porta-cuponera. 12) Cordón de calentamiento, 13) Control de temperatura del horno y 14) Válvula de alivio.

Las líneas del sistema transportaban el gas hasta el regulador de presión y el flujómetro digital, el cual estaba adecuado a las condiciones de operación

<sup>12</sup> JIS. "jis z 2281:Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials", Tokio, 1993, p. 8.

establecidas anteriormente. Luego la corriente de gas ingresaba al burbujeador en donde se humidificaba consecuencia del vapor de agua generado por la temperatura. El burbujeador fue calibrado para obtener las condiciones requeridas, este proceso se explicará más adelante.

Luego el gas se transportaba hasta los hornos en líneas cubiertas por cordones de calentamiento para prevenir la condensación del vapor de agua. Al llegar a los hornos, el gas entraba en contacto con los cupones de acero P91 que se encontraban en una porta-cuponera. Al final la corriente de gases era liberada hacia los alrededores por medio de la válvula de alivio.

**3.2.2 Ensayos preliminares:** Para la calibración de la temperatura de los hornos, fue necesaria la toma de esta por medio de una termocupla, puesto que el horno el cual trabajaba a mayor temperatura conducía energía al segundo horno, ocasionando en el interior de este un aumento temperatura; al final las temperaturas que se programaron en los hornos fueron de 550 y 301°C, las cuales permitieron trabajar los experimentos en las condiciones deseadas.

En la calibración del burbujeador se halló la temperatura, la cual garantizaba el flujo másico de H<sub>2</sub>O necesario para el experimento (2.15 g/h)<sup>8</sup> (ANEXO C). Para esto se hizo pasar un flujo de O<sub>2</sub>, con un flujo volumétrico calculado (ANEXO C), paralelo a la salida de este se colocó un recipiente con sílica gel. Este recipiente se pesó antes y una hora después de iniciada la calibración, con el fin de encontrar la cantidad de H<sub>2</sub>O atrapada por la sílica en cada temperatura (ANEXO D).

---

<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A.Y PAEZ, E. J. Op. Cit., 39.

**3.2.3 Preparación de los cupones:** Se utilizaron 20 cupones de acero P91, obtenidos por medio de la técnica de hilo con las siguientes especificaciones: 15 mm de alto x 10 mm de largo x 2mm de ancho y un orificio a 1 mm de la altura máxima de 1mm de diámetro. La preparación de la superficie de cada cupón se realizó de acuerdo con la norma ASTM G1-03<sup>13</sup>.

### **3.3 FASE 3: SIMULACIÓN DE LOS PRODUCTOS TEÓRICOS DE CORROSIÓN**

Por medio de este software termodinámico, fue posible determinar los potenciales productos de corrosión teóricos, basándose en la composición del acero P91, el ambiente de estudio y las temperaturas de trabajo a la cual era sometido el material. Se utilizó la relación molar gas/acero de 1000/1, tal y como es recomendado por algunos autores, como John<sup>16</sup>. Esta simulación fue objeto de comparación con los resultados obtenidos en posteriores actividades (SEM-DRX). Acá se obtuvieron dos resultados, el diagrama de estabilidad de fases el cual representa los óxidos que se pueden formar en la superficie del acero, y los productos de corrosión teóricos.

### **3.4 FASE 4: ESTUDIO CINÉTICO**

Obtenida las dimensiones de los cupones al igual que la masa antes y después de cada experimento y por último el área expuesta de los mismos, se obtiene la ganancia de masa de los mismos. Con estos datos se hizo la gráfica de ganancia de masa en función del tiempo, la cual se linealizó con el objetivo de calcular la constante cinética. Los datos de ganancia de masa se muestran en el ANEXO F.

Los pesos registrados se obtuvieron de tres datos arrojados al pesar cada cupón en la balanza gravimétrica.

---

<sup>13</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens". 2012.

<sup>16</sup> R. JOHN, "Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys," *Shreir's Corros.*, pp. 240–271, 2010.

### 3.5 FASE 5: ANÁLISIS DE RESULTADOS

En esta fase, realizó una recopilación y análisis de los resultados obtenidos a lo largo del desarrollo de los experimentos.

#### 3.5.1 Análisis químicos

**Análisis Metalográfico:** Se realizó un análisis metalográfico antes y después de la exposición del cupón al ambiente oxidante, para esto se adecuó el acero con la norma ASTM E3-11<sup>14</sup> por medio de un lijado en todas las caras hasta tener una superficie espejo, posteriormente se realizó el ataque químico con reactivo de Vilella de acuerdo a la norma ASTM E-407<sup>15</sup>. Finalmente se tomaron metalografías a diferentes aumentos con el microscopio óptico Olympus gx-7.

**Análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS):** Se procedió a realizar el montaje de las muestras en Baquelita, donde se preparó la superficie hasta obtener el área del acero similar a la de un espejo, esto se logró por medio del uso de lijas, pulido manual y paños de agua. Posteriormente se llevó cada muestra al microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM), que caracterizó la morfología y composición elemental de las capas de óxidos presentes en la parte superficial del acero P91.

**Análisis por difracción de rayos X (DRX):** Se realizó un análisis cualitativo de las fases cristalinas en las capas de óxido de incidencia rasante ( $10-70,0.2^\circ 2\theta$ ) mediante esta técnica, para esto se montó los cupones trabajados en porta-muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio y se analizaron mediante un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE.

---

<sup>14</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E3-11: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens". vol. 1, no. Reapproved 2015, pp. 1-12, 2011.

<sup>15</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys". pp. 1-22, 2015.

### **3.5.2 Análisis físicos:**

**Análisis de dureza y micro-dureza:** Estas actividades se realizaron antes y después de la experimentación, con el fin de analizar el efecto de la temperatura y ambiente oxidante sobre la dureza y micro-dureza en el acero P91. La prueba de dureza se efectuó en el durómetro Rockwell-A (HRA), aplicando una carga de 60 kgf, por otro lado, la prueba de micro-dureza se hizo en el durómetro Vickers (HV) aplicando una carga de 50 gf.

### **3.6 FASE 6. REPORTE FINAL**

En esta última fase, se plasmó los análisis hechos en cada actividad y posteriormente se concluyó en base a los objetivos que fueron planteados.

## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados se presentan de acuerdo con la metodología que se propuso.

#### 4.1 DETERMINACIÓN DE LA ATMÓSFERA DE ESTUDIO

Para la determinación de la atmósfera de estudio se tuvo en cuenta el trabajo realizado por Cala sobre las redes de combustibles de la refinería de Barrancabermeja<sup>9</sup>.

**4.1.1 Mezcla modelo de refinería:** La composición química de la mezcla modelo a utilizar se muestra en la tabla 3.

**Tabla 3.** Composiciones de cuatro mezclas modelos de la refinería de Barrancabermeja<sup>9</sup>.

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

De las cuatro mezclas presentes, la única que presentaba un poder calorífico similar al del gas natural usado en la refinería de Barrancabermeja era la C1, por este motivo seleccionó esta mezcla, considerando aspectos de eficiencia e

<sup>9</sup> CALA, Oscar Mauricio; KAFAROV, Viatcheslav y SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline. Op. Cit., 106.

intercambiabilidad, que es lo que se busca actualmente en los hornos de combustión de las industrias petroquímicas.

**4.1.2 Productos de combustión teóricos:** Para la obtención de los productos de combustión teóricos, se tomó la mezcla C1 del trabajo de Cala, además el reporte publicado en el trabajo de Echeverría, los cuales realizaron la simulación de un convertidor de combustión adiabático para 10% de aire en exceso, por medio del software Aspen HYSYS 8.6 (ANEXO C). En la tabla 4 se presenta la composición molar de los gases de combustión.

**Tabla 4.** Composición molar de los gases de combustión.

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

**4.1.3 Composición de la atmósfera oxígeno-vapor de agua:** Se determinó la composición molar de la atmósfera O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O en base a las proporciones de los compuestos en la mezcla de los gases de combustión de la tabla 4, para esto se hizo un cálculo (ANEXO C) donde se conservó la relación molar de los compuestos de la mezcla original de gases de teóricos de combustión.

**Tabla 5.** Composición molar de la atmósfera de oxígeno-vapor de agua.

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

## **4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN**

Para los experimentos se determinaron las condiciones de flujo y presión más cercanas a las condiciones reales, mientras que las variables que se tuvieron presentes fueron de temperatura y tiempo de exposición.

**4.2.1 Temperatura:** Las temperaturas a estudiar, fue una variable escogida por los autores, por otro lado, estas temperaturas de trabajo se reportan en las cromatografías del horno de Barrancabermeja (ANEXO A), lo cual verificó el comportamiento del acero bajo estas condiciones.

**4.2.2 Tiempo de exposición:** Se escogieron cinco tiempos en el rango de 1 a 100 horas los cuales fueron: 1-10-20-50-100, con el fin de observar la ganancia de masa del acero por medio de gravimetría discontinua, además de la comparación con otros trabajos publicados relacionados con este tema.

