

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92
EXPUESTO A UN AMBIENTE DE CORROSIÓN REAL EN UNA CALDERA
HORIZONTAL**

**JUAN CAMILO OSSES ABAUNZA
MARÍA FERNANDA PINTO ORTIZ**

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

2018

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92
EXPUESTO A UN AMBIENTE DE CORROSIÓN REAL EN UNA CALDERA
HORIZONTAL**

**JUAN CAMILO OSSES ABAUNZA
MARÍA FERNANDA PINTO ORTIZ**

Trabajo de grado para optar el título de ingeniero químico

Directores:

VIATCHESLAV KAFAROV

Ingeniero Químico, Dr.Sc.

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D

Codirector:

JUAN CARLOS OROZCO AGAMEZ

Ingeniero Químico

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

2018

AGRADECIMIENTOS

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

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

Dr. Darío Yesid Peña Ballesteros, por permitirnos trabajar en el Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC).

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

Departamento de Bienestar Universitario, por su colaboración con el préstamo y uso de las instalaciones de la caldera utilizada durante esta investigación.

Ing. Alfonso Ramírez, por brindarnos su ayuda durante la experimentación de este trabajo.

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

Al personal que trabaja en los laboratorios de la facultad de ingenierías fisicoquímicas, por su colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para este proyecto.

DEDICATORIAS

Gracias a Dios.

A mis padres Enrique Osses García y Lorent Abaunza Niño, por brindarme su apoyo, amor y confianza incondicional durante todo este camino para lograr mi formación como profesional.

A Oscar Andrés Osses y Leonardo Osses mis hermanos y amigos, gracias por sus consejos y ser un ejemplo para mi vida.

A Tatiana Granados, quien con su ayuda y amor he culminado mi formación académica y espero continuar con ella mi camino profesional.

Juan Camilo Osses Abaunza.

DEDICATORIAS

Primeramente dedico este trabajo a Dios, quien me dio la fuerza necesaria para nunca desfallecer a pesar de las dificultades.

A mi padre Jorge Arturo Pinto Gómez, quien fue mi mayor ejemplo de responsabilidad y perseverancia y quien desde el cielo cuida cada paso que doy.

A mi madre Mariela Ortiz Suarez y a mis hermanos Ingrith Carolina Pinto y Oscar Mauricio Pinto, por el apoyo que me brindaron en el transcurso de mi carrera universitaria.

A la familia Serrano Reina, por todo el apoyo ofrecido durante mis últimos años de formación universitaria.

A Sebastián Serrano Reina, mi compañero de vida en los últimos seis años y quien me ha brindado todo su apoyo y ayuda incondicional en el cumplimiento de esta primera meta profesional.

María Fernanda Pinto Ortiz.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	16
1. OBJETIVOS.....	22
1.1 OBJETIVO GENERAL	22
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	22
2. FUNDAMENTO TEORICO	23
2.1 CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS.....	23
2.1.1 Oxidación en alta temperatura.	23
2.1.2 Carburización en alta temperatura.....	24
2.1.3 Nitridación en alta temperatura	24
2.1.4 Efecto del vapor de agua	25
2.2 CINÉTICA DE OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS.....	25
2.2.1 Leyes cinéticas de la oxidación a elevadas temperaturas	26
3. METODOLOGÍA	28
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	33
4.1 ESTUDIO CINÉTICO DE CORROSIÓN.....	33
4.1.1 Cálculo de la constante cinética.....	35
4.2 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN TEÓRICOS	36
4.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	37
4.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).	38
4.5 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS).	39
4.6 ANÁLISIS METALOGRAFICO.....	42
4.7 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA.	44
5. CONCLUSIONES	45

6. RECOMENDACIONES.....	47
BIBLIOGRAFÍA.....	48
ANEXOS.....	53

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Mecanismos de corrosión a altas temperaturas	26
Tabla 2. Leyes cinéticas de corrosión en altas temperaturas	27
Tabla 3. Composición química del acero ASTM A335 P92	29
Tabla 4. Constante cinética K_p calculada para un tiempo de exposición de 360 horas	36

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Descripción de la metodología utilizada para el desarrollo de la investigación	28
Figura 2. Grafica de la variación de la ganancia de masa vs tiempo de exposición, y velocidad de corrosión vs tiempo de exposición.	33
Figura 3. Productos de corrosión teóricos hallados mediante simulación en HSC CHEMISTRY 6.0	37
Figura 4. Resultados de los compuestos detectados por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX) para el cupón con tiempo de exposición de 360 horas.	38
Figura 5. Espectros de AR general y de alta resolución.	39
Figura 6. Imagen del análisis realizado de Microscopía electrónica de Barrido (SEM) a una probeta expuesta al ambiente corrosivo durante 360 horas (1000x).	40
Figura 7. Micrografía del acero ASTM A335 P92 a) blanco y después de b) 360 horas de exposición a 1000x.	42
Figura 8. a) Dureza vs tiempo de exposición b) Microdureza vs tiempo de exposición.	43

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. GENERALIDADES Y EVOLUCIÓN DEL ACERO ASTM A335 P92	53
ANEXO B. RELACIÓN DE <i>PILLING-BEDWORTH</i>	57
ANEXO C. TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN EN ALTAS TEMPERATURAS	58
ANEXO D. CROMATOGRAFIA DE LA MEZCLA DE GASES.	62
ANEXO E. CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA CALDERA	63
ANEXO F. DISEÑO DE CUPONES Y PORTACUPONERA.	64
ANEXO G. ESTUDIO TÉRMICO	65
ANEXO H. CÁLCULO DE LA GANANCIA DE MASA Y DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO DEL ACERO ASTM A335 P92.	67
ANEXO I. SIMULACIÓN EN ASPEN HYSYS PARA LA DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN	69
ANEXO J. COMPARACIÓN CINÉTICA	70
ANEXO K. CÁLCULO DE LA CONSTANTE K_p	74
ANEXO L. SIMULACIÓN PRODUCTOS TEÓRICOS UTILIZANDO EL SOFTWARE HSC CHEMISTRY 6.0	77
ANEXO M. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	79
ANEXO N. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).	83
ANEXO O. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	88
ANEXO P. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA	92

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL ACERO ASTM A335 P92 EXPUESTO A UN AMBIENTE DE CORROSIÓN REAL EN UNA CALDERA HORIZONTAL.*

AUTORES: JUAN CAMILO OSSES ABAUNZA, MARÍA FERNANDA PINTO ORTIZ.**

PALABRAS CLAVES: Corrosión a altas temperaturas, ambiente real, caldera horizontal pirotubular, acero ASTM A335 P92, cinética de corrosión, gases de combustión.

DESCRIPCIÓN

El uso de calderas a nivel industrial para la generación de vapor se realiza en condiciones de altas temperaturas; las cuales en su funcionamiento adoptan un ambiente corrosivo debido a la combustión del gas natural y oxígeno en el interior de la caldera, generando así una atmósfera corrosiva (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O) a altas temperaturas que afecta de manera negativa en los materiales involucrados en estos procesos, causando deficiencias, inseguridad, deterioro y pérdidas de propiedades mecánicas importantes en los equipos, al igual que grandes pérdidas económicas principalmente en industrias petroleras y de refinación. En esta investigación se evaluó el comportamiento corrosivo a altas temperaturas del acero ASTM A335 P92 expuesto a un ambiente real de combustión en una caldera horizontal ubicada en el departamento de Bienestar universitario de la Universidad Industrial de Santander.

Mediante las técnicas de caracterización: difracción de rayos x (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia dispersiva de rayos X (EDS) y análisis metalográfico, se analizaron los productos de corrosión cristalinos formados, la morfología de las capas tanto cualitativa como cuantitativamente y el perfil de composición de las capas de óxidos presentes.

La técnica gravimétrica es utilizada para analizar el comportamiento cinético de corrosión del material debido a la ganancia de masa por unidad de área contra el tiempo de exposición (24, 48, 120, 240 y 360 horas) de las muestras analizadas; obteniendo un comportamiento de tipo parabólico $X^2=K_p \cdot t$, asimismo, se calculó la velocidad de corrosión y la constante cinética parabólica K_p .

Finalmente se realizaron análisis de dureza y microdureza antes y después de la exposición para identificar cambios microestructurales en el acero.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Viatcheslav Kafarov, Ing. Químico, Dr.Sc, Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Metalúrgico, PhD.; Codirector Juan Carlos Orozco Agamez, Ing. Químico.

ABSTRACT

TITLE: BEHAVIOR EVALUATION OF STEEL ASTM A335 P92 EXPOSED TO A REAL CORROSION ATMOSPHERE IN A HORIZONTAL BOILER.

AUTHORES: JUAN CAMILO OSSES ABAUNZA, MARÍA FERNANDA PINTO ORTIZ.**

KEYWORDS: High temperatures corrosion, real environment, horizontal shell boiler, ASTM A335 P92 steel, corrosion kinetics, combustion gases.

DESCRIPTION

The use of industrial boilers, at the industrial level for steam generation is carried out under high temperature conditions which in their operation adopt a corrosive environment due to the combustion of natural gas and oxygen inside the boiler, thus generating a corrosive atmosphere (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O) at high temperatures that negatively affects the materials involved in these processes, causing deficiencies, insecurity, deterioration and loss of important mechanical properties in the equipment, as well as large economic losses mainly in oil and refinery industries. In this investigation, the high temperature corrosive behavior of ASTM A335 P92 steel exposed to a real combustion environment in a horizontal pirotubular boiler located in the Department of Student Welfare of the Industrial University of Santander was evaluated.

Through characterization techniques such as: X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy (EDS), and metallographic analysis, the crystalline corrosion products formed were analyzed, the morphology of the layers both qualitatively and quantitatively and the composition profile of the oxide layers present

The gravimetric technique is used to analyze the kinetic corrosion behavior of the material due to the mass gain per unit area versus the exposure time (24, 48, 120, 240 and 360 hours) of the samples analyzed; obtaining a behavior of parabolic type $X^2 = K_p \cdot t$, likewise, the corrosion rate and the parabolic kinetic constant K_p were calculated.

Finally, hardness and microhardness analyzes were carried out before and after the exposure to identify microstructural changes in the steel.

**Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School.
Directors: Viatcheslav Kafarov, Chemical Engineer, Dr.Sc. Darío Yesid Peña Ballesteros, Ing. Metalúrgico, PhD.; Juan Carlos Orozco Agamez, Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo, la industrialización y globalización en los últimos tiempos han hecho necesario la implementación de procesos que mejoren la eficiencia y productividad de las industrias, como es el caso de las industrias químicas y petroquímicas. El uso de estos procesos hace indispensable el trabajo a elevadas temperaturas lo cual genera ambientes propicios para que se presenten problemas de corrosión severos.

En las industrias de refinería las calderas son ampliamente utilizadas y su funcionamiento se ve notablemente influenciado por la variedad de las condiciones de trabajo, los diferentes tipos de plantas y la composición química del combustible que se utiliza para lograr conseguir altas temperaturas en los procesos. El aumento en las temperaturas de los procesos, causa problemas graves de corrosión en la estructura y piezas de estas calderas, como por ejemplo, en los tubos sobrecalentadores, generadores de vapor y el horno de la misma¹, donde se da un aumento de calor, causando una disminución en las propiedades de los materiales, conllevando fallas en el equipo y pérdidas económicas considerables por paradas inesperadas en la producción y mantenimiento².

El gas natural es uno de los combustibles que, gracias a su poder calorífico puede desprender mayor calor a la hora de realizar su combustión y por esta razón es un combustible muy utilizado en calderas, además, es uno de los más limpios en su

¹ PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid y VÁSQUEZ QUINTERO, Custodio. Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. En: Ingeniería y Universidad. Julio-diciembre, 2011, vol. 15, no.2, p. 359-372.

² PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid; ESTUPIÑAN D, Hugo; CHACÓN NAVA, José; INFAZON, Danaies y ALVAREZ, Amaury. Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. En: El Reventón Energético. Julio-diciembre, 2014, vol.12, no.2, p. 5-13.

proceso³. Cuando un metal está expuesto a este tipo de atmósfera gaseosa formada por la combustión del gas natural a altas temperaturas (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O) puede darse la formación de una capa, fina, adherente y continua de cromita (Cr_2O_3) en la superficie del metal, que puede ser o no protectora, esto dependiendo del tipo de aleación con la cual se trabaje y la composición de la atmósfera a la cual está expuesto⁴.

En el proceso de corrosión a las condiciones anteriormente mencionadas, la reacción química se da a través de un mecanismo diferente al electroquímico debido a que no se hace necesario una fase líquida como electrolito; puesto que se da una reacción directa 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 sólido⁵
6.

En el presente trabajo se evaluará el comportamiento del acero ASTM A335 P92 a altas temperaturas en un ambiente de corrosión real en una caldera horizontal pirotubular.

El acero ASTM A335 P92 pertenece a la familia de los aceros ferríticos, los cuales son una serie de aleaciones que poseen excelentes propiedades estructurales gracias a la adición de elementos como V, Mo, Nb y W, entre otros, y que favorecen la vida útil de los equipos. Estas aleaciones también se caracterizan por presentar una mayor resistencia a la termofluencia, debido al fortalecimiento y endurecimiento

³ AYALA BLANCO, Elizabeth; APARICIO ARIZA, Adriana y GARCIA SÁNCHEZ, Eduardo. Revisión del cálculo de poder calorífico y punto de rocío del gas natural y de la estimación de sus incertidumbres. En: Revista ION. Julio, 2016, vol.29, no.2, p. 85-97

⁴ JONSSON, T, *et al.* Oxidation of Fe-10Cr in O_2 and in $\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ environment at 600°C: A microstructural investigation. En: Corrosion Science. Octubre, 2013, vol.75, p. 326-336

⁵ PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid; ESTUPIÑAN D, Hugo; CHACÓN NAVA, José; INFAZON, Danaies y ALVAREZ, Amaury. Op. Cit.

⁶ YOUNG, David John. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Cambridge, UK: Tim Burstein, 2008. p. 1-26. ISBN: 978-0-08-044587-8

ofrecido por la adición de Wolframio⁷. Información más detallada de este acero se encuentra en el anexo A.

Con las características del material anteriormente descrito se hace posible operar muchos equipos en la industria a temperaturas más elevadas, logrando así una mayor eficiencia y rentabilidad en los procesos, debido principalmente a que estos aceros se comportan muy bien en ambientes corrosivos de altas temperaturas y en atmósferas donde hay presencia de aire⁸.

Es importante mencionar que uno de los factores con gran impacto negativo en los aceros y en el aumento de la velocidad de corrosión de los mismos es la presencia de vapor de agua. El vapor de agua presente en los gases de combustión ocasiona la aparición de fallas en los materiales y sus estructuras⁹, debido a que aumenta la difusión de los átomos de hierro (Fe) a través de la capa de óxido aumentando la formación de óxidos de hierro y reduciendo así la estabilidad de la película de cromita^{10 11}.

Por lo anterior se hace necesario estudiar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 en atmósferas reales de combustión con el fin de evaluar y analizar los fenómenos de corrosión que allí ocurren.

En los últimos años se han desarrollado numerosas investigaciones relacionadas a la corrosión y estudios de nuevas aleaciones que soporten procesos a altas

⁷ BARBADIKAR, Dipika R, *et al.* Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En: International Journal of pressure vessels and pipes. Agosto-septiembre, 2015, vol.132-133, p. 97-105

⁸ HOLF I.; GRABKE, H y SCHMIDT, P. Carbon transport through oxide scales on Fe-Cr alloys. En: Oxidation of metals. Abril, 1998, vol.29, p. 289-306.

⁹ FUJII, C.t; y MEUSSNER, R. Oxide structures produced on Iron-Chromium alloys by a dissociative mechanism. En: Journal of the electrochemical society. Febrero-julio, 1963, vo.110, p.1195-1204

¹⁰ JONSSON, T, *et al.* Op. Cit.

¹¹ BIRKS, Neil; MEIER, Gerald H y PETTIT, Federick. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals. University of Pittsburgh: Cambridge University Press 2da edición, marzo, 2006. ISBN: 978-0521480420

temperaturas. Sin embargo, todos estos estudios se han realizado a nivel de laboratorio y con ambientes simulados y controlados, tal y como se muestra a continuación.

Peña Ballesteros y Vázquez, en 2011, describieron el comportamiento de la oxidación isotérmica de acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado (ASTM A335-P91 modificado), utilizando la técnica gravimétrica discontinua en una atmósfera oxidante multicomponente ($\text{CO}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$) a temperaturas de 550, 650 y 750°C, y presión atmosférica, simulando en conjunto la atmósfera industrial-material-temperatura presentes en las calderas utilizadas en la industria petrolera a escala laboratorio, con el fin de analizar la velocidad de oxidación del acero ASTM A335-P91 modificado¹².

Siguiendo la metodología de atmósferas simuladas, Peña Ballesteros y colaboradores, en 2014, describieron el comportamiento del acero ASTM A335 P92 bajo un proceso de oxidación isotérmica y cíclica en un rango de temperaturas entre 450°C y 700°C, en una atmósfera oxidante. Los resultados reportaron que bajo condiciones isotérmicas la velocidad de oxidación presenta un comportamiento tipo parabólico en el rango de temperaturas de prueba, asimismo, en la oxidación cíclica para las temperaturas de 650 y 700°C la velocidad de oxidación también presenta un comportamiento de tipo parabólico¹³.

Nemojón Puentes y Tovar Pacheco, en 2015, realizaron un diseño experimental y simularon la corrosión a altas temperaturas de los aceros ASTM A335 (P5) Y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizados en hornos y calderas de la refinería de Barrancabermeja. Los autores trabajaron con un rango

¹² PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid; VÁSQUEZ QUINTERO, Custodio; LAVERDE CATAÑO, D. y SERNA GIL, A. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. En: Revista De Metalurgia. Marzo-abril, 2012, vol.48, no.2, p. 97-106.

¹³ PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid; ESTUPIÑAN D, Hugo; CHACÓN NAVA, José; INFAZON, Danaies y ALVAREZ, Amaury. Op. Cit.

de temperaturas entre 350°C y 750°C con tiempos de exposición de 50 a 1500 horas¹⁴.