**4.2.3 Flujo de gas:** Para la obtención del flujo de gas, se hizo la suposición de un flujo másico de 0.02 kg/h de la mezcla total de gases de combustión teóricos, con base a las propiedades físicas y la composición molar de cada compuesto, se obtuvo un flujo volumétrico de 5.01 cm<sup>3</sup>/min para el O<sub>2</sub> y un flujo másico de 35.83 mg/min para el vapor de agua (ANEXO C), lo que fue necesario dado el mejor control y la calibración de este último, tal y como fue explicado previamente.

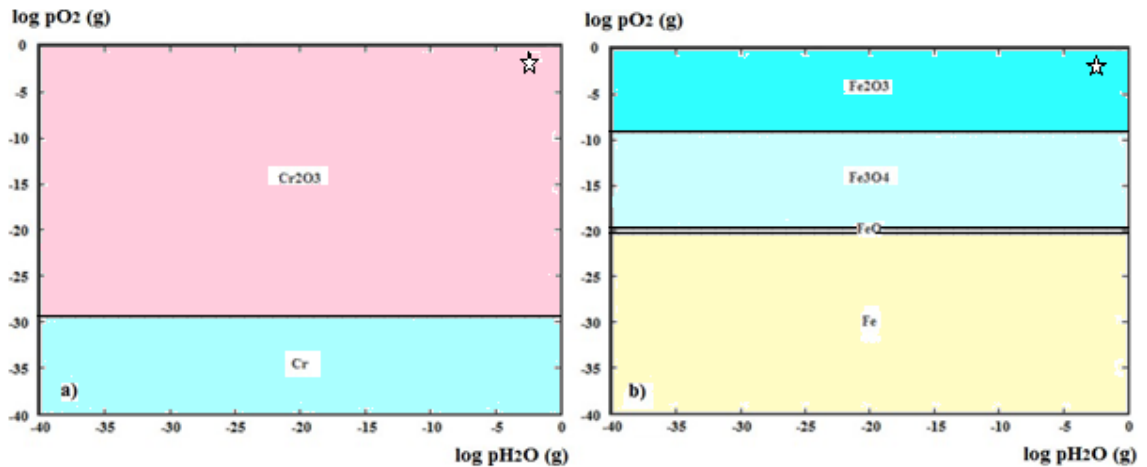
**4.2.4 Presión:** Los experimentos fueron realizados a presión atmosférica tal y como se presentan en condiciones reales.

## **4.3 SIMULACIÓN PRODUCTOS TEÓRICOS DE CORROSIÓN (ANÁLISIS TERMODINÁMICO)**

Se utilizó el software termodinámico HSC Chemistry, para establecer los potenciales productos teóricos de corrosión para el acero P91, en el rango de temperatura propuesto para esta investigación (450-550°C), para 1atm de presión en un ambiente de oxígeno-vapor de agua. También fue necesario saber la composición química del acero para la simulación, la cual está presentada en la tabla 1.

En la figura 4, se muestran los diagramas de fases resultantes de la simulación, el cual sólo se presencia la formación de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (esto es debido a que no se tiene en cuenta los datos de la composición molar del acero) sobre la superficie del cupón.

**Figura 4.** Diagrama de estabilidad de fases entre 450-550°C, para la atmosfera oxígeno-vapor de agua: a) Cr-H<sub>2</sub>O-O and b) Fe- H<sub>2</sub>O-O.

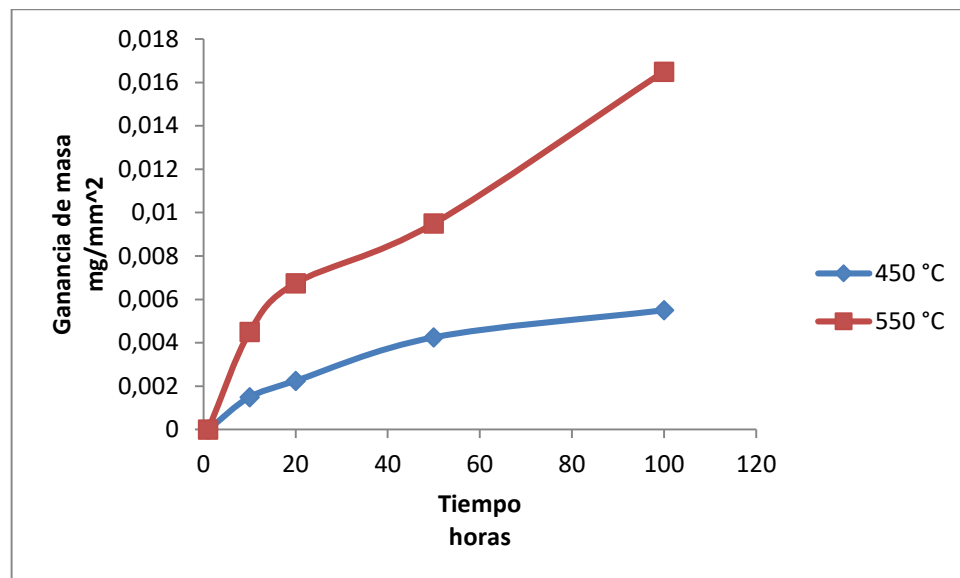


Igualmente, se consideró la composición del acero para determinar los productos de corrosión teóricos más probables en el ambiente de estudio seleccionado. Con este parámetro dentro de la simulación entro los productos de corrosión que se encontraron, fueron los siguientes: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), wplustita ( $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ), óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ),  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{FeOOH}$  y espinelas de Cr y Mn ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_2\text{MnO}_4$ ).

## 4.4 ESTUDIO CINÉTICO

**4.4.1 Ganancia de masa:** Para evaluar la tasa de velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P91 cuando se expone a una atmósfera de  $O_2/H_2O$ , se realizó el gráfico de ganancia de masa por unidad de área ( $mg/mm^2$ ), en función de los tiempos de exposición (horas), el cual se plasma en la figura 5. Los datos obtenidos de la realizada gravimetría están presentados en el ANEXO F.

**Figura 5.** Gráfico de ganancia de masa versus tiempo de exposición del acero P91 a 450 y 550°C.



El comportamiento cinético que se observó en las temperaturas de exposición tiende a la ley de crecimiento parabólico, deducido debido a las gráficas similares reportados en los trabajos de Peña<sup>4</sup>, Echeverría<sup>8</sup> y Ehlers<sup>17</sup>, esto da a conocer la presencia de filmes de óxidos estables de carácter protector como se había mencionado previamente. Para la curva de 550°C, a partir de las 50 horas el comportamiento se ajusta a la ley de crecimiento línea, lo cual es ocasionado por la

<sup>4</sup> PEÑA D. Y., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., AND SERNA A. Op. Cit., Pp 100.

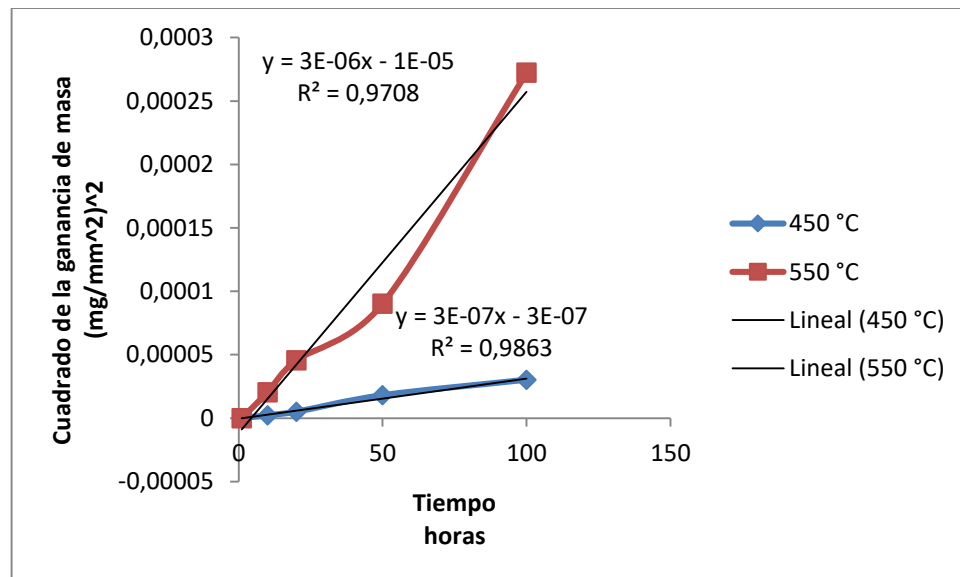
<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A.Y PAEZ, E. J. Op. cit., 47.

<sup>17</sup> EHLERS, J., Y OTROS. Enhanced oxidation of the 9%cr steel P91 in water vapour containing environments. 2006. Vol. 48.

aparición de grietas y poros reduciendo el carácter protector de la capa de óxido formado<sup>18</sup>. Este análisis se corrobora al detallar las imágenes obtenidas mediante la técnica de SEM-EDS, donde se observa la morfología de las capas encontradas.