Peña Ballesteros y colaboradores, en 2016, evaluaron la oxidación del acero ASTM A335 P92 en una mezcla de sales 40% K₂SO₄ - 60% NaCl a temperaturas de 500°C a 700°C, a intervalos de 50°C con tiempos de exposición de 1, 3, 10, 30, 100 y 150 horas, utilizando la norma estandarizada por la Federación Europea de Corrosión. Según los estudios realizados pudieron determinar los productos de corrosión presentes en el acero, demostrando que las especies corrosivas como el Cl⁻, SO₄⁻ no reaccionan con los elementos de aleación del acero, observando que las capas de óxido formadas muestran una buena estabilidad y adherencia, lo cual confirma la protección del metal por estas sustancias¹⁵.

Mayorga Niño y Rueda Patiño, en 2017, igualmente Serrano Reina, estudiaron el acero ASTM A335 P92 bajo un gas típico de los procesos de combustión (O₂-N₂) y una atmosfera típica de refinería oxidación-carburación (O₂, CO₂) respectivamente, con la presencia de vapor de agua a temperaturas de 650°C-750°C y 450°C-550°C respectivamente, para evaluar su comportamiento frente a la corrosión. Evidenciaron un comportamiento parabólico propio de compuestos protectores; igualmente apreciaron la formación de nitruros y de fases cristalinas como la α-hematita y magnetita^{16 17}.

¹⁴ NEMOJÓN, Diego y TOCAR, Angie. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionado por la combustión de mezclas de gases utilizados en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015, 72p

¹⁵ RODRÍGUEZ PÉREZ, J.; SANTOS SÁNCHEZ, E.; PEÑA BALLESTEROS, Dario; SANDOVAL AMADOR, A.; y ESTUPIÑAN DURÁN, H. A. Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄ - NaCl. En: Revista Ingeniería y Desarrollo. Enero-junio, 2016, vol.34, no.1, p. 44-63

¹⁶ MAYORGA, Natalia y RUEDA, María. Evaluación de la corrosión del acero ASTM A335 P92 sometido a altas temperaturas bajo una atmósfera de oxidación-nitridación típica de una refinería. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2017, 86p.

¹⁷ SERRANO, Sebastián. Evaluación del comportamiento corrosivo a altas temperaturas del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera de combustión de refinería simulada: oxidación-

Del análisis anterior se evidencia que las investigaciones relacionadas a los procesos de corrosión a altas temperaturas presentan en la actualidad un gran interés; principalmente estos estudios son realizados a escala de laboratorio debido a que no es fácil trabajar e investigar estos fenómenos dentro de los equipos en un ambiente real ya que se pondría en riesgo en muchas ocasiones los procesos de producción.

El presente trabajo se centra en el estudio y evaluación del comportamiento del acero ASTM A335 P92 utilizado en los tubos sobrecalentadores y recalentadores de las calderas utilizadas en la industria petroquímica. En este caso de estudio se utilizó la caldera horizontal tipo pirotubular ubicada en Bienestar Universitario de la Universidad Industrial de Santander la cual trabaja con una corriente de gas natural (N_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , CO_2) y una corriente de aire (O_2 , N_2) con 12% de exceso, que desarrollan un ambiente de corrosión a altas temperaturas producto de la combustión de estos gases (CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O). Los tiempos totales de exposición empleados en la experimentación fueron de 24, 48, 120, 240 y 360 horas, estos tiempos están representados en ciclos de 24 horas las cuales se dividen en 12 horas de operación continua de la caldera y 12 horas de parada de trabajo debido al horario establecido por el departamento anteriormente mencionado.

carburación. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímica, 2017, 79p.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 expuesto a un ambiente de corrosión real en una caldera horizontal.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Determinar la cinética de corrosión del acero ASTM A335 P92 para el ambiente real de corrosión en una caldera horizontal.
- Analizar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 mediante la experimentación de este material en una caldera horizontal pirotubular.
- Describir los efectos corrosivos del material de estudio frente a una atmósfera de corrosión real aplicando las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

2. FUNDAMENTO TEORICO

2.1 CORROSIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Cuando un material metálico opera a temperaturas elevadas, la reacción de corrosión tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, que consistente en una reacción química directa entre el metal y su contacto con un gas como el oxígeno, sulfuros u otros compuestos capaces de oxidar, estos ambientes son fácilmente encontrados en la industria química, petroquímica, carboquímica y termoeléctrica¹⁸.

El proceso corrosivo se da en el momento en que el acero queda desprotegido y la velocidad de propagación depende del medio al cual este sometido. Dependiendo del medio se pueden presentar diferentes fenómenos de corrosión tales como oxidación, carburización, nitruración, sulfidación, oxidación por presencia de vapor de agua entre otros¹⁹.

2.1.1 Oxidación en alta temperatura. Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a temperaturas elevadas la corrosión puede ocurrir por la reacción directa con el gas sin la presencia de un electrolito líquido. Este tipo de corrosión se refiere como un machado, oxidación en alta temperatura o costrado. 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

¹⁸ FLORES BRICEÑO, Ranulfo. Corrosión y protección de metales. Texto Universitario. Huacho: Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica, 2012, 86p

¹⁹ TRISTANCHO R., José; HOLGUÍN, María; y RAMÍREZ, Luis. Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. En: Prospect. Enero-junio, 2015, vol.13, no.1, p. 32-38

u óxido/metal debido al transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido²⁰.

2.1.2 Carburización en alta temperatura. Los metales son susceptibles a la carburización cuando son expuestos a ambientes constituidos con CO, CO₂, CH₄ u otros gases de hidrocarburos, como etano (C₂H₆) y propano (C₃H₈) a temperaturas elevadas²¹.

La carburización causada en las aleaciones típicas de los equipos térmicos utilizados en la industria petroquímica como calderas y hornos, conllevan con frecuencia fallas debido a la fragilización, esto debido a la formación de carburos internos que puede incrementar el volumen de la zona carburada, desarrollando de esta manera esfuerzos internos. Cuando la aleación está severamente carburada, estos esfuerzos internos pueden ocasionar craqueo cuando la aleación cementada es enfriada a temperatura ambiente ²².

2.1.3 Nitridación en alta temperatura. En condiciones de oxidación / nitridación, las moléculas de nitrógeno penetran a través de grietas y poros y alcanzan el metal por debajo de las escalas de óxidos cuando la escala de óxido ya no es protectora. Luego, la nitridación se produce por disociación de moléculas de nitrógeno y absorción de átomos de nitrógeno por el metal. La nitridación a menudo tiene lugar en el metal cerca de grietas desarrolladas bajo condiciones de fluencia en aire o en atmósferas de combustión que contienen N₂. En este caso, los óxidos a menudo se asocian con la grieta bajo deformación por fluencia en el aire. La oxidación consume

²⁰ MOYA NEVAREZ, Diana, et al. Efecto de tratamiento térmico en aleaciones Fe-1% Al expuestas a pruebas de oxidación en diferentes temperaturas. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007, vol.1, no.36, p. 643-645

²¹ LAI, George Y. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Ohio: Copyright. (ASM International, Ed.), 2007. p. 10-65

²² Ibíd

las moléculas de oxígeno del aire, que penetra en la grieta, agotando así el oxígeno y aumentando el potencial de nitrógeno (o concentración) alrededor de la grieta²³.

2.1.4 Efecto del vapor de agua. En atmósferas que contienen vapor de agua, los aceros ferríticos se corroen más rápido que en aire. Para materiales como aceros con un alto contenido de cromo estas condiciones de trabajo con presencia de vapor de agua son más agresivas que un ambiente seco, incrementándose notablemente la cinética de oxidación de estos materiales, por formación de óxidos menos protectores. La introducción de un 1% de vapor de agua a la atmósfera corrosiva supone que la corrosión se incremente en varios órdenes de magnitud. La formación de estos óxidos puede causar problemas de erosión superficial causada por el desprendimiento de óxidos²⁴.

2.2 CINÉTICA DE OXIDACIÓN A ELEVADAS TEMPERATURAS

Los datos cinéticos son una prueba directa de la medida de la velocidad de oxidación como función de la temperatura y la composición del metal o de la aleación. Los mecanismos dentro de los cuales un metal puro o una aleación se oxidan a elevadas temperaturas pueden interpretarse como una serie de pasos sucesivos, así ²⁵ ²⁶:

²³ Ibíd

²⁴ MUELAS GAMO, Raúl. Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2016, 375p

²⁵ MOYA NEVAREZ, Diana, et al. Op. Cit.

²⁶ GONZÁLES FERNÁNDEZ, José; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (España) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España). Teoría y Práctica de la lucha contra la Corrosión. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1984.

Tabla 1. Mecanismos de corrosión a altas temperaturas

	<p>1. Adsorción de un componente gaseoso sobre la superficie del metal.</p>	<p><i>Reacciones implicadas en el crecimiento de la capa de óxido²⁷.</i></p> $M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO \quad (1)$ $M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-} \quad (2)$ $\frac{1}{2} O_2 + 2e^{-} \rightarrow O^{2-} \quad (3)$
	<p>2. Nucleación y desarrollo de la película continua de óxido.</p>	
	<p>3. Crecimiento de la capa de oxidación interna que provee al metal un escudo protector.</p>	
	<p>4. Formación de cavidades, porosidades y microgrietas.</p>	
	<p>5. Posible formación de microgrietas y evaporación de óxidos.</p>	

Fuente: MOYA NEVAREZ, Diana, et al. Efecto de tratamiento térmico en aleaciones FeAl1% at li expuestas a pruebas de oxidación en diferentes temperaturas. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007, vol.1, no.36, p. 643-645.

2.2.1 Leyes cinéticas de la oxidación a elevadas temperaturas. Mediante la medida de la velocidad de corrosión se puede conocer el daño ocasionado por la corrosión. Este proceso consiste en determinar la ganancia o la pérdida de masa que sufre el material debido a la oxidación y al medio en que se encuentra. El estudio del mecanismo cinético se basa en cuantificar la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado en función del tiempo²⁸.

²⁷ CALLISTER, William. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Utah: Editorial Reverté S.A., 1995. ISBN: 9788429172539

²⁸ PARRA SUA, Johanna. Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de Bi_xTi_yO_z. Tesis de maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, 2014, 72p

Para la mayoría de metales y aleaciones el proceso de oxidación transcurre principalmente siguiendo tres leyes cinéticas: lineal, parabólica y logarítmica. Es importante destacar que estas leyes se ajustan a condiciones ideales para metales y aleaciones, produciéndose fácilmente desviaciones en casos experimentales²⁹.

Tabla 2. Leyes cinéticas de corrosión en altas temperaturas

Ley lineal	Ley parabólica	Ley logarítmica
$x = k_1 t$	$x^2 = k_p t$	$x = k_e \log(at + 1)$

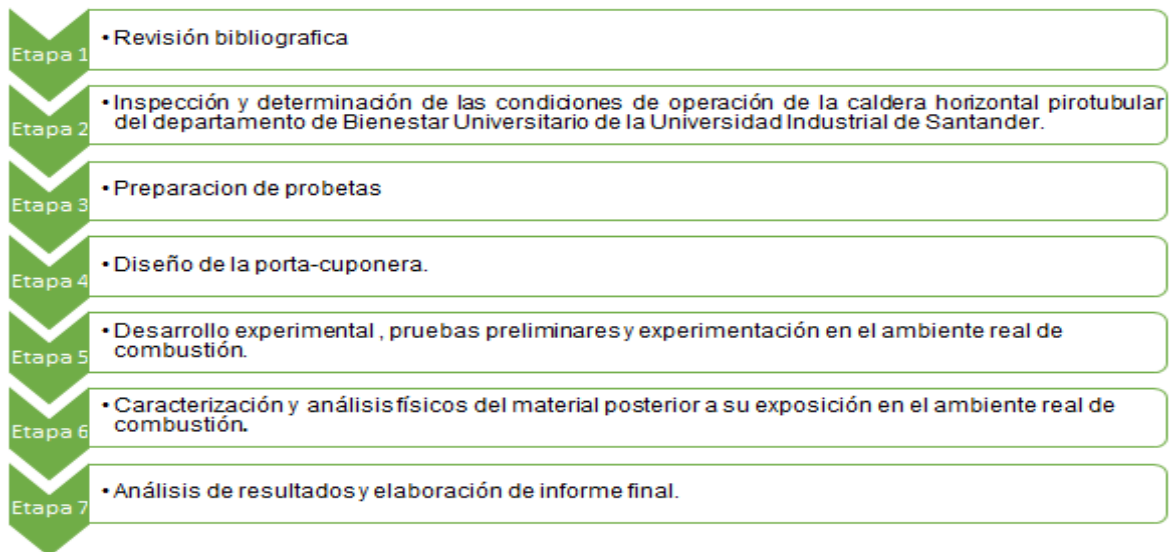
Fuente: MOYA NEVAREZ, Diana, et al. Efecto de tratamiento térmico en aleaciones FeAl1% at li expuestas a pruebas de oxidación en diferentes temperaturas. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007, vol.1, no.36, p. 643-645.

²⁹ FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO, Ángel Gabriel. Estudios Físico-Químicos y de corrosión a elevada temperatura para el diseño de nuevos fluidos almacenadores de energía en centrales solares de concentración. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, 2013, 347p

3. METODOLOGÍA

La metodología utilizada en el desarrollo de la investigación se describe en la figura 1.

Figura 1. Descripción de la metodología utilizada para el desarrollo de la investigación.



ETAPA 1. Revisión bibliográfica

Se buscó información relevante en fuentes como artículos, tesis de grado, normas técnicas, libros, revistas, bases de datos y páginas web, para obtener el fundamento teórico necesario sobre el acero ASTM A335 P92, sus propiedades, características y composición (ver tabla 3) así como también información acerca de la corrosión a altas temperaturas, la cinética, termodinámica de la oxidación y las normas técnicas para poder abarcar en su totalidad la investigación.

Tabla 3. Composición química del acero ASTM A335 P92

Grado	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Ni	%Cr
P92	0,115	0,454	0,013	0,0033	0,220	0,119	9,14
	%Mo	%V	%N	%W	%Nb	%B	%Al
	0,42	0,155	0,039	1,979	0,055	0,0022	0,011

Fuente: Laboratorio Tenaris

ETAPA 2. Inspección y determinación de las condiciones de operación de la caldera horizontal pirotubular del departamento de Bienestar Universitario de la Universidad Industrial de Santander.

Las variables de operación de la caldera se rigen según el horario del departamento de Bienestar Universitario (6:00 a.m. a 6:00 p.m.), el combustible que se utilizó fue gas natural, el cual fue suministrado por la empresa GASORIENTE S.A, a la cual se le solicitó la cromatografía de la mezcla de gases la cual puede ser observada en el anexo D.

Por último, a través de la ayuda del personal encargado de la operación de la caldera, se logró identificar las características y condiciones de operación de esta, ver anexo E.

ETAPA 3. Preparación de las probetas.

Los cupones fueron maquinados según la norma ASTM G1-03 “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”³⁰. El corte realizado al acero ASTM A335 P92 se hizo mediante hilo frío hasta obtener una forma de paralelepípedo rectangular de dimensiones: 15 mm de alto x 10 mm de

³⁰ JIS STANDARD Z228. Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Japanese industrial standard. s. l.: The Foundation of Osaka Science & Technology Center, 1993

largo x 2 mm de ancho, con un orificio a 1 mm del borde superior y 1 mm de diámetro, ver anexo F. Se realizó un proceso de desbastado a los cupones por medio de lijas de carburo de silicio de 180, 240, 320, 400 y 600. Posteriormente, las probetas fueron expuestas a un baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos para eliminar cualquier tipo de impurezas y finalmente fueron pesadas en una balanza precisa Mettler AE 240 con una precisión de 0.0001g.

ETAPA 4. Diseño de la porta cuponera.

La porta cuponera se diseñó con el software “SolidWorks” teniendo en cuenta las dimensiones registradas en el interior de la caldera donde se realizó el montaje; el material de construcción de esta porta-cuponera es en acero inoxidable AISI 304, ver anexo F.

ETAPA 5. Desarrollo experimental, pruebas preliminares y experimentación en el ambiente real de combustión.

Para el estudio realizado al acero ASTM A335 P92 en el interior de la caldera, el montaje de la porta-cuponera se llevó a cabo en la zona media donde ocurre la combustión del gas natural con el oxígeno. Los tiempos de exposición seleccionados para el estudio fueron de 24, 48, 120, 240 y 360 horas, representados en ciclos de 24 horas como ya se mencionó anteriormente, ver anexo G.

Una vez realizado el montaje, se procedió a realizar pruebas preliminares donde se buscaba verificar el adecuado funcionamiento de la porta-cuponera diseñada y comprobar que no ocurriera el fenómeno de corrosión galvánica entre el material de estudio y el material de la porta-cuponera. En este punto se realizó un estudio térmico con el fin de obtener el valor de la temperatura real en la zona donde fueron ubicados los cupones, este estudio se realizó mediante un termómetro infrarrojo

portátil de alta temperatura (DT-8859); se hicieron cuatro mediciones y finalmente se obtuvo un valor promedio de 850°C, ver anexo G.

Una vez realizadas las pruebas experimentales preliminares, se dio lugar a la experimentación del material de estudio en la caldera horizontal pirotubular. Para cada prueba experimental se utilizaron dos cupones de corrosión, con el objetivo de obtener duplicados; terminada la experimentación para cada tiempo de exposición, se registró la masa final de las probetas y se procedió a realizar el su almacenamiento hermético para su posterior caracterización.

ETAPA 6. Caracterización, análisis físicos y cinéticos del material posterior a su exposición en el ambiente real.

Finalizada la etapa de experimentación se llevó a cabo la caracterización del material. Inicialmente se realizaron análisis de difracción de rayos X (DRX) por medio de haz rasante el cual proporcionó resultados cualitativos de los productos de corrosión cristalinos formados³¹. Asimismo, se realizaron análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) y energía dispersiva de rayos X (EDS), al igual que análisis de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y análisis de metalografía, los cuales permitieron observar la morfología de las capas de productos formados, el tamaño de las capas formadas, la composición elemental de puntos seleccionados entre las capas, además del perfil de composición de las capas de óxidos presentes³²; cabe resaltar que para el análisis SEM, las probetas inicialmente se sometieron a un proceso de preparación haciendo uso de la resina fenol-formaldehído (baquelita), la cual actúa como soporte de la probeta. Luego este montaje (resina-probeta) fue sometido a un proceso de desbastado, para finalmente aplicar un proceso de pulido por medio de paños de grosor 0,3µm y 0,5µm, con el

³¹ JIS STANDARD Z228. Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Japanese industrial standard. s. l.: The Foundation of Osaka Science & Technology Center, 1993

³² *Ibíd.*

fin de obtener una apariencia tipo espejo. Finalmente siguiendo la norma ASTM E3-95³³ se atacó la muestra con el reactivo Villela (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol) para observar las microestructuras de las probetas.

Para los análisis físicos se realizaron pruebas de dureza y microdureza; las pruebas de dureza se realizaron en el equipo durómetro Rockwell, la carga utilizada fue de 60 Kgf; las pruebas realizadas para la microdureza fueron llevadas a cabo en el microdurómetro Vickers aplicando una carga de 50 gf.

Por medio de la técnica gravimétrica discontinua se usaron los registros de las masas antes y después de la experimentación con el fin determinar la ley cinética de corrosión a altas temperaturas.

ETAPA 7. Análisis de resultados y elaboración de informe final.

Finalmente, con los datos obtenidos en la investigación, se procedió a realizar la discusión y análisis de los resultados alcanzados, para posteriormente plasmarlos en la elaboración de este informe.

³³ Ibíd.

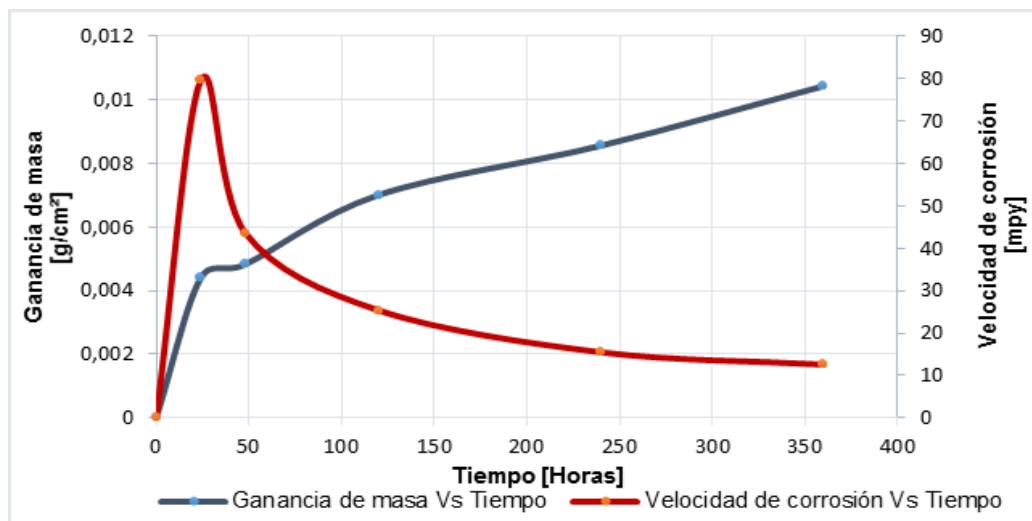
4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, se mostrarán detalladamente los resultados obtenidos durante la investigación siguiendo la metodología propuesta anteriormente.

4.1 ESTUDIO CINÉTICO DE CORROSIÓN.

Los datos registrados mediante la técnica gravimétrica discontinua corresponden a la variación de la ganancia de masa por unidad de área (g/cm^2) con respecto al tiempo de exposición en un ambiente real de corrosión en la caldera horizontal pirotubular ubicada en el departamento de Bienestar Universitario de la Universidad Industrial de Santander. Los registros de las masas de cada cupón antes y después de la experimentación al ambiente corrosivo se encuentran en el anexo H, estos datos se promediaron y esquematizaron en la figura 2.

Figura 2. Grafica de la variación de la ganancia de masa vs tiempo de exposición, y velocidad de corrosión vs tiempo de exposición.



En la figura 2 se observa que la curva de ganancia de masa tiene un comportamiento análogo al modelo de la ley parabólica, $x^2 = k_p t$, lo cual se espera debido a los elementos aleantes como cromo, níquel y molibdeno presentes en el acero ASTM A335 P92 y a las condiciones de operación (T=850°C y 1 atm de presión). A medida que transcurre el tiempo de exposición, se observa un aumento de masa por unidad de área, que tiene como característica la formación de capas superficiales homogéneas y compactas de óxidos protectores³⁴; este hecho se puede corroborar con la curva de la velocidad de corrosión expresada por la siguiente ecuación: $Vel_{corr} = \frac{K}{\rho * A} \frac{\Delta W}{t}$, (ver anexo H), donde, a medida que transcurre el tiempo, la tasa de la velocidad de corrosión disminuye considerablemente lo que indica que el material está siendo protegido contra la corrosión a medida que se forma la capa adyacente a la superficie del metal.

El comportamiento parabólico del acero ASTM A335 P92 de la figura 2 muestra en su etapa inicial la formación rápida de óxidos sobre la superficie debido a la adsorción de elementos gaseosos activos como lo es el oxígeno presente en los gases de combustión (ver Anexo I), seguidamente se dan las reacciones intermoleculares dando inicio a la ganancia y crecimiento de la masa lo que conlleva a un intercambio iónico en las interfaces del material oxido/metal y oxido/gas³⁵; la capa formada tiene características protectoras, esto debido a la presencia de molibdeno, vanadio, wolframio y principalmente cromo como se detalla en el análisis de energía dispersiva de rayos x (EDS) de la figura 6, y a su vez la presencia de óxidos de hierro que pueden tener una función pasivante en la superficie del acero.

La ganancia de masa es progresiva durante todo el tiempo de exposición, pero se da de manera más rápida durante las primeras 24 horas, demostrando que se genera un fenómeno de corrosión acelerado, por ende, el mayor valor de la

³⁴ SERRANO, Sebastián. Op. Cit.

³⁵ RODRÍGUEZ PÉREZ, J.; SANTOS SÁNCHEZ, E.; PEÑA BALLESTEROS, Dario; SANDOVAL AMADOR, A.; y ESTUPIÑAN DURÁN, H. A. Op. Cit.

velocidad de corrosión corresponde a 79,56 mpy para este tiempo, como se observa en la figura 2. Después de las primeras 24 horas de exposición, es posible identificar tres intervalos con cambios importantes en la curva de la velocidad de corrosión; en el intervalo de 24 a 48 horas, se observa que el gradiente de la variación de la velocidad de corrosión con respecto al tiempo de exposición disminuye en un 55%; para el intervalo de 48 a 120 horas se da una disminución en el gradiente de la velocidad de corrosión del 83% con respecto al intervalo anterior, y finalmente para el intervalo de 120 a 360 horas se observa una disminución mínima en el gradiente de la velocidad de corrosión, por lo que este tiende a ser constante a lo largo del tiempo, alcanzándose un valor mínimo para la velocidad de corrosión de 12,58 mpy para el mayor tiempo de exposición; de esta manera se comprueba que a medida que transcurre el tiempo, el metal está siendo protegido por la capa formada.

Esta investigación se comparó con trabajos realizados anteriormente por el Grupo de Investigaciones en Corrosión - GIC de la Universidad Industrial de Santander, ver anexo J.

4.1.1 Cálculo de la constante cinética. Una vez obtenido el comportamiento tipo parabólico y de generación de capa de óxidos protectores con el cual se rige este caso de estudio, se determina el parámetro K_p , el cual se conoce como constante de crecimiento o constante cinética parabólica, que permite determinar la cinética química del material. Para los cálculos de esta constante se realizó una regresión lineal graficando el cuadrado de la ganancia de masa en función del tiempo de exposición, ver anexo K.

Tabla 4. Constante cinética Kp calculada para un tiempo de exposición de 360 horas.

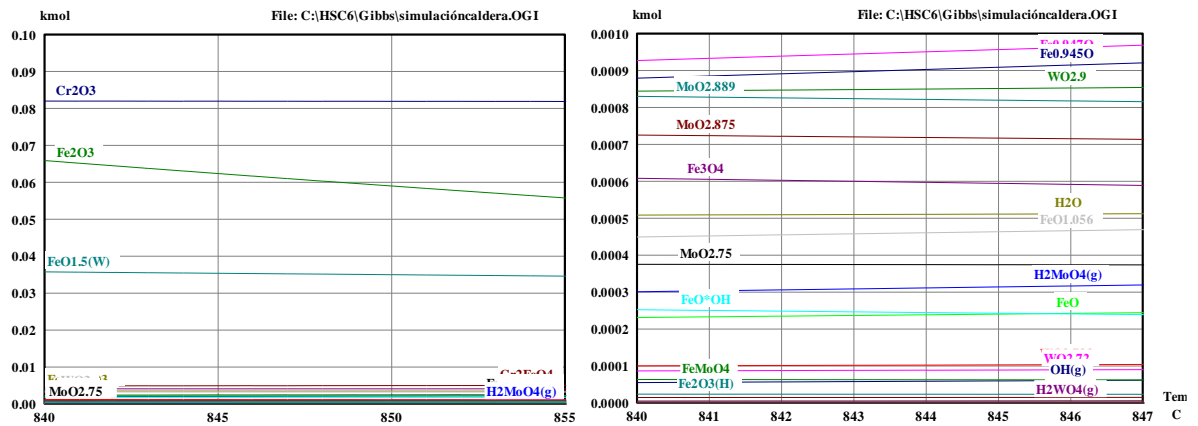
Material	Exposición	Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	K_p [g²/cm⁴*h]	Correlación
Acero ASTM A335 P92	Ambiente real de corrosión en una caldera horizontal pirotubular (CO ₂ , N ₂ , O ₂ , H ₂ O)	T=850	360	3 x 10 ⁻⁷	0,9818

Se realizó el análisis y comparación acerca de la constante Kp obtenida en este estudio, utilizando los trabajos de investigación expuestos en el anexo J, realizados por el Grupo de Investigaciones en Corrosión - GIC de la Universidad Industrial de Santander, ver anexo K.

4.2 ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN TEÓRICOS

Con el objetivo de establecer los productos de corrosión teóricos que se produjeron en el acero ASTM A335 P92 debido al efecto ocasionado por su exposición con el ambiente gaseoso de combustión (CO₂, O₂, N₂, H₂O) anexo I, se procedió a desarrollar una simulación en el software HSC CHEMISTRY 6.0.

Figura 3. Productos de corrosión teóricos hallados mediante simulación en HSC CHEMISTRY 6.0



Fuente: Software HSC CHEMISTRY 6.0

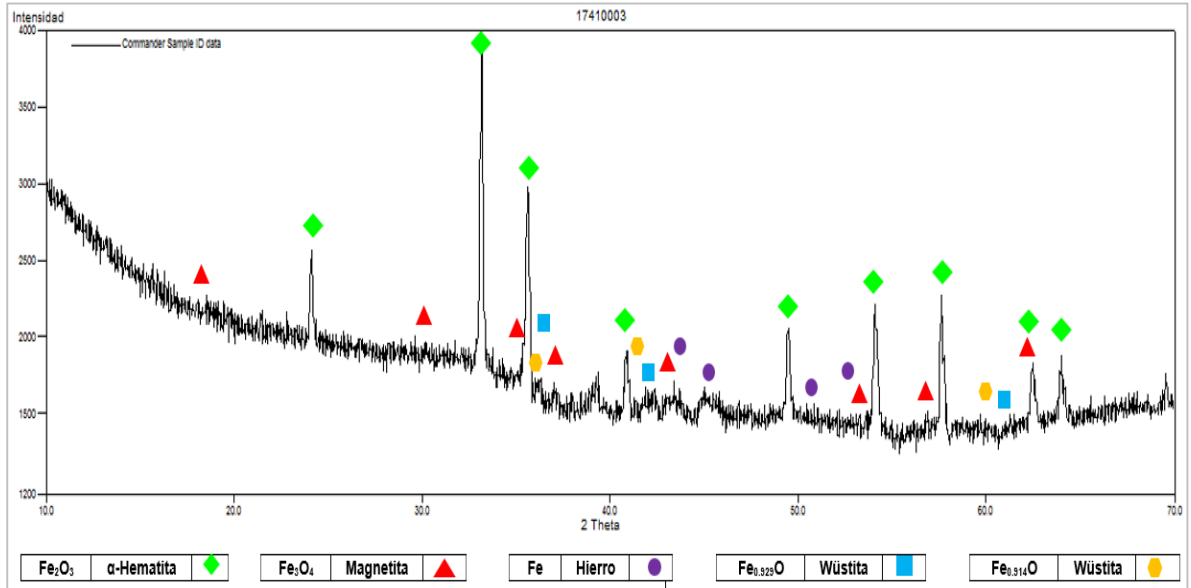
En la figura 3 es posible observar algunos de los productos de corrosión teóricos hallados mediante la simulación. Las gráficas arrojadas por el programa se pueden apreciar en el anexo L.

4.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

A partir del análisis cualitativo de las estructuras cristalinas presentes en las muestras se somete a una comparación del perfil observado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del International Centre for Diffraction Data (ICDD). En el anexo M, se encuentran detalladamente los resultados, condiciones y técnicas utilizadas por el laboratorio de rayos X de la Universidad Industrial de Santander para el respectivo análisis.

En la figura 4, se muestran las fases cristalinas encontradas para la prueba con un tiempo de exposición de 360 horas, donde se puede confirmar la presencia de óxidos de hierro como la α -hematita (Fe_2O_3), la magnetita (Fe_3O_4) y la wüstita (FeO).

Figura 4. Resultados de los compuestos detectados por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX) para el cupón con tiempo de exposición de 360 horas.



Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander

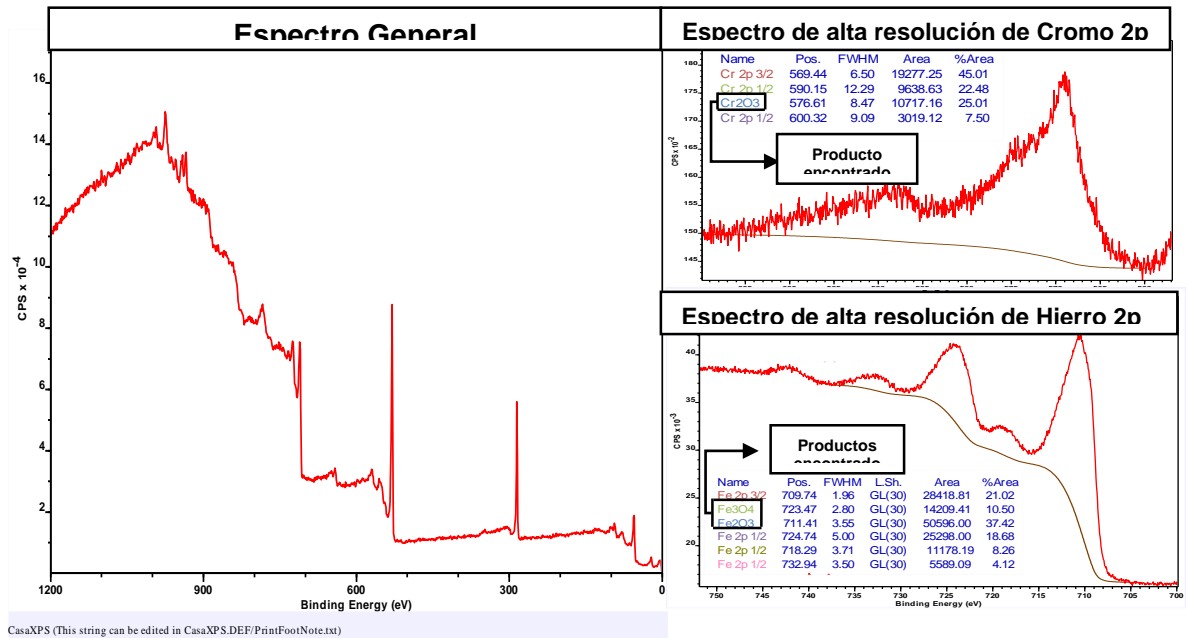
4.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

La caracterización del material por medio de la técnica XPS se llevó a cabo por medio de la plataforma de caracterización de superficies XPS/ ISS/UPSA Centeno construida por SPECS (Alemania). Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K α monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. Las regiones analizadas para las muestras fueron: C 1s, O 1s, Fe 2p, Cr 2p, Si 2p+Fe 2s, Mo 3d.

En la figura 5 se puede observar que los productos de corrosión encontrados fueron, óxidos de cromo (Cr₂O₃) y óxidos de hierro como la hematita (Fe₂O₃), la magnetita

(Fe₃O₄); también se evidenciaron otros productos de corrosión tales como: Si₃N₄, SiN_{1.1}, MnO₂, MnFe₂O₄, ver anexo N.

Figura 5. Espectros de AR general y de alta resolución.



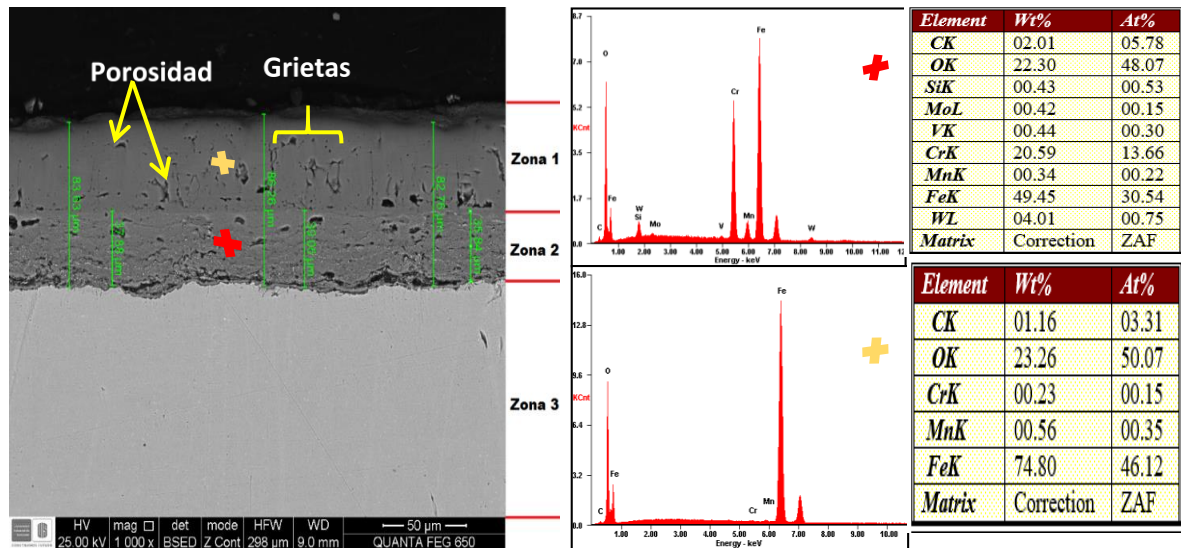
Fuente: Software CasaXPS - Laboratorio de ciencia de superficies Universidad Industrial de Santander

4.5 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ENERGÍA DE DISPERSIÓN DE RAYOS X (EDS).