**4.4.2 Constante cinética de la velocidad de corrosión:** Para analizar la velocidad de corrosión del acero frente a estas condiciones, se calcularon las constantes cinéticas basándose en la ecuación de crecimiento parabólico, mostradas en la tabla 2. Con base a dicha ley se construye la siguiente gráfica (Figura 6), la cual será completamente lineal si el comportamiento de las curvas tiene un carácter parabólico.

**Figura 6.** Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición con su respectiva linealización.



La curva de 550°C no presenta un carácter estrictamente parabólico, esto se comprueba con la gráfica de la Figura 6 donde el cuadrado de la ganancia de masa versus tiempo no muestra una tendencia totalmente lineal con una desviación estándar de 0.9708, mientras que la curva de 450 °C tiene una desviación estándar de 0.9863. En la tabla 6, se dan a conocer formalmente los valores de las constantes

<sup>18</sup> ORTIZ AREVALO. Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: atmósfera de oxidación-nitridación de la refinera. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

cinéticas calculadas. Partiendo de estos valores se evidencia un aumento en la velocidad de corrosión a medida que se trabaja en temperaturas mayores.

**Tabla 6.** Constantes cinéticas para la temperatura de 450°C y 550°C.

<b>Temperatura</b>	<b>450°C</b>	<b>550°C</b>
<b>Constantes cinéticas (<math>\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}</math>)</b>	3E-07	3E-06

**4.4.3 Análisis comparativo (Constante cinética):** El trabajo presentado por Echeverría<sup>8</sup> describe un comportamiento de crecimiento parabólico similar al que se tuvo en el presente trabajo. La investigación presentó una atmósfera nitruro-oxidante a 450°C; por otro lado, el artículo publicado Peña<sup>19</sup> reporta capas de óxidos protectoras al exponerse el acero en estudio (P91), en una atmósfera compuesta por CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. En la tabla 7 se muestra el valor de las constantes cinéticas calculadas por los autores, por medio de esto se comparó la velocidad de corrosión cuando se expone el acero a temperaturas iguales, pero con una atmósfera de trabajo diferente.

**Tabla 7.** Constante cinética presentada por Echeverría.

<b>Investigadores</b>	<b>Atmósfera</b>	<b>Temperaturas de exposición</b>	<b>Constantes cinéticas (mg<sup>2</sup>*mm<sup>-4</sup>*h<sup>-1</sup>)</b>
Echeverría y colaboradores	Oxígeno-Nitrógeno-Vapor de agua	450°C	5.6E-07
Peña y colaboradores	Oxígeno-Nitrógeno-Dióxido de carbono-Monóxido de carbono	550°C	3.366E-06

La constante cinética presentada por Echeverría y Peña es de un orden similar, puesto que en los resultados obtenidos no se presentaron nitruros, además de esto se puede observar que un ambiente mayoritariamente oxidante y una mayor temperatura de exposición ocasionan una mayor tasa de corrosión.

<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A.Y PAEZ, E. J. Op. Cit., 48.

<sup>19</sup> PEÑA D. Y., VÁSQUEZ. "Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. Pp. 91. Universidad industrial de Santander. 2011

## 4.5 ANÁLISIS QUÍMICOS

**4.5.1 Análisis metalográfico:** Con base a la tabla de composición química (Tabla 1) y a la metalografía del acero P91 antes de la exposición a la atmósfera de trabajo, se observó una estructura uniforme de agujas finas de martensita con una distribución homogénea de precipitados en una matriz ferrítica (Figura 7a). El tamaño y distribución de los carburos presentes dependen de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico aplicado<sup>20</sup>. Dicho comportamiento, es característico cuando se le someten a un tratamiento térmico de temple y normalizado a los aceros, como es el caso del P91.

En la figura 7b, se detalló la microestructura del acero P91 cuando se expuso a 450°C por un tiempo de 100 horas, donde se observa la misma estructura martensítica con pequeños aglomerados de carburos los cuales son del tipo  $M_{23}C_6$  (M=Cr, Fe, Mo, Nb, V)<sup>8</sup>. Lo que hace apta a esta familia de aceros para trabajar en ambientes con temperaturas elevadas, es producto de la presencia de los elementos aleantes como molibdeno, vanadio y niobio (generadores de carburos), que le imprimen características de bajo coeficiente de expansión térmica la cual trae consigo gran resistencia al agrietamiento<sup>2</sup>.

El acero P91 al exponerse a 550°C por 100 horas, como muestra la Figura 7c, presentó, al igual que en las micrografías anteriores una estructura martensítica, la cual tenía un grano más fino, igualmente se presenciaron más aglomerados de carburos respecto a la temperatura anterior, esto se representa con un aumento en la micro-dureza de la aleación. Las pequeñas proporciones de niobio y vanadio en la composición del acero, favorece la formación de los carburos formados, los cuales están distribuidos en las interfaces de las agujas de martensita, imprimiendo

---

<sup>20</sup> ORR, J. AND BURTON, D. "Development, current and future use of steel 91", Ironmaking and Steelmaking, Vol. 20, N° 5, 1993, pp.333-337.

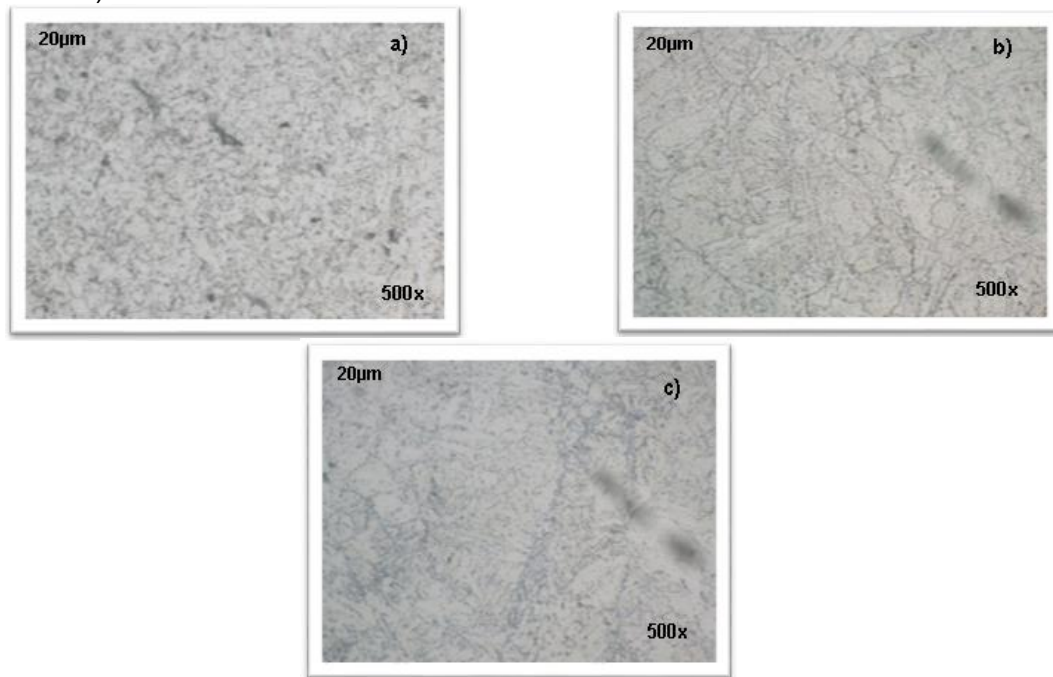
<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A.Y PAEZ, E. J. Op. Cit., 43.

<sup>2</sup> SERNA GIL, Andrea. Op. cit., Pp 10.

una estabilidad microestructural, incrementando la resistencia a la termofluencia cuando se expone a largos periodos de trabajo<sup>21-22</sup>.

En general, la estructura del acero no mostró grandes cambios al exponerse a las temperaturas con las que se trabajaron, por lo cual se da por entendido poca variación de la dureza.

**Figura 7.** a) Metalografía del acero P91 antes de la exposición a la atmósfera O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Posterior a la exposición de 100 horas a una temperatura de 450°C a 500X b), y 550°C a 500X c).

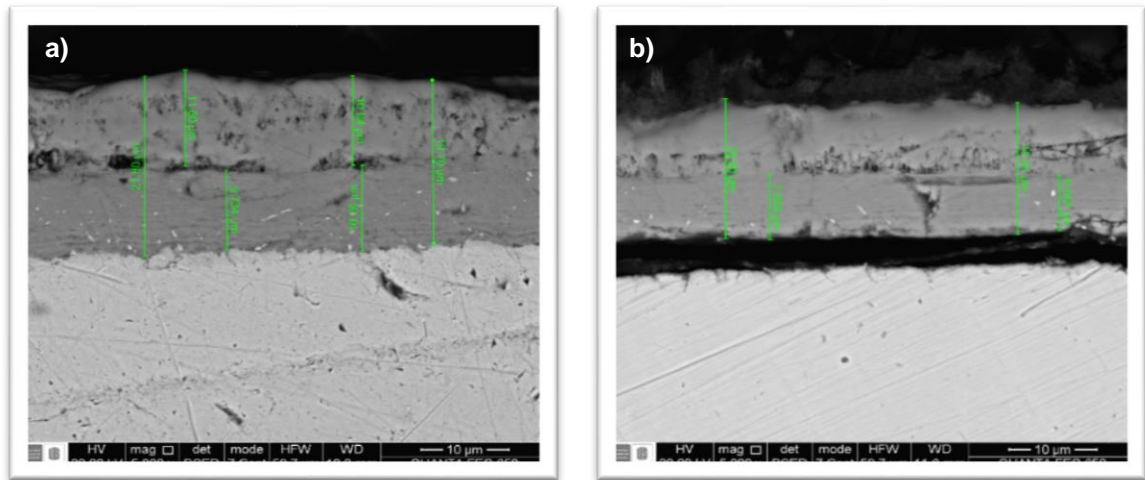


**4.5.2 Análisis de SEM-EDS:** En las figura 8 y 9, se puede observar la presencia de la capa de óxido sobre la superficie de los dos cupones, la cual está compuesta por dos capas, una interna y otra externa. A 450 °C, una capa interior con una medida promedio de 10 µm, y una capa externa con un promedio de 11,2 µm. Mientras que, en el cupón expuesto a una temperatura de 550 °C, la capa interna presenta una medida promedio de 7,2 µm y la externa con 9,2 µm en promedio.

**Figura 8.** Espesor de las capas de óxido formadas en una atmósfera oxidante durante 100 h a a) 450 °C y b) 550°C.

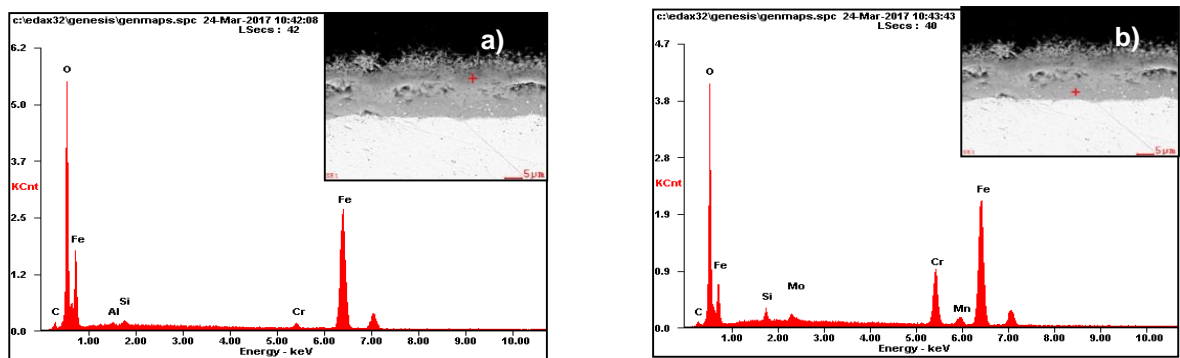
<sup>21</sup>- JONES, B. W.; HILLS, C.R.; AND POLONIS, D.H. "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", Metallurgical Transactions A, Vol. 22<sup>a</sup>, May 1991, pp. 1049-1058

<sup>22</sup> DWIVEDI, V. AND JHA, B. "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", Journal of Materials Science Letters, Vol. 17, 1998, pp. 325-330.



Mediante la técnica de EDS, se pudo conocer la composición elemental de las capas en porcentaje másico y porcentaje atómico. Para obtener los perfiles elementales, se tomó un punto aleatorio sobre cada capa. Se reportó los compuestos de cada capa, la capa externa de los dos cupones está compuesta en su mayoría de hierro con pequeñas cantidades de manganeso, mientras que la capa interna, además de tener hierro, es rica en cromo, aunque también tienen molibdeno, manganeso y silicio (Figura 9).

**Figura 9.** EDS del cupón después de la exposición a la atmósfera oxidante a 450°C. a) Capa externa, b) capa interna.



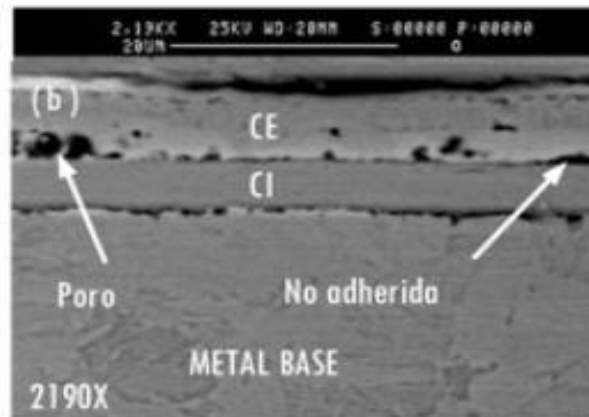
Igualmente, gracias a esta técnica, se pudo evidenciar la presencia de vacíos y grietas en el cupón que se expuso a 550°C, los cuales son efecto de la presencia

del vapor de agua, puesto que, según varios estudios, ocasiona la formación de óxidos volátiles entre las capas<sup>10</sup>. Este comportamiento también se presenta a 550°C y se puede verificar en el ANEXO G.

**Análisis comparativo (Resultados SEM):** En la figura 9, se presenta los resultados obtenidos por Peña<sup>4</sup> y colaboradores mediante la técnica de SEM, cuando expusieron el acero en una atmósfera compuesta por CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

Se reporta un óxido formado después de la exposición a la atmósfera, el cual está compuesto por dos capas de mezcla de óxidos de hierro y cromo, tanto en la capa interna como en la externa; se destaca que la cantidad de Cr en la capa interna es mayor que en la capa externa y la cantidad de Fe es mayor en la externa que en la interna.

**Figura 10.** Imagen de SEM tomada a un acero P91, después de 100 horas de exposición a una atmosfera CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 650°C.



En comparación con los resultados obtenidos en la presente investigación, aunque no presentan la misma morfología de tres capas notorias, esto debido a la temperatura de trabajo, la cual es mayor en la investigación de Peña; la capa obtenida si presenta la misma composición, puesto que aparecen las mismas tres fases cristalinas.

<sup>10</sup> NEMOJON, D., TOVAR, A. Y MERIÑO, L. Op. Cit., Pp 47.

<sup>4</sup> PEÑA D. Y., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., AND SERNA A. Op. Cit., 101.

**4.5.3 Análisis de DRX:** La tabla 8 se muestran las fases cristalinas encontradas en la capa de óxido generada debido a la exposición a la atmósfera oxidante después de 100 horas, gracias a la técnica de difracción de rayos X, DRX, sobre la superficie frontal del cupón.

**Tabla 8.** Fases cristalinas sobre la superficie del cupón.

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

Los resultados confirman la presencia de Hematita y Magnetita, pero no reportan la presencia de la espinela de Fe-Cr, esto puede ser debido a que la capa compacta de Fe dificultó la incidencia del haz de electrones, impidiendo que éste llegara a la capa más interna, causando así la no detección del Cr.

Estos resultados concuerdan con la simulación, puesto que se esperaba obtenerlos y complementarlos con la técnica de SEM-EDS.

**Análisis comparativo (RESULTADOS DRX):** Los resultados que obtuvieron Echeverría<sup>8</sup> y compañía, por medio de la técnica cualitativa de DRX son similares, reportando la presencia de hematita y magnetita sobre el acero P91.

## 4.6 ANÁLISIS FÍSICOS

**4.6.1 Análisis de dureza y micro-dureza:** Se realizaron tomas de dureza y micro-dureza del acero antes y después de la exposición de la atmósfera de estudio, en cada uno de los tiempos y temperaturas citados.

---

<sup>8</sup> ECHEVERRÍA, M. A.Y PAEZ, E. J. Op. Cit., Pp 46.

**Tabla 9.** Resultado de dureza y micro-dureza del acero P91 a 450°C.

<b>Tiempo (horas)</b>	Inicial	100 h
<b>Dureza prom. (HRA)</b>	47	47.4
<b>Micro-dureza prom. (HV)</b>	229.4	230.5

**Tabla 10.** Resultados de dureza y micro-dureza del acero P91 a 550°C.

<b>Tiempo (horas)</b>	Inicial	100 h
<b>Dureza prom. (HRA)</b>	47	47.7
<b>Micro-dureza prom. (HV)</b>	229.4	277.1

Como era de esperarse de acuerdo con el análisis metalográfico, la dureza de los cupones expuestos a las temperaturas y al ambiente de trabajo, no sufrió un cambio significativo respecto a la inicial. Esto es debido a un endurecimiento secundario por efecto del revenido que tiende a ocurrir especialmente por la presencia de los elementos aleantes del acero como molibdeno, tungsteno y vanadio, los cuales son potenciales creadores de carburos en los límites de grano, manteniendo una dureza similar a la inicial<sup>23</sup>. Sin embargo, al comparar la dureza final de los dos cupones, el expuesto a mayor temperatura presentó un mínimo aumento, esto es producto a que las agujas martensíticas formadas presentaron una morfología más fina y delgada respecto al cupón de menor temperatura (Figura 6d).