Con el objetivo de poder determinar el espesor de las capas formadas en el material, así como conocer la morfología de estas y el deterioro del material luego de ser expuesto al ambiente corrosivo, se realizó un análisis micrográfico mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de energía de dispersión de rayos x (EDS). En la figura 6 se puede observar la imagen obtenida por el análisis de microscopía electrónica de barrido luego de realizar el proceso de

preparación mencionado anteriormente en la etapa 6 de la metodología seguida, al cupón expuesto a 360 horas en la caldera horizontal de tipo pirotubular.

Figura 6. Imagen del análisis realizado de Microscopía electrónica de Barrido (SEM) a una probeta expuesta al ambiente corrosivo durante 360 horas (1000x).



Fuente: Laboratorio de Microscopía – Universidad Industrial de Santander

La imagen mostrada en la figura 6 correspondiente a un tiempo de exposición de 360 horas, revela la formación de dos capas correspondientes a la zona 1 y zona 2. La zona 2 presenta un espesor promedio de 37,59 μm , la cual corresponde a la capa interna adyacente a la superficie del metal constituida principalmente por cromo, oxígeno y hierro al igual que otros elementos como carbono, silicio, molibdeno, vanadio, manganeso y wolframio. Respecto a la zona 1, esta capa presenta un espesor de aproximadamente 46,63 μm y se evidencia una considerable reducción en la cantidad de Cr presente en la capa al igual que otros elementos como el Si, Mo, V y W que desaparecen completamente.

Con la ayuda del análisis de difracción de rayos X (DRX) y el análisis de espectroscopia foto-electrónica de rayos X (XPS) se pudo inferir que los óxidos de hierro presentes corresponden a magnetita (Fe_3O_4), α -hematita (Fe_2O_3) y wüstita (FeO) y una espinela de hierro-manganeso-oxígeno, mientras que los óxidos de cromo corresponden principalmente a cromita (Cr_2O_3). De acuerdo con la literatura y con lo obtenido en el análisis de energía de dispersión de rayos X (EDS) se confirma que la magnetita, la wüstita y la cromita se encuentran en mayor proporción en la capa interna, mientras que, la α -hematita y la espinela de hierro-manganeso-oxígeno se encuentran en la capa externa, esto, debido a que la concentración de oxígeno disponible para reaccionar es menor cerca del metal en comparación con la presente en la zona más cercana a la atmósfera oxidante³⁶.

La formación de los óxidos de hematita y magnetita se producen por la difusión de Fe^{2+} hacia el exterior, que se oxida a Fe^{3+} . La velocidad de crecimiento de la capa está controlada por la velocidad de reacción del catión Fe^{2+} con el oxígeno y el vapor de agua. La espinela de hierro-manganeso-oxígeno y la cromita son responsables de las propiedades protectoras de la capa generada, pero en atmósferas con presencia de vapor de agua, la cantidad de hierro de esta capa se ve fuertemente incrementado, disminuyendo por tanto su carácter protector³⁷.

La wüstita es un óxido de tipo p, es decir, deficitario en cationes y por tanto de alta conductividad iónica, por esto el carácter protector del FeO es muy inferior al de la magnetita y la hematita. La wüstita se produce debido a la migración de oxígeno en la aleación a lo largo de los bordes de grano para formar óxido de cromo³⁸.

Finalmente, es posible inferir que la presencia de grietas y porosidad en las capas producto de la presencia de vapor de agua en el ambiente real de corrosión, como

³⁶ *Ibíd.*

³⁷ MUELAS GAMO, Raúl. *Op. Cit.*

³⁸ *Ibíd.*

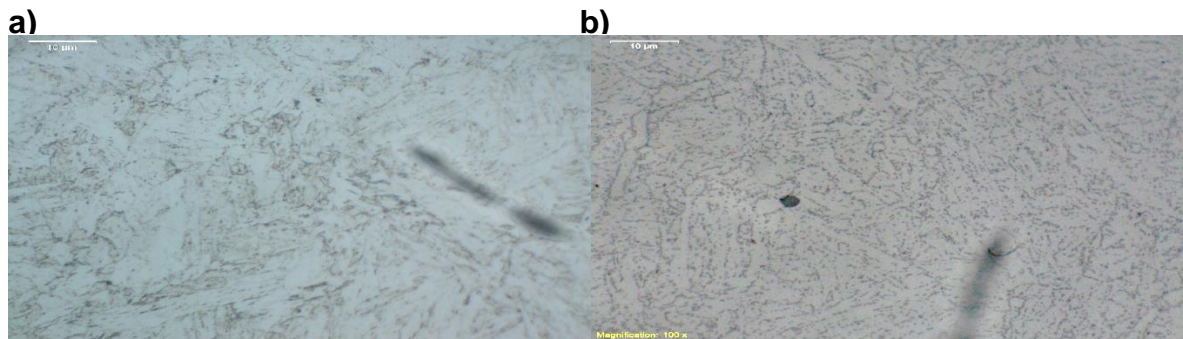
se muestra en la figura 6, no afecta en gran medida las características protectoras de las capas formadas manteniendo una estructura compacta y homogénea frente al avance de la corrosión³⁹.

Los resultados obtenidos por el análisis de microscopia electrónica de barrido (SEM) realizado a los cupones con tiempos de exposición de 24, 48, 120 y 240 horas se encuentran en el anexo O.

4.6 ANÁLISIS METALGRÁFICO.

Para este análisis se realizó una caracterización metalográfica del acero ASTM A335 P92 para determinar posibles cambios microestructurales por efecto de la temperatura y el tiempo de exposición al contacto con la atmosfera de combustión.

Figura 7. Micrografía del acero ASTM A335 P92 a) blanco y después de b) 360 horas de exposición a 1000x.



Fuente: Laboratorio de Metalografía – Universidad Industrial de Santander.

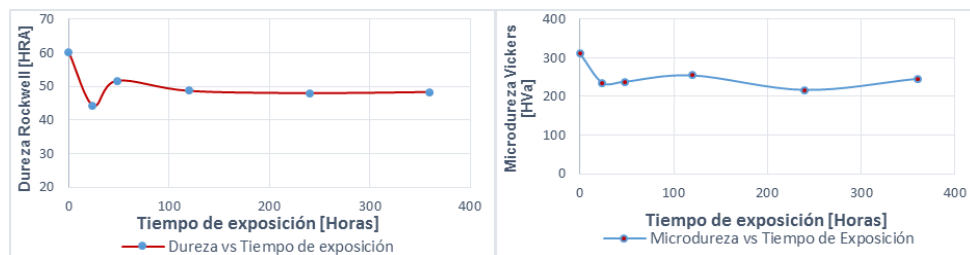
Inicialmente, como se observa en la figura 7 (a), que corresponde a la micrografía obtenida del acero ASTM A335 P92 a 1000x en su estado inicial (blanco), es posible evidenciar que el acero está compuesto por una matriz ferrítica y una

³⁹ ODETTI, Héctor, et al. Química General. Santa Fe ediciones: Universidad Nacional del Litoral, 2006. p. 23-41. ISBN: 987-508-596-0

microestructura martensítica revenida producto de un tratamiento térmico que es muy común en este tipo de aceros⁴⁰.

En la figura 7 (b) es posible observar que al exponer el acero a una temperatura de 850°C y al ambiente de gases de combustión la microestructura martensítica se deforma, al igual que se evidencia la precipitación de carburos en los bordes de grano posiblemente de molibdeno, vanadio, wolframio entre otros en las zonas más oscuras que están presentes en la matriz ferrítica, esto, producto de la difusión atómica por efecto de la alta temperatura^{41 42}; a temperaturas elevadas el carbono empieza a liberarse de la matriz debido a que se encuentra sobresaturado y reacciona con los elementos de la aleación para su formación y posterior precipitación de carburos. Asimismo, es posible notar la transformación de la estructura martensítica de la matriz a estructura ferrítica debido al efecto producido por la presencia de cromo que actúa como elemento estabilizador de la matriz ⁴³.

Figura 8. a) Dureza vs tiempo de exposición b) Microdureza vs tiempo de exposición.



a)

b)

⁴⁰ SERNA GIL, José Anibal; MERCHÁN, Rafael y AFANADOR DÍAZ, Wilson. Aceros ferríticos Cromo Molibdeno. Piedecuesta: ICP - Instituto Colombiano del Petróleo centro de investigación y desarrollo, Copyright, 1999, p. 4-15

⁴¹ BARBADIKAR, Dipika, et al. Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En: International Journal of Pressure Vessels and Piping. Junio-julio, 2015, vol.132-133, p. 97-105

⁴² SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline, et al. Evaluación del daño por carburización de un tubo retirado de servicio de un horno de pirólisis. En: Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina. Diciembre, 2010, vol.20, no.2, p.19-30

⁴³ RODRÍGUEZ PÉREZ, J.; SANTOS SÁNCHEZ, E.; PEÑA BALLESTEROS, Dario; SANDOVAL AMADOR, A.; y ESTUPIÑAN DURÁN, H. A. Op. Cit,

4.7 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA.

Para el análisis de dureza y microdureza los datos obtenidos por los equipos se encuentran en el anexo P y a partir de estos se construyó la figura 8.

A partir de las gráficas presentadas en la figura 8 se puede analizar que la dureza y microdureza para el acero ASTM A 335 P92 presentan leves variaciones con respecto al tiempo de exposición. Los cupones antes de ser expuestos al ambiente corrosivo tienen valores de 60,2 HRA y 310,9 HV de dureza y microdureza respectivamente.

Se hace notoria una leve disminución de la dureza del material hasta un valor de 48 HRA, este hecho se debe al proceso cíclico experimental y al incremento de la temperatura hasta un valor de 850°C, lo que conlleva la precipitación principalmente de carburos de cromo en los límites de grano, por lo que se presenta una mayor fragilidad y por ende la disminución de la dureza del acero^{44 45}.

El hecho de la disminución de la microdureza hasta un valor de 235,0 HV se debe posiblemente por la distribución de los elementos que están presentes en la matriz del metal, debido a la temperatura y el tiempo de exposición, esta distribución no es homogénea y es posible encontrar puntos en donde exista mayor porcentaje de carbono, lo cual se puede observar en el análisis metalográfico (figura 7 (a) y (b)) en donde se observan cambios en el tamaño de grano.

⁴⁴ BARBADIKAR, Dipika, et al. Op. Cit

⁴⁵ SAAVEDRA RUEDA, Jaqueline, et al. Op. Cit

5. CONCLUSIONES

Se determinó que el comportamiento cinético del acero ASTM A335 P92 expuesto al ambiente corrosivo (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O) a temperatura de 850°C para los tiempos de exposición de 24, 48, 120, 240 y 360 horas, presentó un comportamiento de tipo parabólico $x^2 = kt$, siendo este comportamiento característico por la formación de óxidos protectores tales como magnetita, cromita y una espinela de hierro-manganeso-oxígeno para este caso de estudio. El valor obtenido para la constante cinética K_p fue de $3 \times 10^{-7} \text{ g}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$.

Se calculó la velocidad de corrosión con el fin de analizar el comportamiento del acero ASTM A335 P92. Después de realizada la experimentación se obtuvo el mayor valor de la velocidad de corrosión en las primeras 24 horas de exposición, siendo este de 79,56 mpy. Para este caso de estudio, los parámetros que controlan el comportamiento de la velocidad de corrosión a altas temperaturas son la variación de la ganancia de masa y el tiempo de exposición, pudiéndose inferir que a medida que aumenta el tiempo de exposición, el espesor de la capa de corrosión formada también aumenta y por lo tanto la velocidad de corrosión disminuye hasta un valor final de 12,58 mpy.

Teniendo en cuenta que la temperatura de trabajo del acero ASTM A335 P92 es de alrededor de 620°C , en este trabajo de investigación se logró determinar que el acero presenta un buen comportamiento ante la exposición en una atmósfera corrosiva ocasionada por la combustión de gas natural, a temperatura de 850°C y presión atmosférica debido a las condiciones cíclicas de trabajo.

Finalmente, se concluye que el acero ASTM A335 P92 se considera apto para la implementación como material utilizado en la fabricación de calderas generadoras

de energía, teniendo en cuenta la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión del material, resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

6. RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, los autores de este trabajo de investigación recomiendan:

- ✓ La experimentación del mismo acero ASTM A335 P92, pero haciendo uso de calderas industriales que manejen otro tipo de combustible diferente al gas natural con el fin de obtener el efecto corrosivo de diferentes atmósferas a altas temperaturas sobre el material.
- ✓ Hacer la experimentación en un ambiente real de corrosión bajo condiciones isotérmicas para comparar el efecto sobre la ley cinética de corrosión y velocidad de corrosión del material.

BIBLIOGRAFÍA

AYALA BLANCO, Elizabeth; APARICIO ARIZA, Adriana y GARCIA SÁNCHEZ, Eduardo. Revisión del cálculo de poder calorífico y punto de rocío del gas natural y de la estimación de sus incertidumbres. En: Revista ION. Julio, 2016, vol.29, no.2, p. 85-97.

BARBADIKAR, Dipika R, et al. Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En: International Journal of pressure vessels and pipes. Agosto-septiembre, 2015, vol.132-133, p. 97-105.

BARBADIKAR, Dipika, et al. Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En: International Journal of Pressure Vessels and Piping. Junio-julio, 2015, vol.132-133, p. 97-105.

BIRKS, Neil; MEIER, Gerald H y PETTIT, Federick. Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals. University of Pittsburgh: Cambridge University Press 2da edición, marzo, 2006. ISBN: 978-0521480420

CALLISTER, William. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Utah: Editorial Reverté S.A., 1995. ISBN: 9788429172539.

FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO, Ángel Gabriel. Estudios Físico-Químicos y de corrosión a elevada temperatura para el diseño de nuevos fluidos almacenadores de energía en centrales solares de concentración. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, 2013, 347p.

FLORES BRICEÑO, Ranulfo. Corrosión y protección de metales. Texto Universitario. Huacho: Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica, 2012, 86p.

FUJII, C.t; y MEUSSNER, R. Oxide structures produced on Iron-Chromium alloys by a dissociative mechanism. En: Journal of the electrochemical society. Febrero-julio, 1963, vo.110, p.1195-1204.

GONZÁLES FERNÁNDEZ, José; Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (España) y Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España). Teoría y Práctica de la lucha contra la Corrosión. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, 1984.

GÓNZALES GUTIÉRREZ, Ana Gabriela. Evaluación de la corrosión y pasivación del acero inoxidable 316l expuesto al aditivo BLAST ATFM, bajos las normas ASTM G1-03 y A 380-99. Reporte técnico. México: Universidad autónoma de México. Instituto de energías renovables-IER, 2014, 22p.

I, Holf; GRABKE, H y SCHMIDT, P. Carbon transport through oxide scales on Fe-Cr alloys. En: Oxidation of metals. Abril, 1998, vol.29, p. 289-306.

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

JONSSON, T, et al. Oxidation of Fe-10Cr in O₂ and in O₂+H₂O environment at 600°C: A microstructural investigation. En: Corrosion Science. Octubre, 2013, vol.75, p. 326-336.

LAI, George Y. High-Temperature Corrosion and Materials Applications. Ohio: Copyright. (ASM International, Ed.), 2007. p. 10-65.

MAYORGA, Natalia y RUEDA, María. Evaluación de la corrosión del acero ASTM A335 P92 sometido a altas temperaturas bajo una atmósfera de oxidación-nitridación típica de una refinería. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2017, 86p.

MOYA NEVAREZ, Diana, et al. Efecto de tratamiento térmico en aleaciones FeAl_{1%} at Li expuestas a pruebas de oxidación en diferentes temperaturas. En: Scientia et Technica Año XIII. Septiembre, 2007, vol.1, no.36, p. 643-645.

MUELAS GAMO, Raúl. Recubrimientos resistentes a los fenómenos de degradación en las nuevas turbinas generadoras de energía por vapor de agua. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2016, 375p.

NEMOJÓN, Diego y TOCAR, Angie. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionado por la combustión de mezclas de gases utilizados en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015, 72p.

ODETTI, Héctor, et al. Química General. Santa Fe ediciones: Universidad Nacional del Litoral, 2006. p. 23-41. ISBN: 987-508-596-0

PARRA SUA, Johanna. Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de Bi₂TiO₅. Tesis de

maestría. Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, 2014, 72p.

PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid y VÁSQUEZ QUINTERO, Custodio. Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado. En: Ingeniería y Universidad. Julio-diciembre, 2011, vol.15, no.2, p. 359-372.

PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid; ESTUPIÑAN D, Hugo; CHACÓN NAVA, José; INFAZON, Danaies y ALVAREZ, Amaury. Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. En: El Reventón Energético. Julio-diciembre, 2014, vol.12, no.2, p. 5-13.

PEÑA BALLESTEROS, Darío Yesid; VÁSQUEZ QUINTERO, Custodio; LAVERDE CATAÑO, D. y SERNA GIL, A. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. En: Revista De Metalurgia. Marzo-abril, 2012, vol.48, no.2, p. 97-106.

RODRÍGUEZ PÉREZ, J.; SANTOS SÁNCHEZ, E.; PEÑA BALLESTEROS, Dario; SANDOVAL AMADOR, A.; y ESTUPIÑAN DURÁN, H. A. Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K₂SO₄ - NaCl. En: Revista Ingeniería y Desarrollo. Enero-junio, 2016, vol.34, no.1, p. 44-63.

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

SERNA GIL, José Aníbal y AFANADOR Wilson. Laboratorio de corrosión a temperatura alta. PICAT. Piedecuesta: ICP- ECOPETROL, 2000.

SERNA GIL, José Anibal; MERCHÁN, Rafael y AFANADOR DÍAZ, Wilson. Aceros ferríticos Cromo Molibdeno. Piedecuesta: ICP - Instituto Colombiano del Petróleo centro de investigación y desarrollo, Copyright, 1999, p. 4-15.

SERRANO, Sebastián. Evaluación del comportamiento corrosivo a altas temperaturas del acero ASTM A335 P92 expuesto a una atmósfera de combustión de refinería simulada: oxidación-carburación. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniera Química. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de ingenierías fisicoquímica, 2017, 79p.

Standard, A. (s.f.). Standar Practice for Preparation of Metallographic Specimens. Designation: E3-95. Unites States: Copyright ASTM.

TRISTANCHO R., José; HOLGUÍN, María; y RAMÍREZ, Luis. Corrosión a alta temperatura de los recubrimientos metálicos NiCr y NiCrBSiFe depositados mediante proyección térmica. En: Prospect. Enero-junio, 2015, vol.13, no.1, p. 32-38.

YOUNG, David John. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Cambridge, UK: Tim Burstein, 2008. p. 1-26. ISBN: 978-0-08-044587-8

ANEXOS

ANEXO A. GENERALIDADES Y EVOLUCIÓN DEL ACERO ASTM A335 P92

Los aceros son ampliamente utilizados en las industrias y el funcionamiento en los procesos a altas temperaturas se ve notablemente influenciado por el tipo de acero que se utilice. Los aceros ferríticos - martensíticos tienen un porcentaje alto de utilización en plantas de producción de energía por poseer cantidades de cromo en su composición en el rango de 9 a 12 % en peso, lo cual ayuda a mantener las propiedades mecánicas del material⁴⁶.

La evolución de los aceros ferríticos- martensíticos se da a partir de la década de 1960, y debido a la adición y sustitución sucesiva de elementos como Mo, W, V, Nb, N, se mejoran las propiedades mecánicas a medida de su evolución.

Tabla A.1. Evolución de los aceros ferríticos-martensíticos 9-12 %Cr-Mo.

Año	Adición o sustitución de los elementos	Nombre del acero	Temperatura de trabajo – rotura Creep 105h(Mpa)
1960-70	Adición de Mo, Nb, V a aceros 9-12 % Cr	EM12, HT9, HT91.	565°C-60MPa.
1970-85	Optimización del C, Nb y V	HCM12, T91, HSCM2S.	593°C-100MPa.
1985-95	Sustitución parcial de W por Mo	P92, HCM12A	620°C-140MPa.
1995-act	Incremento de W y adición de Co	NF12, SAVE12.	650°C-180MPa.

⁴⁶ FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO, Ángel Gabriel. Estudios Físico-Químicos y de corrosión a elevada temperatura para el diseño de nuevos fluidos almacenadores de energía en centrales solares de concentración. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Madrid, 2013, 347p.

Para este caso de estudio el acero de interés es el ASTM A335 P92 utilizado en tubos de calderas, supercalentadores e intercambiadores de calor de las industrias las cuales se hace uso del transporte y/o generación vapor. Esta aleación se comporta muy bien al trabajar bajo condiciones de altas temperaturas gracias su equilibrio y la resistencia a la corrosión.

En la tabla A.2 se presenta la composición del algún acero ferríticos de grado P segundo la norma ASTM A 335.

Tabla A.2. Composición de aceros ferríticos Cr-Mo según normas ASTM A-335.

Composición %							
Grado	C	Mn	P _{máx}	S	Si	Cr	Mo
P1	0.10-0.20	0.30-0.80	0.025	0.025	0.10-0.50	--	0.44-0.65
P2	0.10-0.20	0.30-0.61	0.025	0.025	0.10-0.30	0.50-0.61	0.44-0.65
P5	0.15 máx	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 máx	4.0-6.0	0.44-0.65
P9	0.15 máx	0.30-0.60	0.025	0.025	0.025-1.0	8.0-10.0	0.9-1.10
P11	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50-1.0	1.0-1.5	0.44-0.65
P22	0.05-0.15	0.30-0.60	0.025	0.025	0.50 máx	1.90-2.60	0.87-1.13
P91	0.08-0.12	0.30-0.60	0.025	0.025	0.20-0.50	8.0-9.50	0.85-1.05

La adición de cada uno de los elementos aleantes en el acero influyen en este dependiendo de los componentes como se muestra a continuación⁴⁷:

Carbono: Elemento que aumenta la dureza y resistencia del acero, en aceros para aplicaciones a altas temperaturas el contenido de carbono se disminuye hasta 0,1 % para asegurar la ductilidad en las operaciones de soldeo, doblado y pegado. También se debe considerar que para alcanzar una adecuada resistencia a la

⁴⁷ FLORES BRICEÑO, Ranulfo. Corrosión y protección de metales. Texto Universitario. Huacho: Universidad Nacional José Faustino Sánchez Carrión, Facultad de Ingeniería Química y Metalúrgica, 2012, 86p

termofluencia el límite inferior de composición de este elemento en la aleación es de 0,07%.

Manganeso: La adición de manganeso se debe esencialmente para reducir la fragilización en caliente del acero ASTM A335 P92 a temperaturas superiores a 950°C, lo cual se convierte en un mecanismo de falla durante las operaciones. Además, favorece la maleabilidad, formando carburos estables y refuerza la disolución de los sólidos.

Molibdeno: Este elemento aumenta la resistencia al ablandamiento durante el templado, limita el crecimiento del grano estructural del acero, incrementa la resistencia a la fluencia en caliente.

Cromo: En pequeñas cantidades (más de 0.5%), es un elemento estabilizador y formador de carburos. En mayores cantidades (más de 9%) incrementa la resistencia del acero a la corrosión.

Níquel: Mejora las propiedades del acero frente a la fluencia, reduce el coeficiente de dilatación térmica y disminuye las conductividades eléctricas y térmicas.

Wolframio: Este elemento refuerza las soluciones sólidas, contribuye a la resistencia a la fluencia a altas temperaturas, además de desarrollar dureza frente a altas temperaturas en el proceso de templado.

Vanadio: Este elemento tiene la capacidad de aumentar la resistencia, la tenacidad y la dureza del acero ASTM A335 P92; además, debido a su formación de carburos, estabiliza la estructura normalmente a altas temperaturas, al igual que minimiza la tendencia al crecimiento de grano permitiendo el tratamiento térmico de este acero a elevadas temperaturas.

Niobio: Incrementa la resistencia a la termofluencia, previene el engrosamiento de granos y de precipitados, por lo cual aumenta la resistencia a la corrosión a altas temperaturas.

Boro: Combinado con el Molibdeno, este elemento mejora la resistencia y estabilidad en el acero.

Nitrógeno: En aceros de baja aleación se emplea para favorecer la dureza superficial, este elemento es un reforzador intersticial en las disoluciones sólidas lo cual se consigue mediante a difusión de níquel naciente en la superficie del acero.

Aluminio: El aluminio actúa como un agente desoxidante, aumenta la resistencia frente a la exfoliación.

Silicio: Mejora la resistencia a la corrosión sin perder ductilidad, además mejora la estabilidad superficial del acero.

Fosforo: Este elemento es añadido con el fin de proveer un mayor límite elástico al acero, y aumentar su resistencia a la corrosión atmosférica.

Azufre: La adición de azufre se debe principalmente para aumentar la maquinabilidad del acero, empleándolo además como aditivo que mejora la mecanización.

ANEXO B. RELACIÓN DE *PILLING-BEDWORTH*

La velocidad de oxidación (es decir, la velocidad de aumento del espesor de la película) y la tendencia de la película a proteger el metal de una posterior oxidación están relacionados con los volúmenes relativos de óxido y de metal. La relación de estos volúmenes, denominada relación de *Pilling-Bedworth*, se determina mediante la siguiente expresión⁴⁸:

$$\text{relación } P - B = \frac{A_O * P_M}{A_M * P_O} \quad (1. b)$$

De la ecuación (1.b) A_O es el peso molecular (o peso fórmula) del óxido, A_M es el peso atómico del metal y P_O y P_M son las densidades respectivas del óxido y del metal. En los metales que tienen una relación P-B menor que la unidad, la película de óxido tiende a ser porosa y no protectora porque es insuficiente para cubrir la superficie del metal. Si la relación es mayor que la unidad aparece una tensión de compresión en la película a medida que se forma. Si esta relación es mayor que 2, el recubrimiento continuo de óxido puede romperse y descohesionarse, dejando expuesta continuamente una superficie metálica nueva y desprotegida⁴⁹.

⁴⁸ CALLISTER, William. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Utah: Editorial Reverté S.A., 1995. ISBN: 9788429172539.

⁴⁹ *Ibíd.*

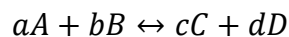
ANEXO C. TERMODINÁMICA DE OXIDACIÓN EN ALTAS TEMPERATURAS

Desde el punto de vista termodinámico, las reacciones de formación de los óxidos metálicos de interés industrial se encuentran favorecidas, puesto que transcurren con cambios de energía libre estándar (ΔG°) negativos a cualquier temperatura. Estando G, descrita por la segunda ley de la termodinámica⁵⁰:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1. c)$$

donde ΔH y ΔS representan la variación de entalpía y entropía respectivamente, siendo T la temperatura.

La energía libre de Gibbs para una reacción dada es:



la cual, puede ser expresada en términos de energía de Gibbs estándar ΔG , mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2. c)$$

donde ΔG° es la variación de energía libre de una reacción cuando todas las especies presentes están en sus estados estándar, R es la constante de los gases, T es la temperatura y “a” es la actividad termodinámica de las especies, la cual describe la desviación del estado estándar.

⁵⁰ FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO, Ángel Gabriel. Op. Cit.

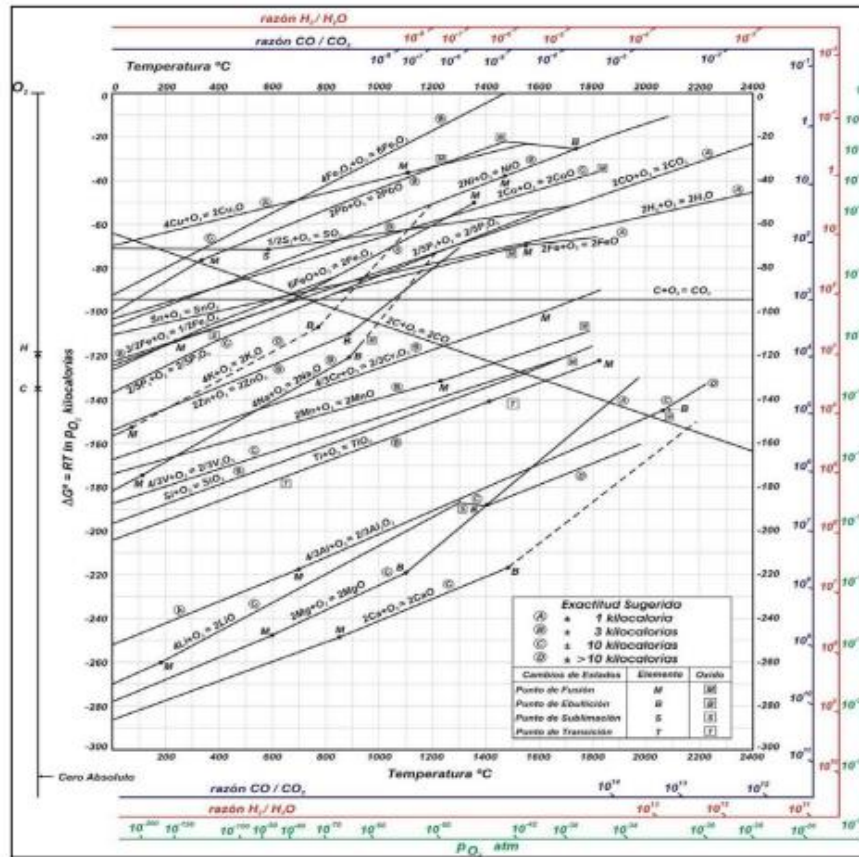
A medida que los valores de ΔG° se hacen negativos los óxidos son más estables y en el caso de los óxidos metálicos la estabilidad se reduce con el aumento de la temperatura. La estabilidad de los óxidos puede ser determinada mediante el estudio de los diagramas de ΔG° vs la temperatura, los cuales se conocen como diagramas de Ellingham/Richardson⁵¹.

Los diagramas de ***Ellingham/Richardson*** son una herramienta muy importante, ya que permite determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los diferentes óxidos a determinadas condiciones. Los óxidos cuyas reacciones tienen valores menores de la energía libre son los más estables y son los que tienen mayor probabilidad para formarse de acuerdo con determinadas condiciones⁵².

⁵¹ FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO, Ángel Gabriel. Op. Cit.

⁵² PARRA SUA, Johanna. Op. Cit.

Figura C.1. Diagrama de Ellingham/Richardson



Estos diagramas de equilibrio presentan las siguientes limitaciones, por lo que deben consultarse con precaución⁵³:

- Los diagramas corresponden únicamente a condiciones de equilibrio, obviando posibles subenfriamientos en el material tras los cuales no recuperan la situación de equilibrio.
- No consideran la formación de especies gaseosas que pueden variar las condiciones de equilibrio, así como la formación de productos intermedios.
- Solo se tienen en cuenta componentes puros, omitiendo las impurezas normalmente presentes en procesos industriales.

⁵³ FERNÁNDEZ DÍAZ-CARRALERO, Ángel Gabriel. Op. Cit.

- Los diagramas se basan en datos termodinámicos sin tener en cuenta consideraciones cinéticas.

ANEXO D. CROMATOGRAFIA DE LA MEZCLA DE GASES.

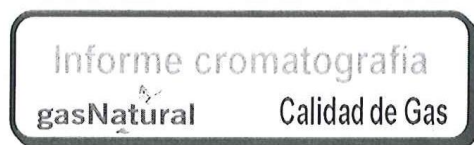
Toro Ceballos, Gonzalo

De: Toro Ceballos, Gonzalo
Enviado el: lunes, 06 de marzo de 2017 11:53 a.m.
Para: 'kafarov@uis.edu.co'
Asunto: Solicitud propiedades del gas natural suministrado a la UIS

Buenos días

Remito información de la cromatografía típica del gas entregado por nuestra compañía, de acuerdo a su solicitud fechada 28-feb-2017.

Respecto de la temperatura y presión son las que pueden ser medidas en el punto de consumo.



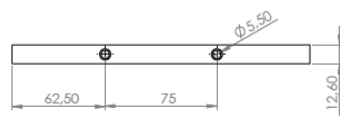
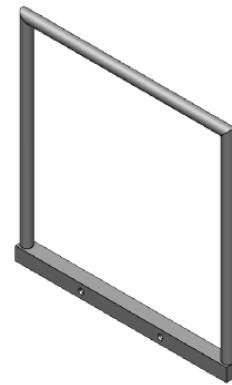
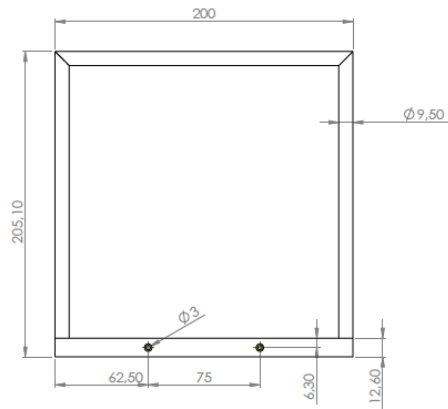
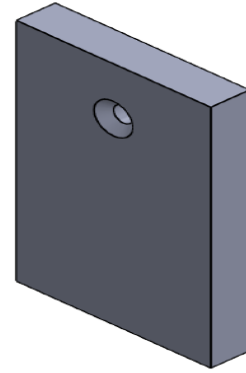
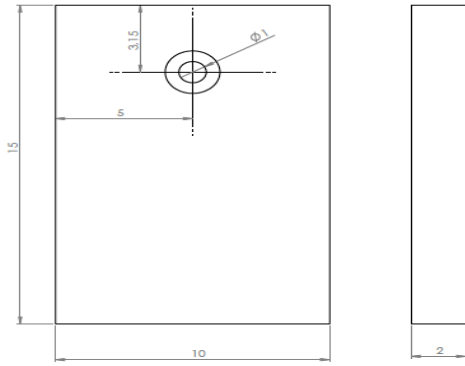
Composición cromatografía	B/manga, F. Blanca
	Mol %
NITROGEN	0.4756
CARBON DIOXIDE	1.8267
METHANE	89.0637
ETHANE	5.6357
PROPANE	1.9436
i-BUTANE	0.3953
n-BUTANE	0.3456
i-PENTANE	0.1351
n-PENTANE	0.0753
C6+ 47/35/17	0.0898
NEOPENTANE	0.0000
Heating Value Gross BTU Dry	1084.76
Relative Density Gas Corr.	0.6381
Densidad Real (kg/m3)	0.7781

ANEXO E. CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LA CALDERA

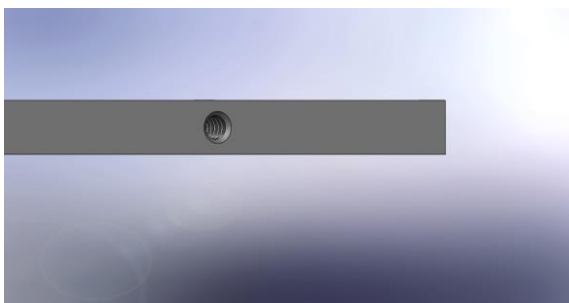
Tabla G.1. Características y condiciones de operación de la caldera

Caldera Universidad Industrial de Santander		Ubicación: Bienestar Universitario	
Tipo de caldera: Horizontal de tipo pirotubular.		Marca: Continental	# de serie: CC 0760
Tiempo de operación: 10 años continuos		Año de fabricación: 2007	Capacidad: 30 BHp
Presión de diseño: 150 [psi]		# de inventario: 78735	Modelo: E52C 30C-2C
Presión de operación: 100 [psi]		Año de implementación de tratamiento de agua y suavizador: 2017	
Temperatura de los gases: Indicador dañado		Temperatura pirómetro infrarrojo: 850 °C	
Hora de arranque: 6:00 a.m.	Hora de parada: 6:00 p.m.	Purga: 6:00 p.m.	
Exceso de aire: 12%	Flujo de gas: 11,85 m ³ /h	Tiempo de enfriamiento y calentamiento: No registrado	
Presión de entrada del gas combustible: 5 [psi]		Presión regulada del gas combustible: 0,5 [psi]	
Nivel de tubo Pyrex del Macdonall: 80%		Nivel del tubo Pyrex del tanque de agua: 80%	
Quemador: Esta cubierto por una carcasa			

ANEXO F. DISEÑO DE CUPONES Y PORTACUPONERA.