Respecto al análisis de micro-dureza los dos cupones evidenciaron un aumento, esto es causado por un endurecimiento de precipitación de carburos tal y como se evidencia en las figuras 6c y 6e, como se ha mencionado anteriormente la formación de estos carburos son producto de la composición presentada por el acero, los cuales estabilizan la microestructura e interviene en la formación de capas de óxidos

---

<sup>23</sup> GIRALDO VALENCIA, Tecnología del tratamiento térmico de los metales. 2009.

protectoras<sup>20-24</sup>. La muestra que se expuso a 550 °C presentó mayor micro-dureza debido al mayor aglomerado de carburos en la matriz, consecuencia de la temperatura del ambiente.

---

<sup>20</sup>- ORR, J. AND BURTON, D. "Development, current and future use of steel 91", *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 20, N° 5, 1993, pp.333-337.

<sup>24</sup> D. R. ASKELAND AND P. P. PHULÉ, "Ciencia e ingeniería de los materiales." p. 1003, 2004.

## 5. CONCLUSIONES

Por medio de esta investigación, se evaluó la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas en una atmósfera oxidante resultante de los productos de combustión de una mezcla de la refinería de Barrancabermeja.

Los análisis metalográficos no evidenciaron cambios estructurales significativos cuando se expuso al ambiente oxidante. Se pudo presenciar una estructura martensítica sobre una matriz ferrítica con pequeños aglomerados de precipitados.

Igualmente, las pruebas de dureza no reportaron cambios importantes debido a la conservación de la estructura primaria que presenciaba. Por otro lado, se evidenció un aumento de micro-dureza el cual está ligado con la aparición de precipitados dentro de la matriz del acero.

Los resultados obtenidos experimentalmente fueron acordes con los obtenidos con la simulación en el programa HSC Chemistry sobre los productos de corrosión. Mediante la técnica de SEM se comprobó la morfología de la capa de óxido generada por la atmósfera a la que fue expuesto el acero, la cual, a 450 y 550 °C y mediante las técnicas de EDS y DRX, se reportó que dicha capa a su vez está compuesta por dos capas, la exterior de hematita y magnetita y la interior de óxidos de cromo. Además, de la presencia de vacíos generados por el vapor de agua.

De acuerdo a la cinética de corrosión, el estudio realizado presentó una capa de óxido protectora formada sobre el acero P91, puesto que el comportamiento gráfico fue en su mayoría de carácter parabólico; este resultado igualmente fue corroborado por la técnica de SEM-EDS, donde se observó un óxido de dos capas ricas en hierro y cromo.

## 6. RECOMENDACIONES

- Realizar este experimento a tiempos mayores de exposición, para observar los efectos de esta atmósfera en un estudio de mayor orden.
- Utilizar XPS para evidenciar y notar la presencia de estructuras amorfas en las capas de óxidos formadas.
- Utilizar la técnica de caracterización TEM para obtener la composición de las capas internas de óxidos formados.

## BIBLIOGRAFÍA

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. E3-11: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. vol. 1, no. Reapproved 2015, 2011. pp. 1–12.
- \_\_\_\_\_. E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. pp. 1–22, 2015.
- \_\_\_\_\_. G1-03: Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. 2012.
- ASKELAND, D. R. And PHULÉ, P. P. Ciencia e ingeniería de los materiales 2004. p. 1003,
- BOLÍVAR O., 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). 2007.
- CALA, O.; KAFAROV, V. y SAAVEDRA, J. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. págs. 101-112.
- DENNYS, J. Principles And Prevention of corrosion. 1996.
- DWIVEDI, V. and JHA, B. Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel, Journal of Materials Science Letters, Vol. 17, 1998. pp. 325-330.
- ECHEVERRÍA, M. A. y PÁEZ, E. J. Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.
- EHLERS, J., y Otros. Enhanced oxidation of the 9%cr steel p. 91. In water vapour containing environments. Vol. 48. 2006.
- GIRALDO VALENCIA, Tecnología del tratamiento térmico de los metales. 2009.
- HURTADO NOREÑA, C. y BRUZZONI, P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%cr-1%mo steel. Vol. 527. 2010.

JIS. "jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials", tokio, 1993, p. 8.

JONES, B. W.; HILLS, C.R.; and POLONIS, D.H. Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel, Metallurgical Transactions A, Vol. 22<sup>a</sup>, May 1991, pp. 1049-1058.

LAI, G. Y. Challenges in materials applications for high-temperature service. 2007.

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

ORR, J. and BURTON, D. Development, current and future use of steel 91", Ironmaking and Steelmaking, Vol. 20, N° 5, 1993, pp.333-337.

ORTIZ ARÉVALO. Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335. p. 91 a altas temperaturas. Caso de estudio: atmósfera de oxidación-nitridación de la refinera. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

PEÑA, D. Y.; VÁSQUEZ, D. Y.; LAVERDE, C.; and SERNA, A. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado p. 91. En atmósferas simuladas oxidantes-carburantes, 2012.

QUANQIANG, Shi; JIAN, Liu; WEI, Wang; WEI, Yan; YIYIN, Shan; KE, Yang. High Temperature Oxidation Behavior of SIMP Steel. 2015.

R. JOHN, Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys. *Shreir's Corros.* 2010. pp. 240–271

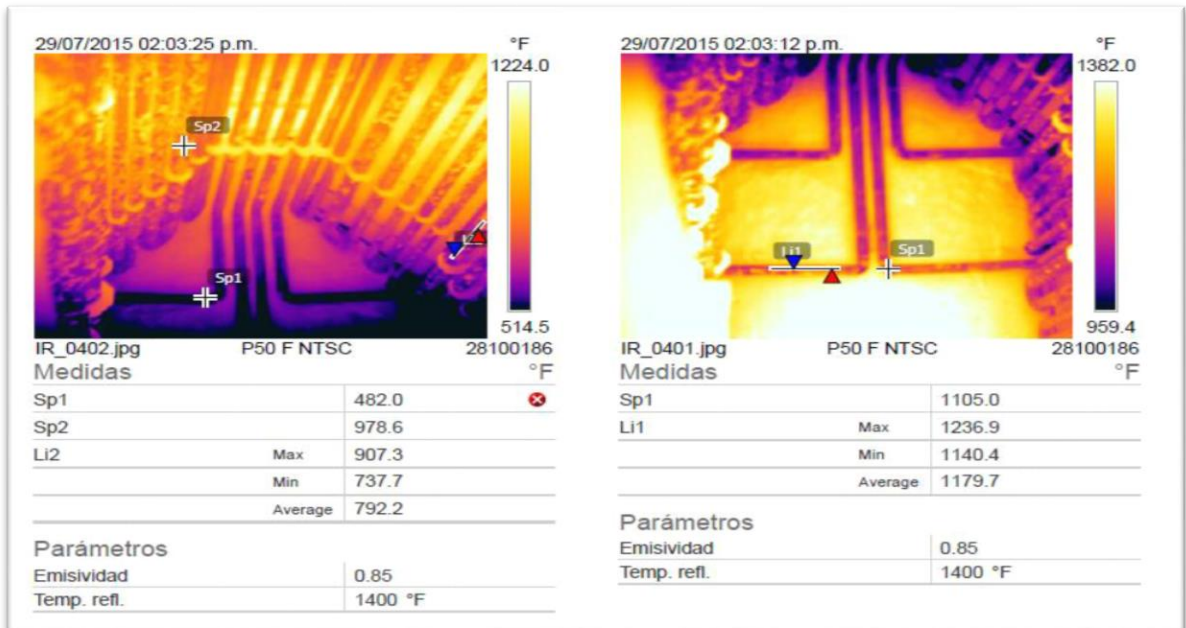
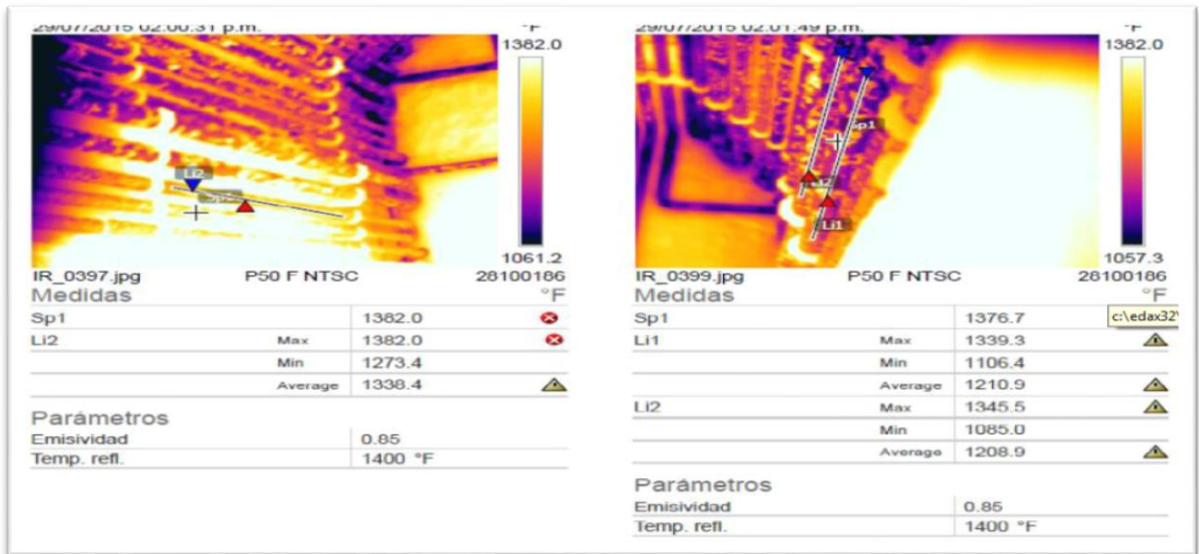
ROBERT, J. Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys. 2010.