Todas las medidas estan dadas en milímetros.



ANEXO G. ESTUDIO TÉRMICO

El estudio térmico fue realizado a la caldera horizontal pirotubular ubicada en el departamento de Bienestar Universitario de la Universidad Industrial de Santander, en la zona media de la caldera por medio del visor ubicado en la parte trasera de esta, donde se obtuvo el valor de temperatura radiante emitida por los cupones.



Se hizo uso de un termómetro infrarrojo portátil de alta temperatura (DT-8859) y se hicieron cuatro mediciones a diferentes horas de funcionamiento de la caldera y finalmente se obtuvo un valor de 850°C



Tabla G.1. Medición temperatura radiante.

T1 [°C]	T2 [°C]	T3 [°C]	T4 [°C]
854	850	849	847
Temperatura promedio			
850 °C			

ANEXO H. CÁLCULO DE LA GANANCIA DE MASA Y DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO DEL ACERO ASTM A335 P92.

Tabla J.1. Ganancia de masa

Área de los cupones = 4 cm²

Tiempo [Horas]	Cupón	Duplicado	Masa Ganada [g/cm ²]	Promedio Masa Ganada [g/cm ²]
24	1	1,1	0,0044	0,0044
		1,2	0,0044	
48	2	2,1	0,0048	0,0048
		2,2	0,0048	
120	3	3,1	0,0072	0,0070
		3,2	0,0068	
240	4	4,1	0,0085	0,0086
		4,2	0,0086	
360	5	5,1	0,0107	0,0104
		5,2	0,0102	

Tabla J.2. Ganancia ganada por unidad de área

Tiempo [Horas]	Cupón	Duplicado	Masa inicial [g]			Promedio [g]	Masa final [g]			Promedio [g]
24	1	1,1	1,9801	1,9799	1,9800	1,9800	1,9976	1,9977	1,9978	1,9977
		1,2	2,1237	2,1232	2,1234	2,1234	2,1409	2,1409	2,1410	2,1409
48	2	2,1	2,0868	2,0868	2,0869	2,0868	2,1065	2,1061	2,1057	2,1061
		2,2	1,9459	1,9459	1,9458	1,9459	1,9655	1,9650	1,9651	1,9652
120	3	3,1	2,2359	2,2361	2,2360	2,2360	2,2650	2,2648	2,2649	2,2649
		3,2	2,0906	2,0906	2,0906	2,0906	2,1178	2,1178	2,1178	2,1178
240	4	4,1	2,2410	2,2415	2,2420	2,2415	2,2755	2,2755	2,2755	2,2755
		4,2	1,9575	1,9577	1,9578	1,9577	1,9921	1,9923	1,9922	1,9922
360	5	5,1	2,1677	2,1676	2,1676	2,1676	2,2104	2,2104	2,2105	2,2104
		5,2	2,2018	2,2018	2,2017	2,2018	2,2425	2,2426	2,2425	2,2425

CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN CON RESPECTO AL TIEMPO.

Velocidad corrosión [31] $=Vel_{corr} = \frac{K}{\rho * A} \frac{\Delta W}{t}$, donde:

A =	Área=	4 cm ²
t =	Tiempo=	[h]
K =	Contante =	3,45x10 ⁶
ρ =	densidad =	7,82 g/cm ³
ΔW =	ganancia de masa =	[g]

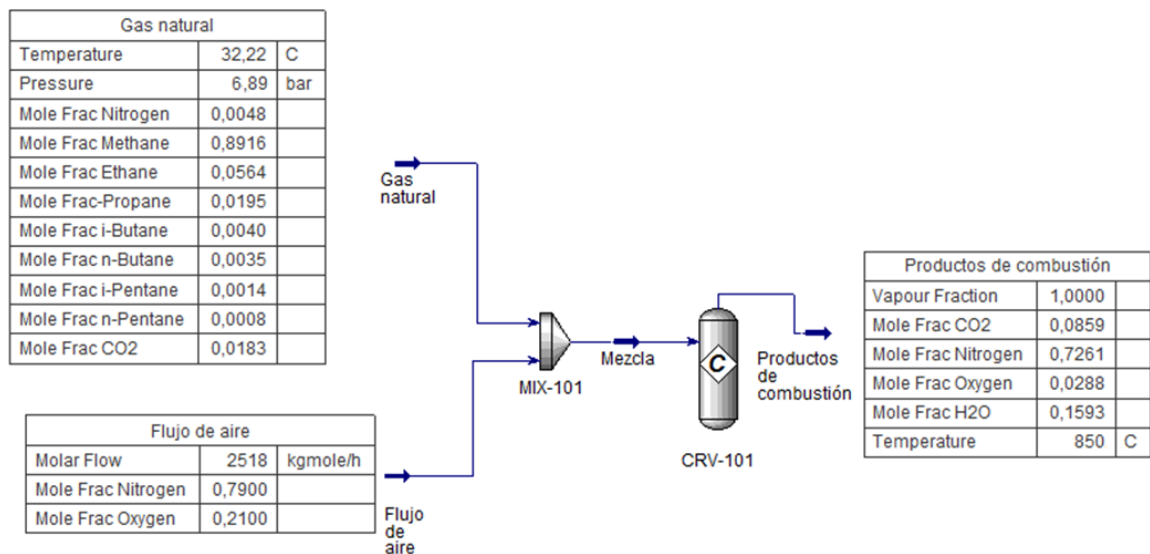
Tabla J.3. Velocidad de corrosión

Tiempo [Horas]	Cupón	Duplicado	Ganancia de masa ΔW [g]	Velocidad de corrosión [mpy]	Ganancia de masa Promedio ΔW [g]	Velocidad de corrosión Promedio [mpy]
24	1	1,1	0,0177	80,0118	0,0176	79,5597
		1,2	0,0175	79,1077		
48	2	2,1	0,0193	43,6222	0,0193	43,6222
		2,2	0,0193	43,6222		
120	3	3,1	0,0289	26,1281	0,0280	25,3597
		3,2	0,0272	24,5912		
240	4	4,1	0,0340	15,3695	0,0343	15,4825
		4,2	0,0345	15,5955		
360	5	5,1	0,0428	12,8983	0,0418	12,5819
		5,2	0,0407	12,2655		

ANEXO I. SIMULACIÓN EN ASPEN HYSYS PARA LA DETERMINACIÓN DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN

Para determinar los productos de combustión teóricos en el interior de la caldera, se hizo necesario el uso del software Aspen Hysys V.8.8, en el cual se suministró la respectiva composición del gas natural como combustible (anexo D), con un exceso de aire del 12% y flujos volumétricos de estas corrientes y las diferentes condiciones reales de trabajo de la caldera (anexo E).

Figura K.1. Simulación en Hysys para hallar productos de combustión



Se determinaron los componentes y la composición molar de los gases de combustión y por ende la atmosfera oxidantes real teórica a trabajar (CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O).

ANEXO J. COMPARACIÓN CINÉTICA

Con el objetivo de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los obtenidos por otros trabajos de investigación en los cuales se hizo uso del acero ASTM A335 P92 como material de estudio, expuesto en un ambiente y condiciones de corrosión controlados a nivel de laboratorio; a continuación, se muestran los datos de ganancia de masa a diferentes tiempos de exposición.

Tabla K.1. Datos ganancia de masa

Temperatura = 700 °C	
Tiempo [Horas]	Ganancia de masa [g/cm²]
0	0
1	0,000092
3	0,000120
10	0,000216
30	0,000670
100	0,001239
150	0,001535

Fuente: "Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A335 P92 a altas temperaturas", realizada por: Infanzón Cárdenas D y Álvarez Cortes E.

Tabla K.2. Datos de ganancia de masa

Temperatura = 700 °C	
Tiempo [Horas]	Ganancia de masa [g/cm²]
0	0
1	0,004341
3	0,006714
10	0,009534
30	0,022207

Temperatura = 700 °C	
Tiempo	Ganancia de masa
100	0,039841
150	0,056746

Fuente: Evaluación de la corrosión a temperatura alta de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de k_2SO_4 -NaCl”, realizada por: Rodríguez Pérez J y Santos Sánchez E.

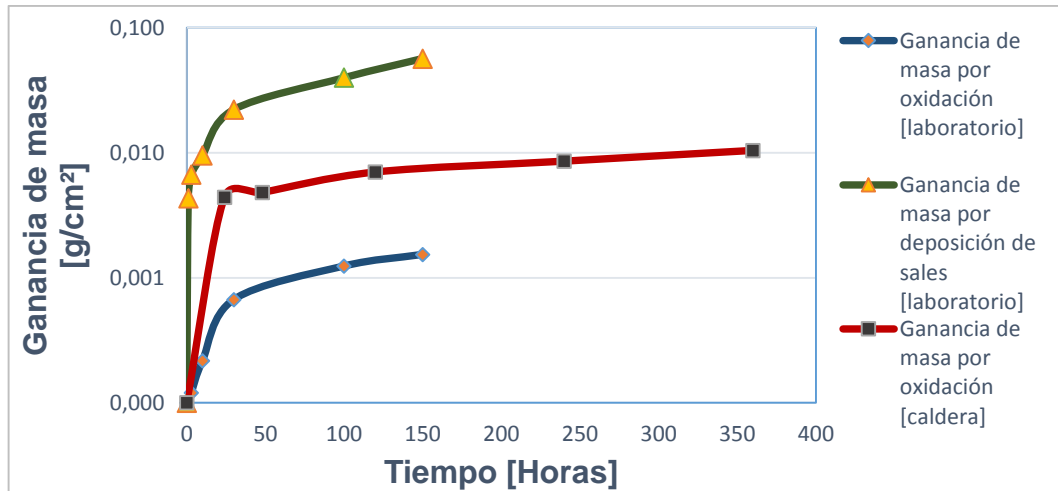
Tabla K.3. Datos de ganancia de masa

Temperatura = 850 °C	
Tiempo [Horas]	Ganancia de masa [g/cm²]
0	0
24	0,0044
48	0,0048
120	0,0070
240	0,0086
360	0,0104

Fuente: Elaboración propia.

Los datos de estas tres tesis de investigación son plasmados en la figura K.1.

Figura K.1. Ganancia de masa de las diferentes fuentes de comparación vs tiempo



Fuente: Elaboración propia

En la figura K.1. se puede observar un notorio cambio en las curvas de las ganancias de masa de las diferentes investigaciones para el acero ASTM A335 P92, se demuestra que cuando se trabaja a mayor temperatura el orden de magnitud de la ganancia de masa por unidad de área aumenta, como lo es el caso de la presente investigación donde se trabajó a una temperatura de 850°C en comparación con la curva de ganancia de masa para oxidación a nivel laboratorio la cual fue trabajada a una temperatura de 700°C donde la velocidad de corrosión claramente es menor.

También se puede observar que para los cupones con depósitos de sales y temperaturas de exposición de 700°C se presenta un incremento en el orden de magnitud notorio en comparación con las otras dos curvas, presentando la mayor velocidad de corrosión para este material.

De las tres curvas se puede demostrar que el acero ASTM A335 P92 expuestos a diferentes temperaturas y con agentes externos sigue presentando la misma tendencia parabólica a la corrosión y que la ganancia de masa muestra una proporcionalidad directa a medida que pasa el tiempo de exposición y es expuesto a mayor temperatura, lo cual quiere decir que, a mayor tiempo de exposición ya sea

en los hornos a nivel de laboratorio o a nivel exposición real en la caldera se da la mayor ganancia de masa en los cupones.

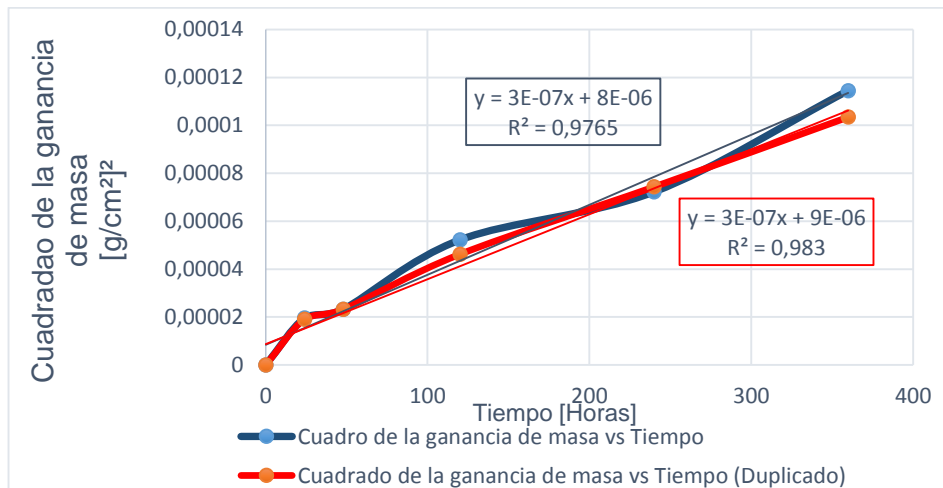
ANEXO K. CÁLCULO DE LA CONSTANTE Kp

Tabla M.1. Datos del cuadrado de la ganancia de masa y promedio del cuadrado de la ganancia de masa

Tiempo [Horas]	Cupón	Duplicado	Cuadrado ganancia de masa [g/cm ²] ²	Promedio cuadrado ganancia de masa [g/cm ²] ²
24	1	1,1	0,0000196	1,94E-05
		1,2	0,0000191	
48	2	2,1	0,0000233	2,33E-05
		2,2	0,0000233	
120	3	3,1	0,0000522	4,92E-05
		3,2	0,0000462	
240	4	4,1	0,0000723	7,33E-05
		4,2	0,0000744	
360	5	5,1	0,0001145	1,09E-04
		5,2	0,0001035	

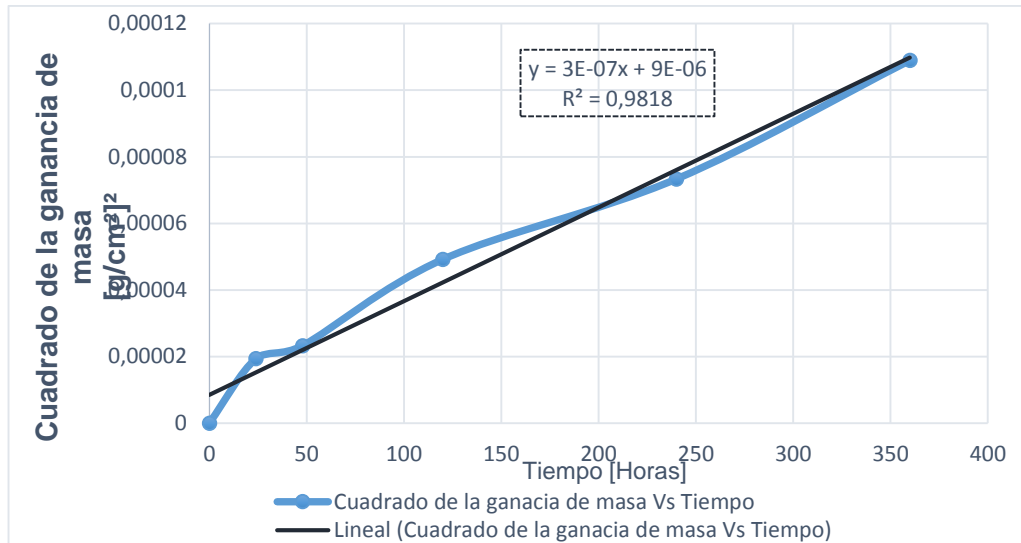
Fuente: Elaboración propia

Figura M.1. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para los respectivos cupones y su duplicado



Fuente: Elaboración propia

Figura M.2. Promedio cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo



Fuente: Elaboración propia

A continuación, se hace una breve comparación de los datos que se obtuvieron, con los datos obtenidos por los trabajos de investigación del anexo J.