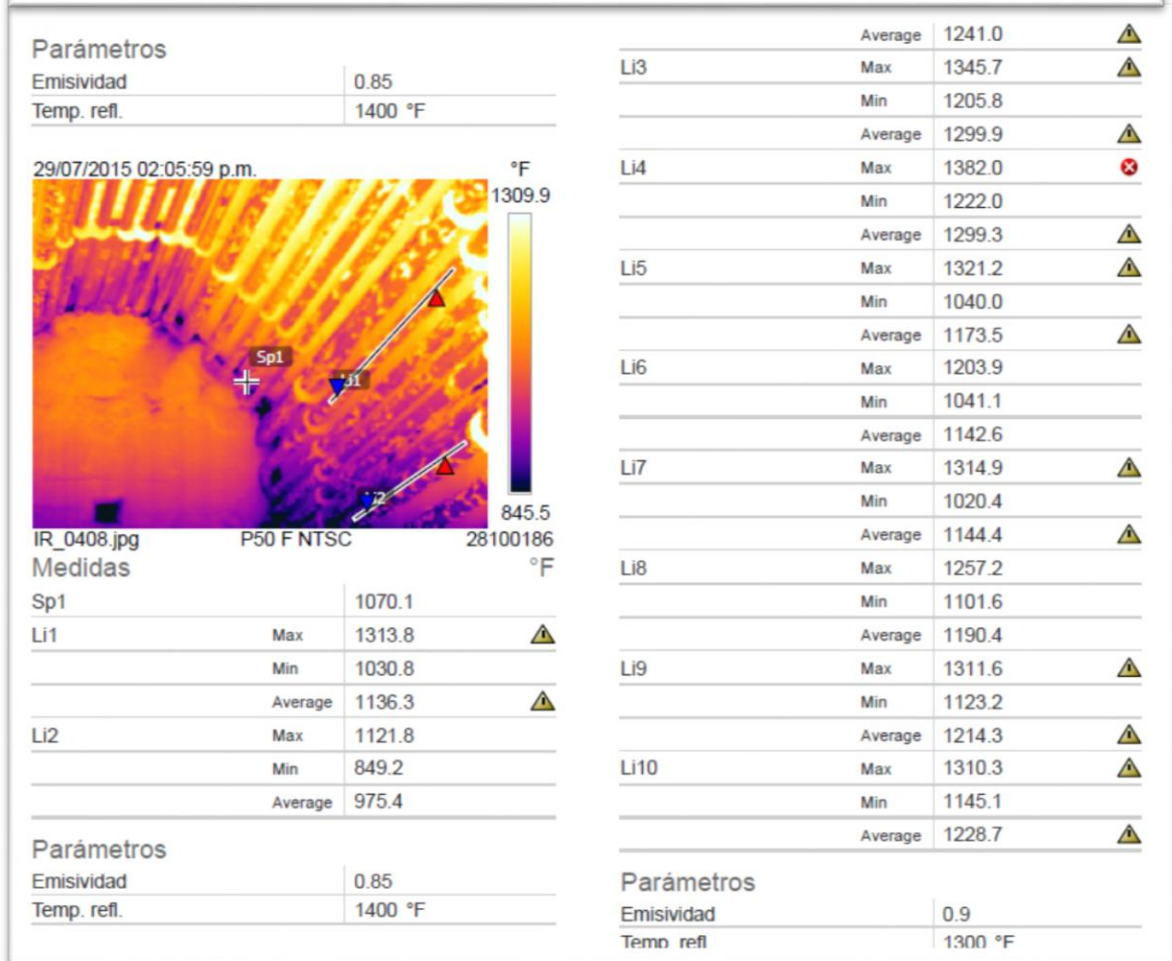
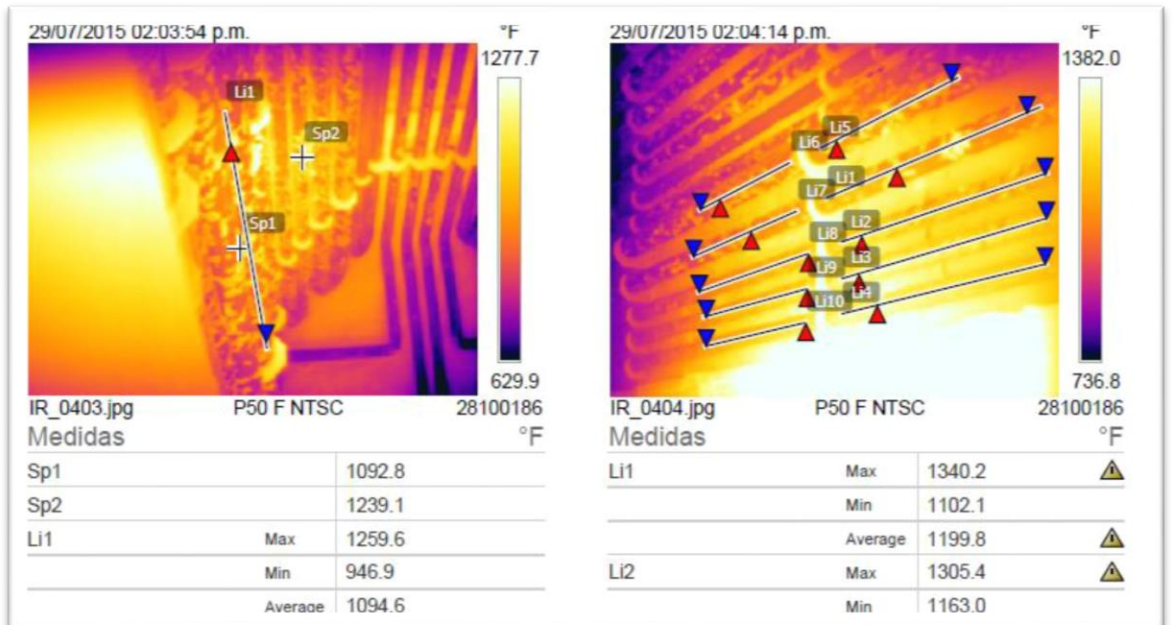
SCHÜTZE, M. SCHORR, M. RENUSCH, D. P. DONCHEV, A. And VOSSEN, J. P. T. The Role of Alloy Composition, Environment and Stresses for the Oxidation Resistance of Modern 9 % Cr Steels for Fossil Power Stations, vol. 7, no. 1, 2004. pp. 111–123

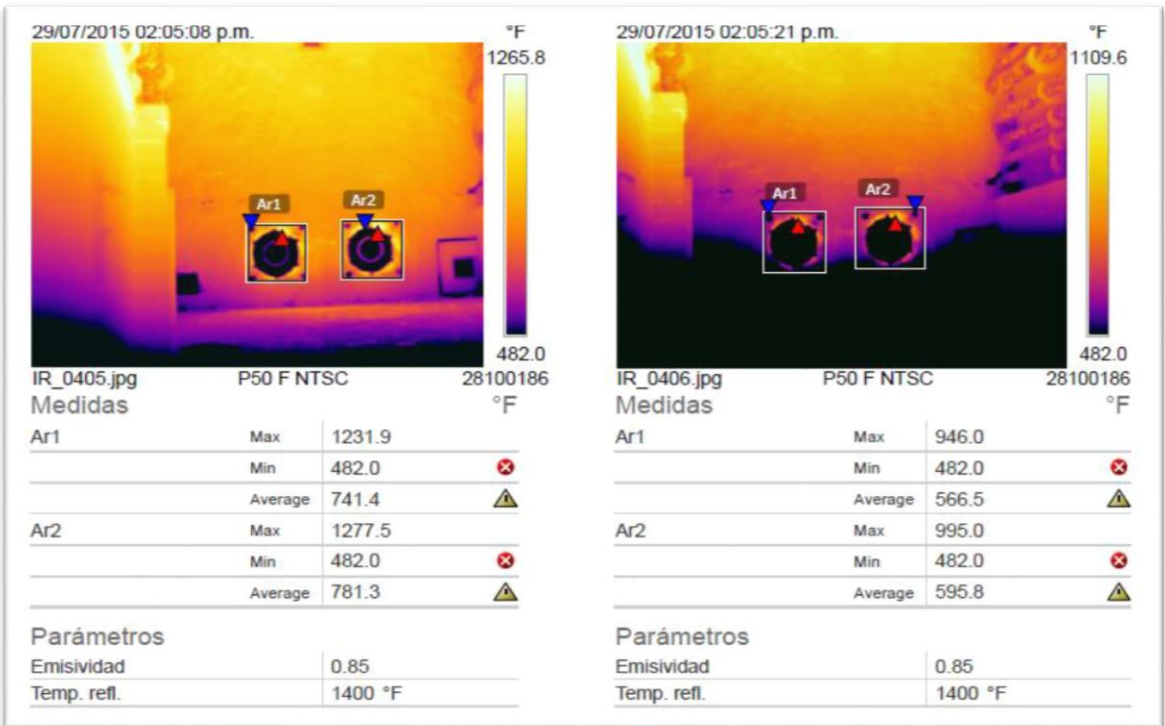
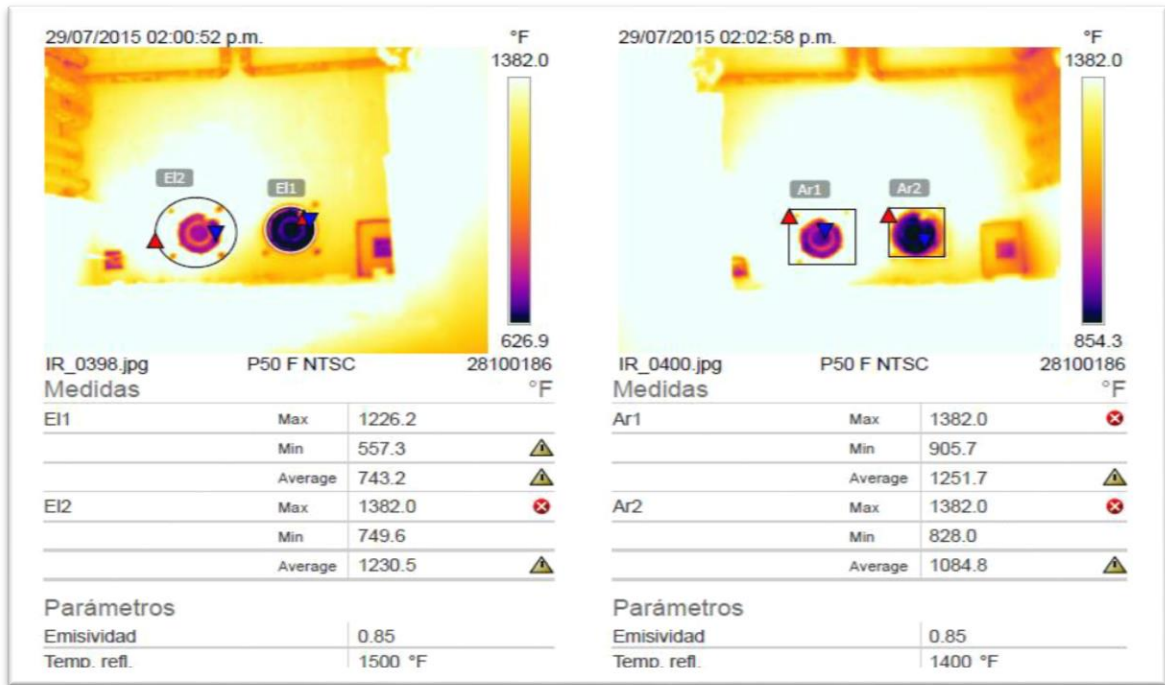
SERNA GIL, A. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2003.

## ANEXOS

**Anexo A.** Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja.



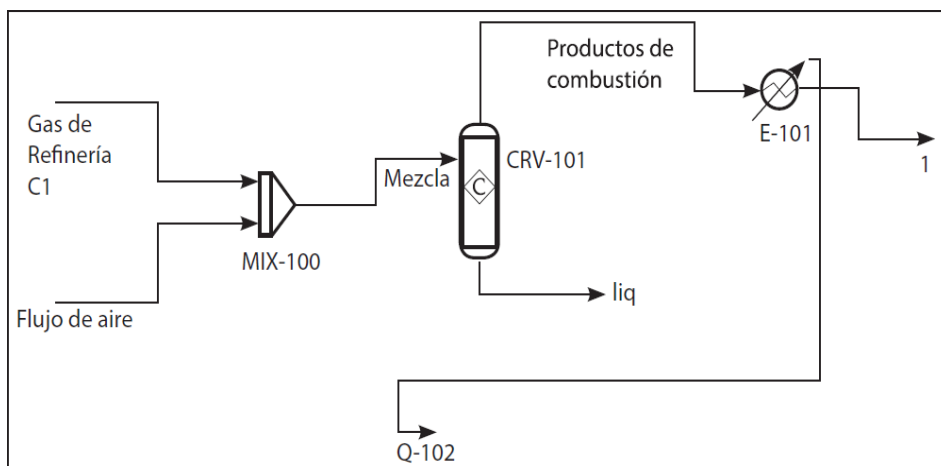




Fuente: Ecopetrol.

Fecha de realización: 25 de julio de 2015.

**Anexo B. Simulación del proceso de combustión en Aspen Hysys [13].**



Corriente	Temperatura [°C]	Presión [Kpa]
Combustible	0.091001134	44,01
Aire	0.017434797	32

**Anexo C. Gases de Combustión.**

**Composición de los gases de combustión:**

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

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

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

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

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

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

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

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

• **Composición molar de la atmósfera de estudio:**

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

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

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

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

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

#### Anexo D. Calibración de burbujeador [13].

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio(g)
58	60.08	62.09	2.02
	59.98	62.01	
	61.03	63.04	
59	60.73	62.73	2.04
	62.73	64.72	
	61.08	63.2	
60	58.52	60.66	2.15
	59.89	62.04	
	55.68	57.83	

#### Anexo E. Dureza y micro-dureza.

La dureza inicial de al acero P91 es de 47 HRA y la micro dureza inicial es de 229.4 HV.

**Temperatura de exposición 450 °C.**

Tiempo de exposición (h)	Dureza (HRA)			Dureza promedio
1	45.5	46	49	46.8

10	45	45	45	47
20	48.8	48.8	48.3	48
50	48	48.8	48.3	47.9
100	47.5	47	47.8	47.4
Dureza promedio				47.42

Tiempo de exposición (h)	Micro-Dureza (HV)			Micro-Dureza promedio
1	253.8	254.7	256.1	254.9
10	194.9	199.2	201.3	198.5
20	266.7	260.1	257.9	261.6
50	194.3	195.4	194.1	194.6
100	244.8	239.6	244.5	242.9
Micro-Dureza promedio				230.5

**Temperatura de exposición 550 °C**

Tiempo de exposición (h)	Dureza (HRA)			Dureza promedio
1	47.5	47.5	46.5	47.2
10	47.5	47	47.5	47.5
20	48.8	44.2	48.3	47.9
50	47.4	47	46.8	47.1
100	48.1	47.5	47.5	47.7
Dureza promedio				47.48

Tiempo de exposición (h)	Micro-Dureza (HV)			Micro-Dureza promedio
1	202.9	196.3	200.6	199.9
10	310.2	323.5	324	319.2
20	349	350.6	345.3	348.3
50	260.8	262.5	268.8	264
100	264.9	249.9	247	253.9
Micro-Dureza promedio				277.1

**Anexo F.** Pesos y ganancia de masa del acero P91.

Pesos registrados antes y después del experimento con 1 hora de exposición.

**Cupón 1**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2269.5	2.269.5	2198	2198
2	2269.6	2.269.6	2198.1	2198.1
3	2.269.6	2.269.6	2197.9	2197.9
Promedio	2269.6	2269.6	2198	2198
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>0</b>		<b>0</b>	

**Cupón 2**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [gr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2198.3	2198.3	2279.8	2279.8
2	2198.4	2198.4	2280	2.280
3	2198.4	2198.4	2279.7	2.279.7
Promedio	2198.4	2198.4	2279.8	2279.8
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>0</b>		<b>0</b>	

Pesos registrados antes y después del experimento con 10 horas de exposición.

**Cupón 1**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2257.4	2258.3	2014.9	2016.7
2	2257.5	22580	2014.6	2016.7
3	2257.7	2258	2014.8	2016.4
Promedio	2257.5	2258.1	2014.8	2016.6
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>0.6</b>		<b>1.8</b>	

**Cupón 2**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2257.4	2258.6	2014.9	2015
2	2257.5	2258.7	2014.6	2014
3	2257.7	2258.7	2014.8	2015
Promedio	2257.5	2258.7	2014.8	2015
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>1.2</b>		<b>0.2</b>	

Pesos registrados antes y después del experimento con 20 horas de exposición.

**Cupón 1**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2226.5	2227.5	2248	2250.8
2	2226.6	2227.5	2248.1	2250.8
3	2226.5	2227.5	2248.1	2250.8
Promedio	2226.6	2227.5	2248.1	2250.8
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>0.9</b>		<b>2.7</b>	

**Cupón 2**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2282.2	2283.4	2110.6	2.1124
2	2282.1	2283.3	2110.7	2112.6
3	2282.1	2283.2	2110.7	2112.4
Promedio	2282.1	2283.3	2279.8	2112.5
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>2.7</b>		<b>1.8</b>	

Pesos registrados antes y después del experimento con 50 horas de exposición.

**Cupón 1**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2253.3	2255.2	2327.2	2331.1
2	2253.5	2255.1	2327.3	2330.9
3	2253.3	2255	2327.2	2331
Promedio	2253.4	2255.1	2327.2	2331
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>1.7</b>		<b>3.8</b>	

**Cupón 2**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2196.1	2197.6	2261.2	2266.5
2	2196	2197.8	2261.2	2266.4
3	2196	2197.7	2261.3	2266.3
Promedio	2196	2197.7	2261.2	2266.4
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>1.7</b>		<b>5.2</b>	

Pesos registrados antes y después del experimento con 100 horas de exposición.

**Cupón 1**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2018.4	2020.3	2296.4	2303
2	2018.3	2020.5	2296.7	2302.9
3	2018.3	2020.6	2296.4	2303.4
Promedio	2018.3	2020.5	2296.5	2303.1
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>2.2</b>		<b>0.0066</b>	

**Cupón 2**

Temperatura	450°C		550°C	
	Inicial [mgr]	Final [mgr]	Inicial [mgr]	Final [mgr]
1	2140	2142.3	2063.8	2072.2
2	2140	2142.4	2063.5	2072
3	2140.2	2142.4	2063.5	2072.2
Promedio	2140.1	2142.4	2063.6	2072.1
<b>Ganancia de masa [gr]:</b>	<b>2.3</b>		<b>8.5</b>	

**Tabla de resultados finales para la temperatura de exposición de 450 °C.**

Tiempo de exposición (h)	Numero de muestra	Muestra por duplicado	Ganancia de masa (mg)	Area superficial (mm <sup>2</sup> )	Ganancia de masa (mg/mm <sup>2</sup> )
1	1	1.1	0	400	0
		1.2	0	400	0
10	2	2.1	0.6	400	0.0015
		2.2	1.2	400	0.003
20	3	3.1	0.9	400	0.00225
		3.2	2.7	400	0.00675
50	4	4.1	1.7	400	0.00425
		4.2	1.7	400	0.00425

100	5	5.1	2.2	400	0.0055
		5.2	2.3	400	0.005757

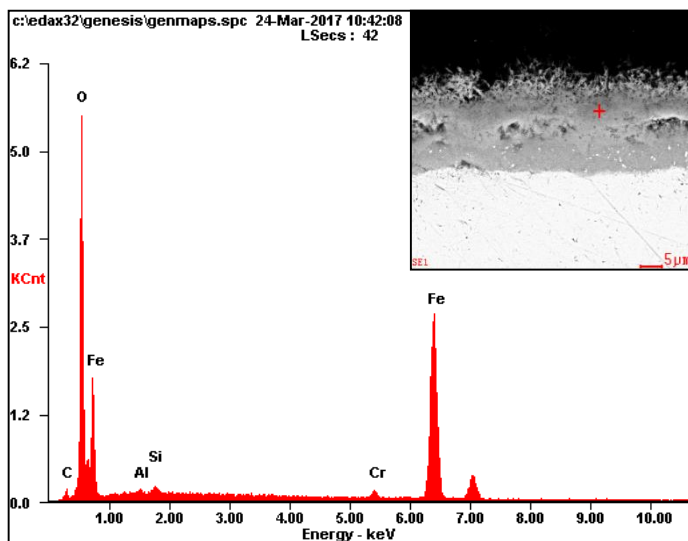
**Tabla de resultados finales para la temperatura de exposición de 550 °C.**

<b>Tiempo de exposición (h)</b>	<b>Numero de muestra</b>	<b>Muestra por duplicado</b>	<b>Ganancia de masa (mg)</b>	<b>Área superficial (mm<sup>2</sup>)</b>	<b>Ganancia de masa (mg/mm<sup>2</sup>)</b>
1	1	1.1	0	400	0
		1.2	0	400	0
10	2	2.1	1.8	400	0.0045
		2.2	0.2	400	0.0005
20	3	3.1	2.7	400	0.00675
		3.2	1.8	400	0.0045
50	4	4.1	3.8	400	0.0095
		4.2	5.2	400	0.013
100	5	5.1	6.6	400	0.0165
		5.2	8.5	400	0.02125

**Anexo G. Resultados de SEM-EDS para las capas formadas sobre el acero P91 a 450 °C y 550°C.**

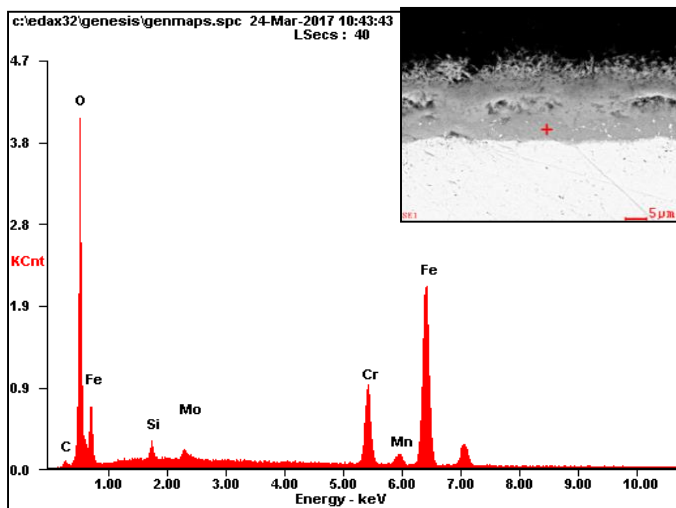
**450°C**

Capa externa



Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	02.72	06.67
<b>OK</b>	31.50	57.90
<b>AlK</b>	00.49	00.53
<b>SiK</b>	00.91	00.95
<b>CrK</b>	01.43	00.81
<b>FeK</b>	62.95	33.14
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

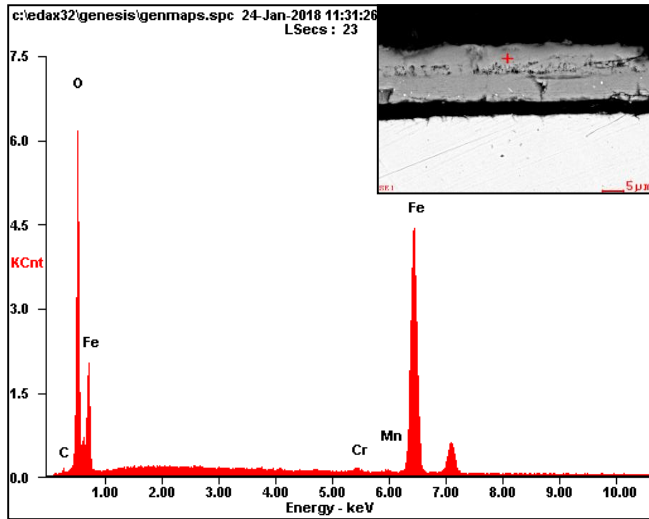
Capa interna



Element	Wt%	At%
<b>CK</b>	01.29	03.51
<b>OK</b>	25.95	52.99
<b>SiK</b>	01.47	01.71
<b>MoL</b>	02.13	00.73
<b>CrK</b>	13.60	08.55
<b>MnK</b>	00.25	00.15
<b>FeK</b>	55.31	32.37
<b>Matrix</b>	Correction	ZAF

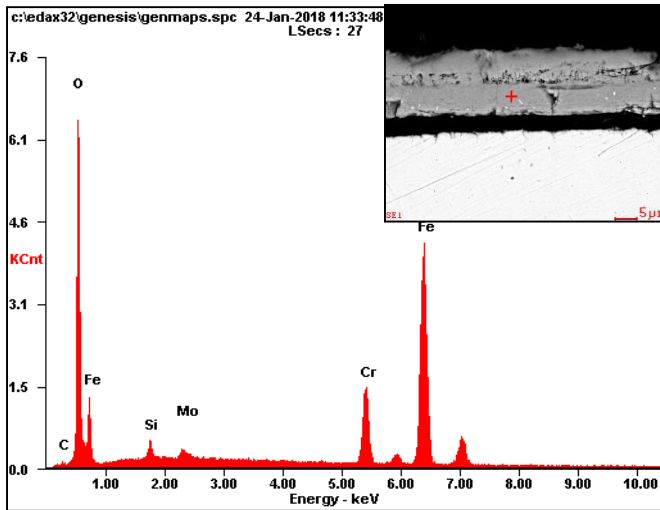
550°C

Capa externa



Element	Wt%	At%
CK	00.98	02.72
OK	26.02	53.91
CrK	00.71	00.45
MnK	00.43	00.26
FeK	71.86	42.66
Matrix	Correction	ZAF

Capa interna



Element	Wt%	At%
CK	00.81	02.28
OK	24.68	51.89
SiK	01.41	01.69
MoL	01.64	00.58
CrK	12.14	07.85
FeK	59.31	35.72
Matrix	Correction	ZAF