Tabla M.2. Resultados obtenidos a nivel laboratorio por diferentes investigaciones hechas al Acero ASTM A335 P92

Material	Exposición	Temperatura [°C]	Tiempo [horas]	K _p [g²/cm⁴*h]
Acero ASTM A335 P92	Ambiente oxidante controlado a nivel de laboratorio [2]	700	150	1,56 x 10 ⁻⁸
	Ambiente oxidante controlado a nivel laboratorio, cupones con deposición de sales [12]			2,0 x 10 ⁻⁵

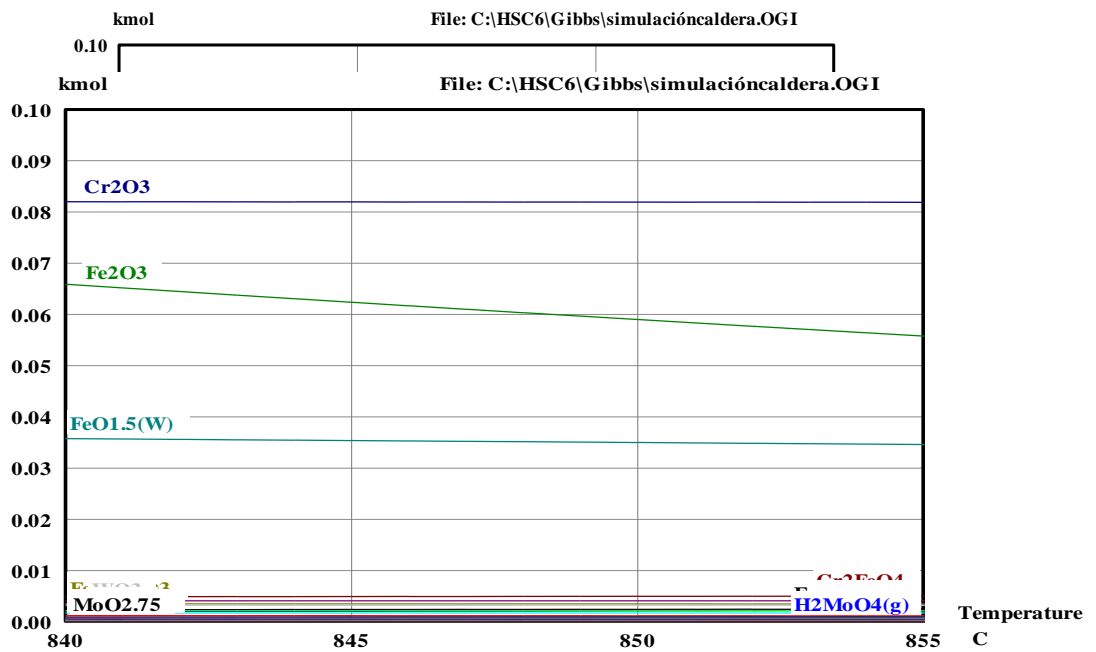
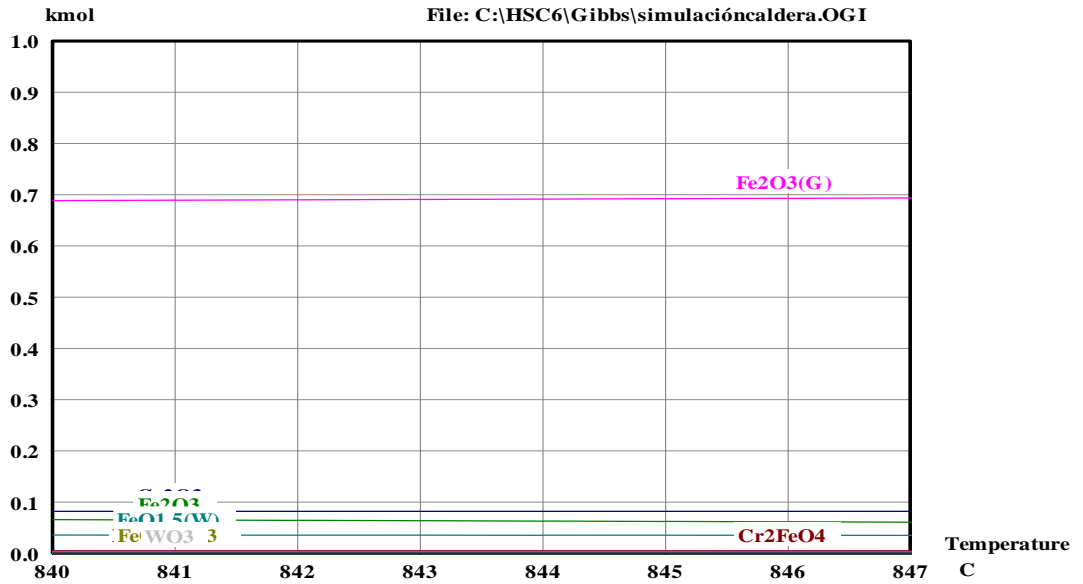
Con los datos de las constantes cinéticas de los trabajos de investigación, se puede observar efectivamente que para el acero ASTM A335 P92 al ser sometido y/o

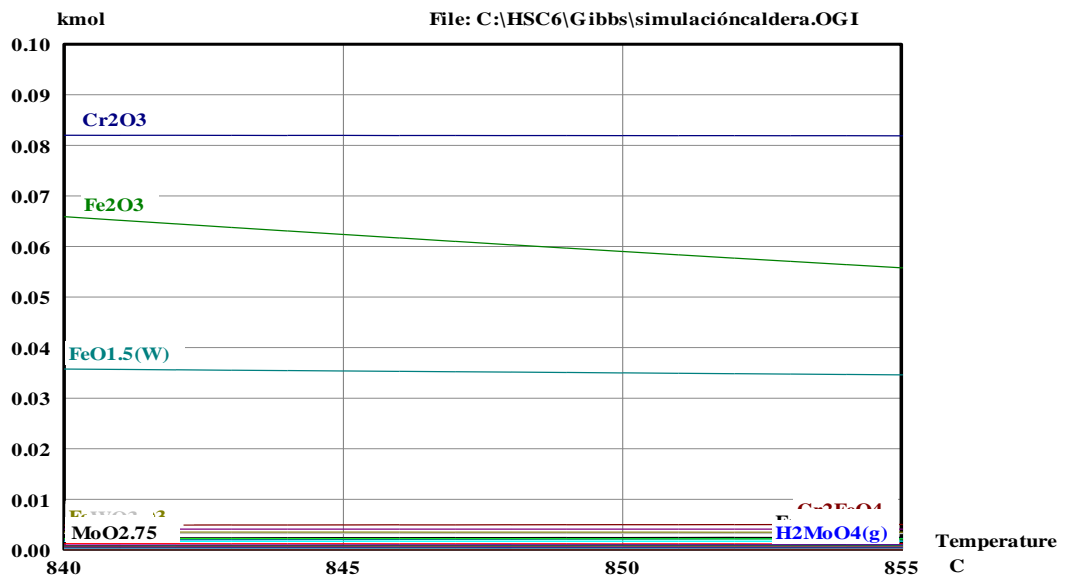
expuesto a temperaturas más altas en un ambiente de oxidación presentan una mayor magnitud en su constante cinética, y por ende, una mayor ganancia de masa.

En el presente trabajo, el acero fue sometido a temperaturas mayores a 850 °C y presentó una constante cinética de $3 \times 10^{-7} \frac{g^2}{cm^4 \cdot h}$, que comparada con la investigación en la cual se trabajó con una temperatura de 700 °C a nivel de laboratorio donde el valor de esta constante fue de $1,56 \times 10^{-8} \frac{g^2}{cm^4 \cdot h}$ se observa un valor de K_p menor en el ambiente simulado al obtenido en el ambiente real, cabe resaltar que esta constante aumentó su orden de magnitud cuando el metal en el ambiente simulado de laboratorio y 700°C se puso en contacto con una mezcla de sales de K_2SO_4 -NaCl alcanzando un valor de $2 \times 10^{-5} \frac{g^2}{cm^4 \cdot h}$.

De lo anterior podemos concluir que, el aumento de la temperatura favorece la difusión en estado sólido, por lo cual se da la formación de una capa de óxido con mayor espesor lo cual traduce a mayor ganancia de masa. Este hecho se puede observar con la capa de óxido uniforme formada sobre la superficie del material en la figura 4 presentada en el análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Por otro lado, la presencia de un agente externo como las sales en la superficie del metal acelera el proceso de oxidación, lo cual se ve reflejado con un aumento en el valor de la constante cinética.

ANEXO L. SIMULACIÓN PRODUCTOS TEÓRICOS UTILIZANDO EL SOFTWARE HSC CHEMISTRY 6.0





ANEXO M. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Tabla M.1. Metodología empleada para el análisis de Difracción de rayos X DRX

METODOLOGÍA DE TRABAJO		
Preparación de las Muestras	Los especímenes seleccionados de las muestras fueron montados y ajustados directamente sobre la plataforma de la cuna Eureka del equipo D8 DISCOVER.	
Condiciones de Registro	El registro de datos por difracción de rayos-X con incidencia rasante se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 DISCOVER con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:	
	Voltaje (kV)	40
	Corriente (mA)	40
	Rendija de Divergencia (mm)	0,6
	Rendijas Soller Primario (°)	2,5
	Rendijas Soller Secundario (°)	0,2
	Tamaño de Paso (° 2Theta)	0,02
	Tiempo por paso (s)	0,1
	Rango de registro (° 2 Theta)	10 a 70
	Radiación	CuKα1
	Filtro	No
	Uso de Anti-dispersor de Aire	No
	Detector	Centelleo (0D)
	Tipo de barrido	Continuo
Tiempo de medición (h)	3	
Ángulo de incidencia (° Theta)	1,5	
Ensayo	DRX-05	Registro de datos y análisis cualitativo por haz rasante (Difracción de Rayos X)
Observaciones	<ul style="list-style-type: none"> • Análisis Cualitativo Los análisis cualitativos se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2014) del <i>International Centre for Diffraction Data</i> (ICDD).	
Tratamiento de las muestras	Ninguno	

Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander.

Tabla M.2. Código correspondiente a cada cupón en el laboratorio

Código interno de laboratorio	Referencia cliente	Descripción o Clasificación Preliminar de la muestra
17410001	P92 - C1; 10 días	El sustrato es acero ASTM A335 P92, el cual es un acero ferrítico.
17410002	P92 - C1; 2 días	El sustrato es acero ASTM A335 P92, el cual es un acero ferrítico.
17410003	P92 - C1; 15 días	El sustrato es acero ASTM A335 P92, el cual es un acero ferrítico.
17410004	P92 C1; 5 días	El sustrato es acero ASTM A335 P92, el cual es un acero ferrítico.

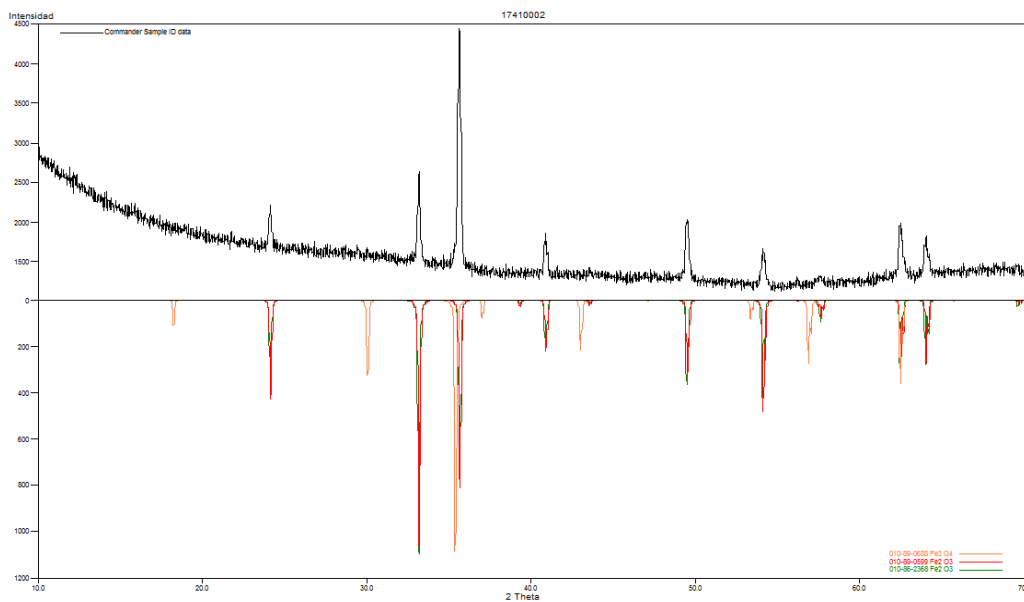
Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander.

Tabla M.3. Resultados DRX de cada uno de los cupones analizados

Muestra N°	17410001			
Tabla 1. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del <i>International Centre for Diffraction Data</i> (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17410001.				
	FASE	PDF No.	NOMBRE	
Cristalino	Fe ₂ O ₃	010-76-8395	α-Hematita	
	Fe ₃ O ₄	010-89-3854	Magnetita	
Muestra N°	17410002			
Tabla 2. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del <i>International Centre for Diffraction Data</i> (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17410002.				
	FASE	PDF No.	NOMBRE	
Cristalino	Fe ₂ O ₃	010-86-2368	α-Hematita	
	Fe ₂ O ₃	010-89-0599	α-Hematita	
	Fe ₃ O ₄	010-89-0688	Magnetita	
Nota:	• En el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones con poca intensidad que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos PDF-2 (2014).			
Muestra N°	17410003			
Tabla 3. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del <i>International Centre for Diffraction Data</i> (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17410003.				
	FASE	PDF No.	NOMBRE	
Cristalino	Fe ₂ O ₃	010-76-8396	α-Hematita	
	Fe ₃ O ₄	010-80-7683	Magnetita	
	Fe	010-71-4649	Hierro	
	Fe _{0.929} O	010-74-1882	Wustita	
	Fe	010-81-8773	Hierro	
	Fe _{0.914} O	010-79-1970	Wustita	
Nota:	• En el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones con poca intensidad que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos PDF-2 (2014).			
Muestra N°	17410004			
Tabla 4. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del <i>International Centre for Diffraction Data</i> (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17410004.				
	FASE	PDF No.	NOMBRE	
Cristalino	Fe ₂ O ₃	010-76-8398	α-Hematita	
	Fe ₃ O ₄	010-89-3854	Magnetita	
	Fe ₂ O ₃	010-88-2359	α-Hematita	
Nota:	• En el perfil de difracción experimental se observaron reflexiones con poca intensidad que no pudieron ser asignadas a alguna fase reportada en la base de datos PDF-2 (2014).			

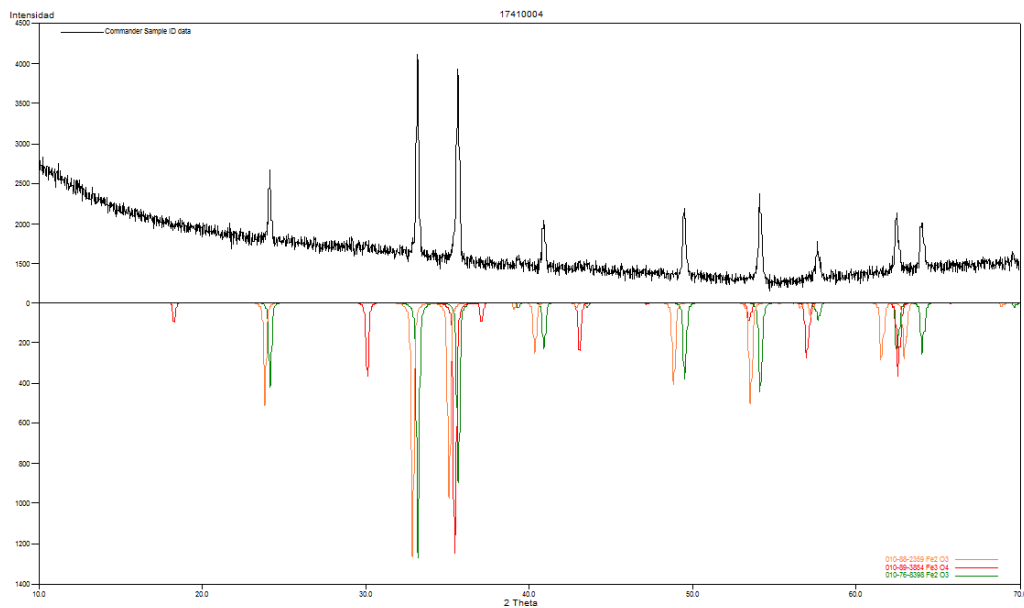
Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander.

Figura M.1. Resultados de los compuestos detectados por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX) para el cupón con tiempo de exposición de 48 horas.



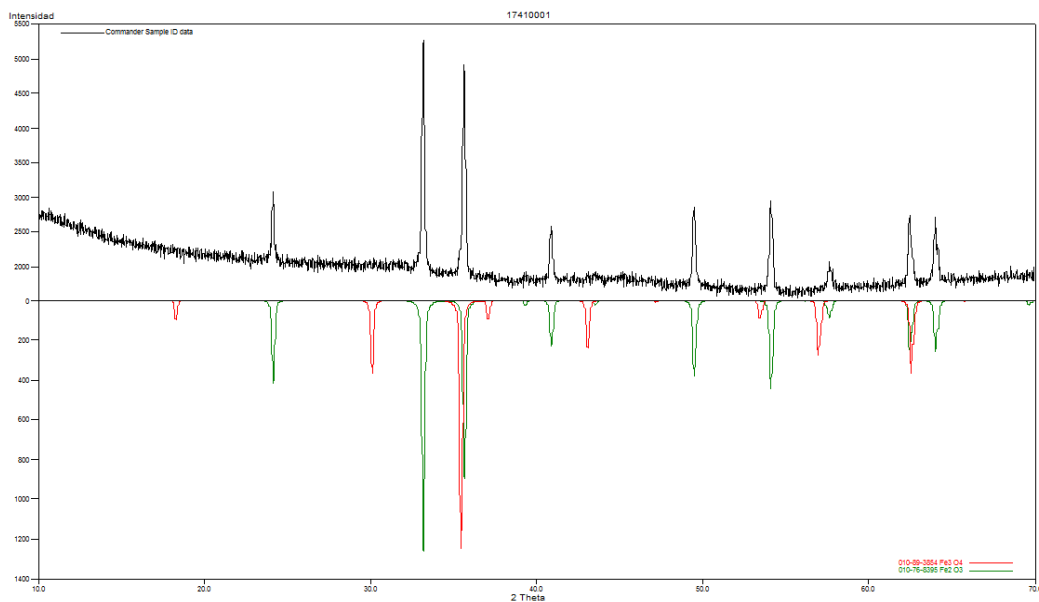
Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander

Figura M.2. Resultados de los compuestos detectados por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX) para el cupón con tiempo de exposición de 120 horas.



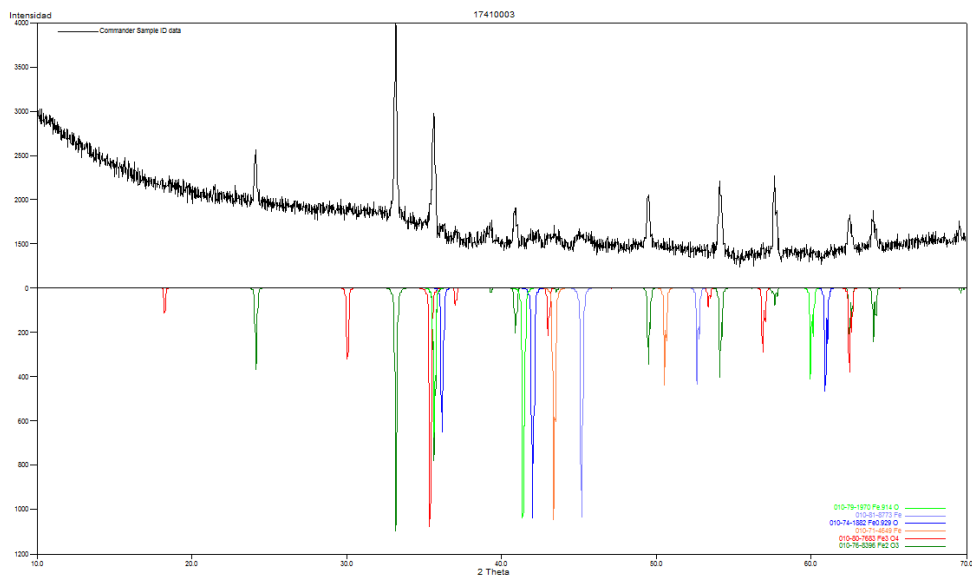
Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander

Figura M.3. Resultados de los compuestos detectados por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX) para el cupón con tiempo de exposición de 240 horas.



Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander

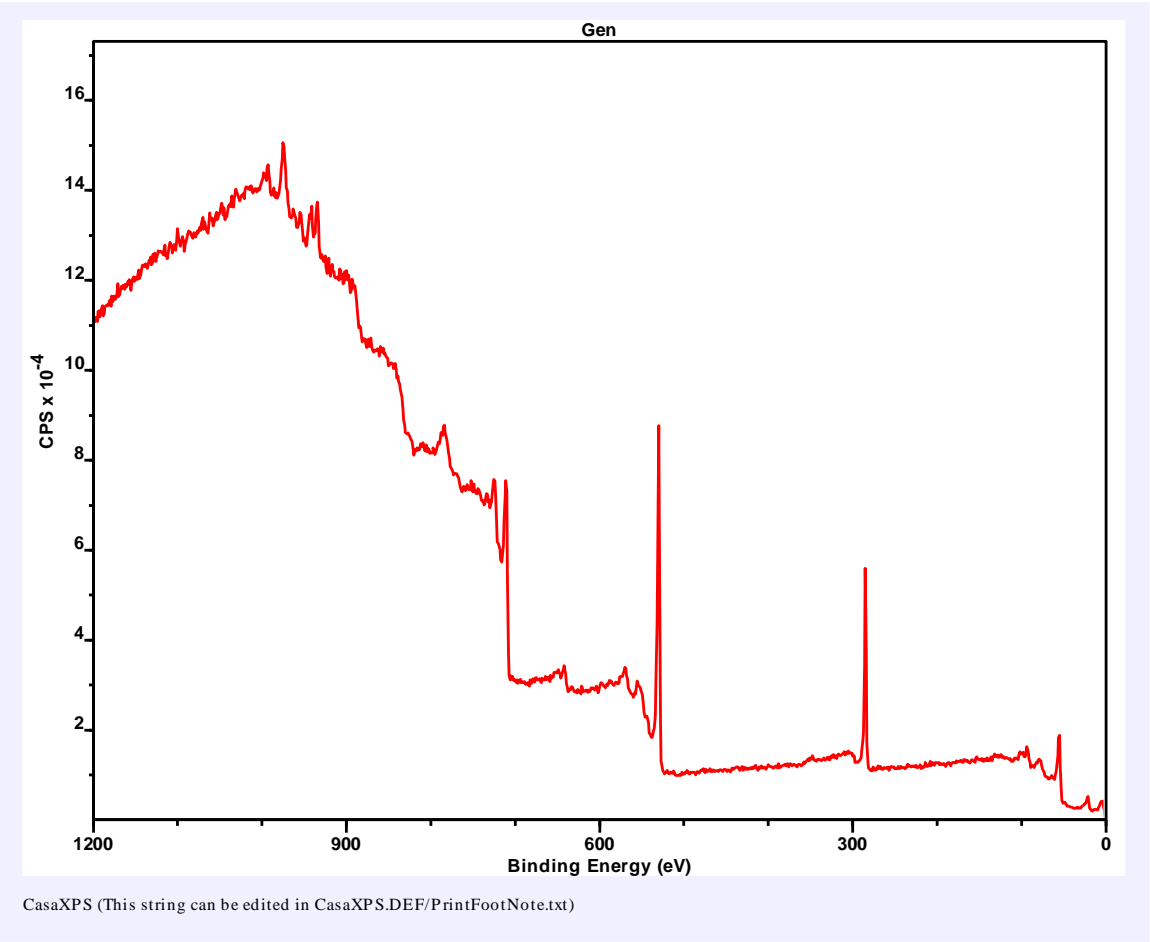
Figura M.3. Resultados de los compuestos detectados por medio del análisis de difracción de rayos X (DRX) para el cupón con tiempo de exposición de 360 horas.



Fuente: Laboratorio de Rayos X, Universidad Industrial de Santander

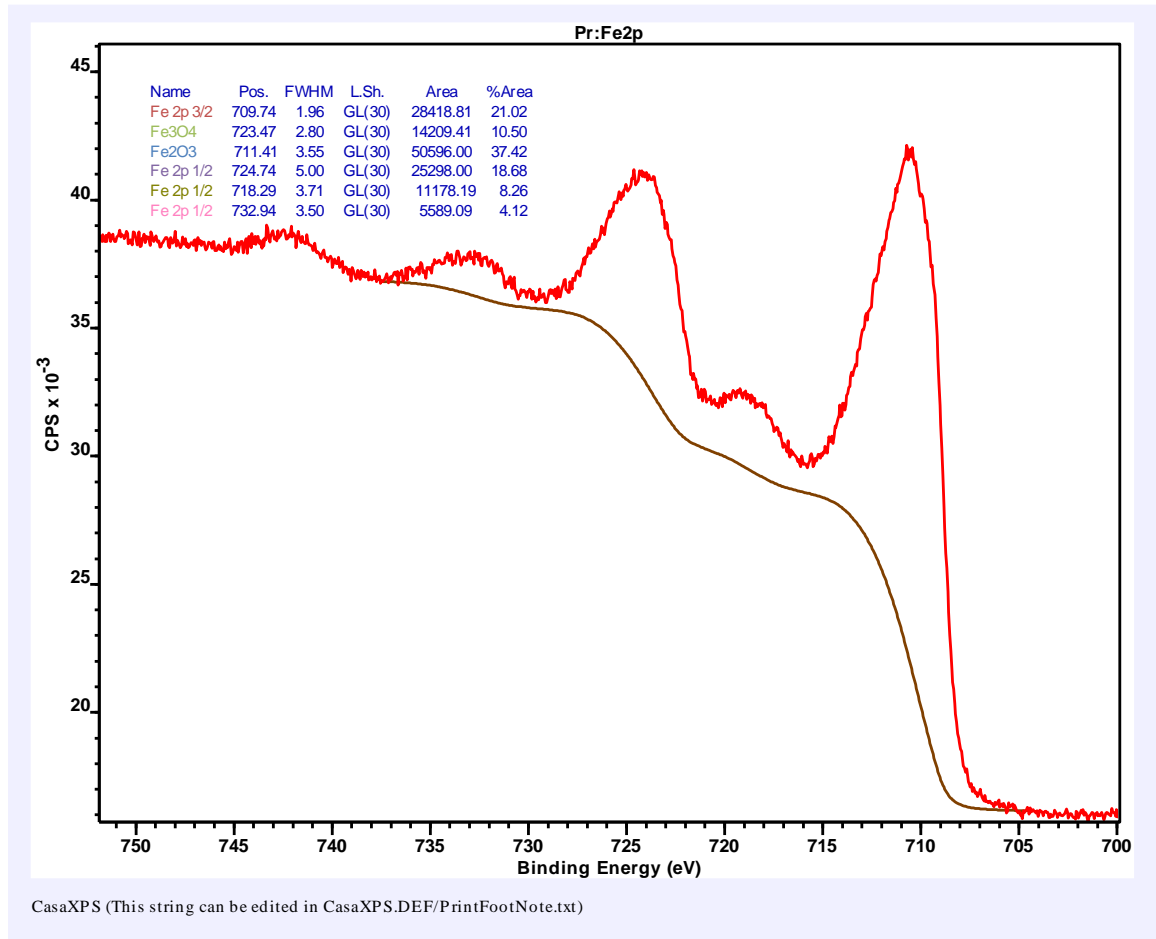
ANEXO N. ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).

Espectro General



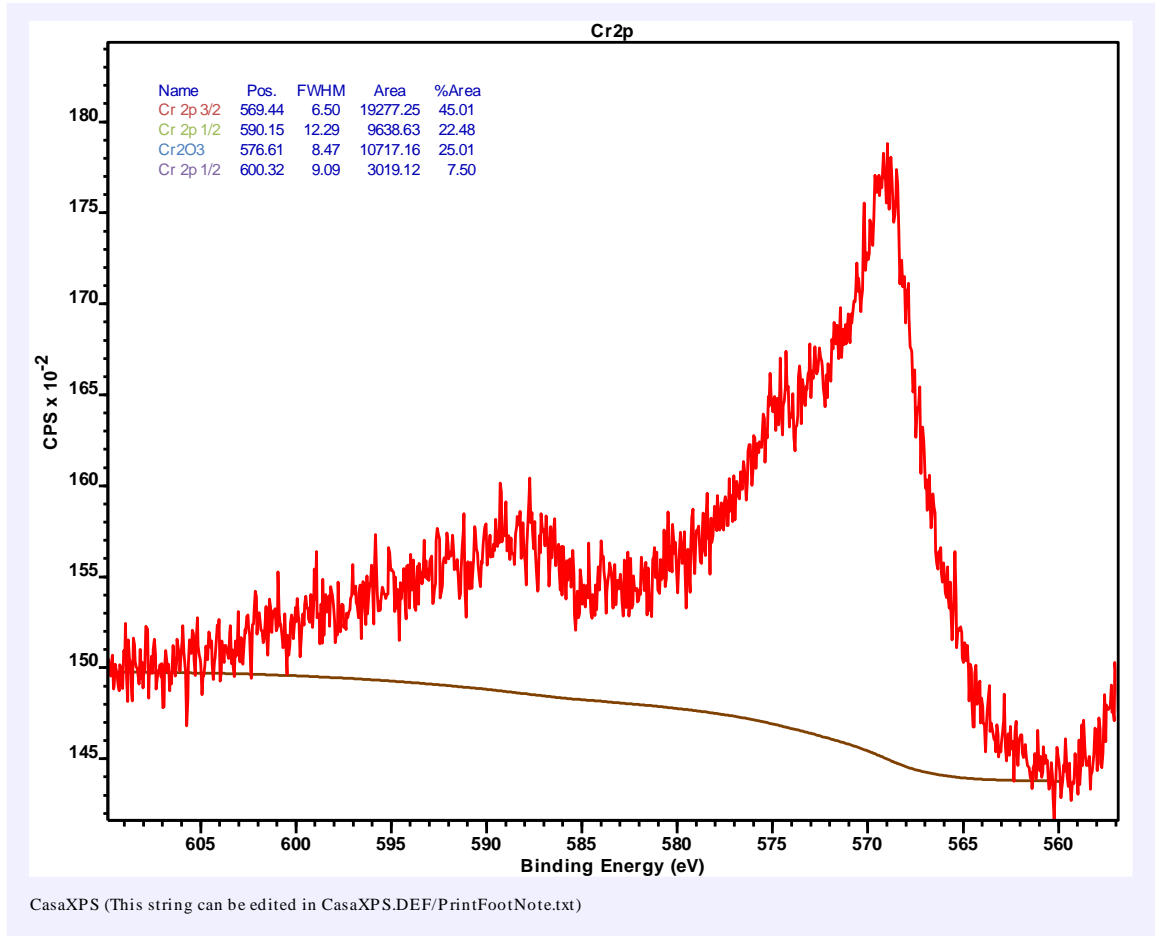
Espectro de alta resolución de Hierro 2p

Productos encontrados: Fe₃O₄, Fe₂O₃.



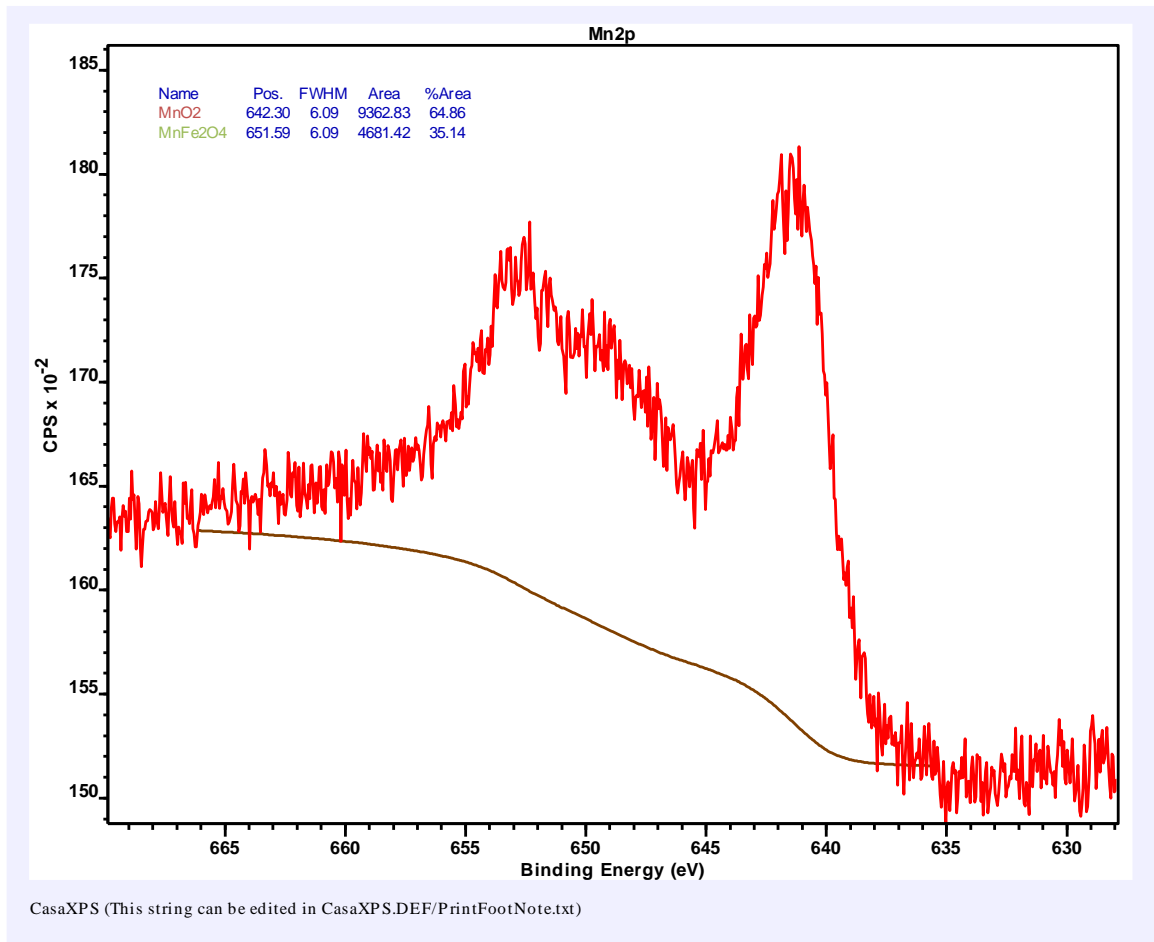
Espectro de alta resolución de Cromo 2p

Productos encontrados: Cr₂O₃.



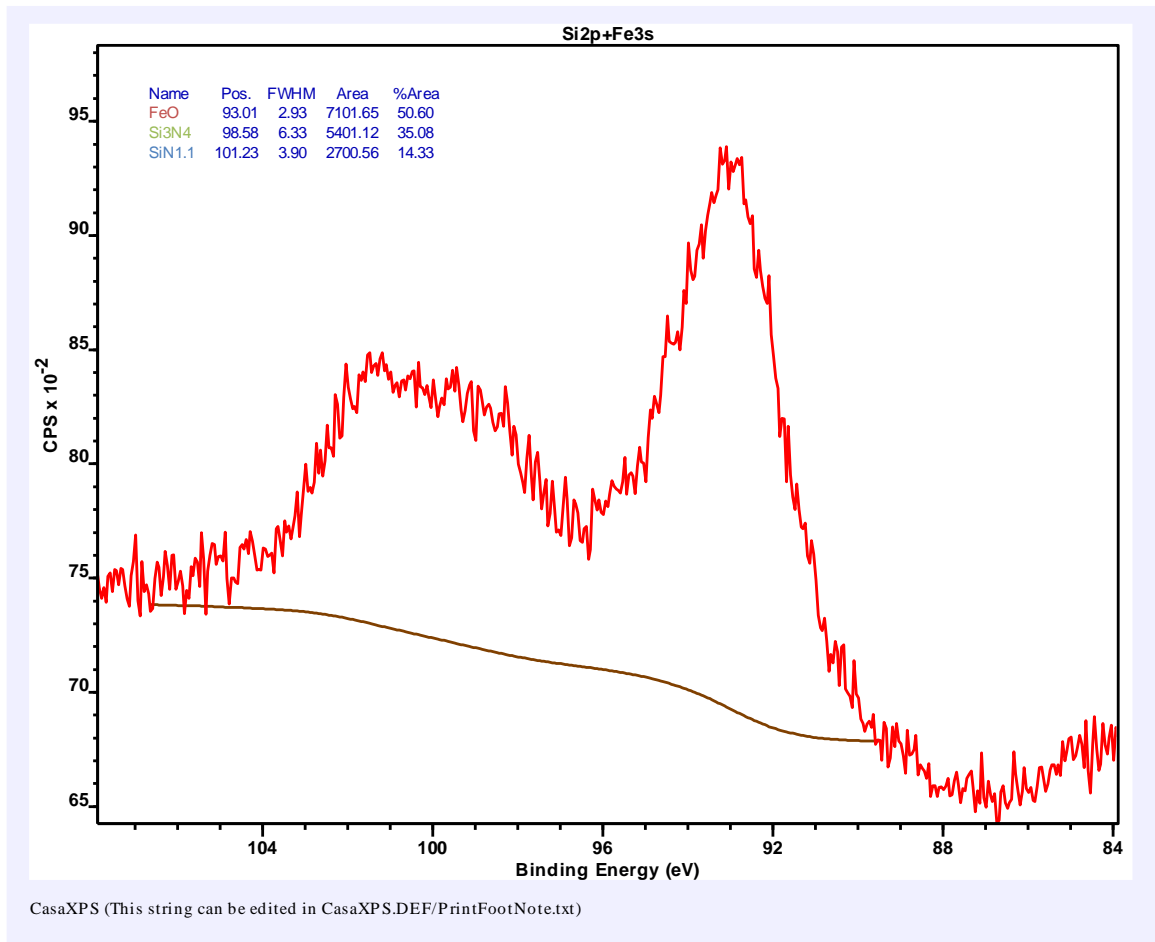
Espectro de alta resolución de Manganeso Mn 2p

Productos encontrados: MnO₂, MnFe₂O₄.



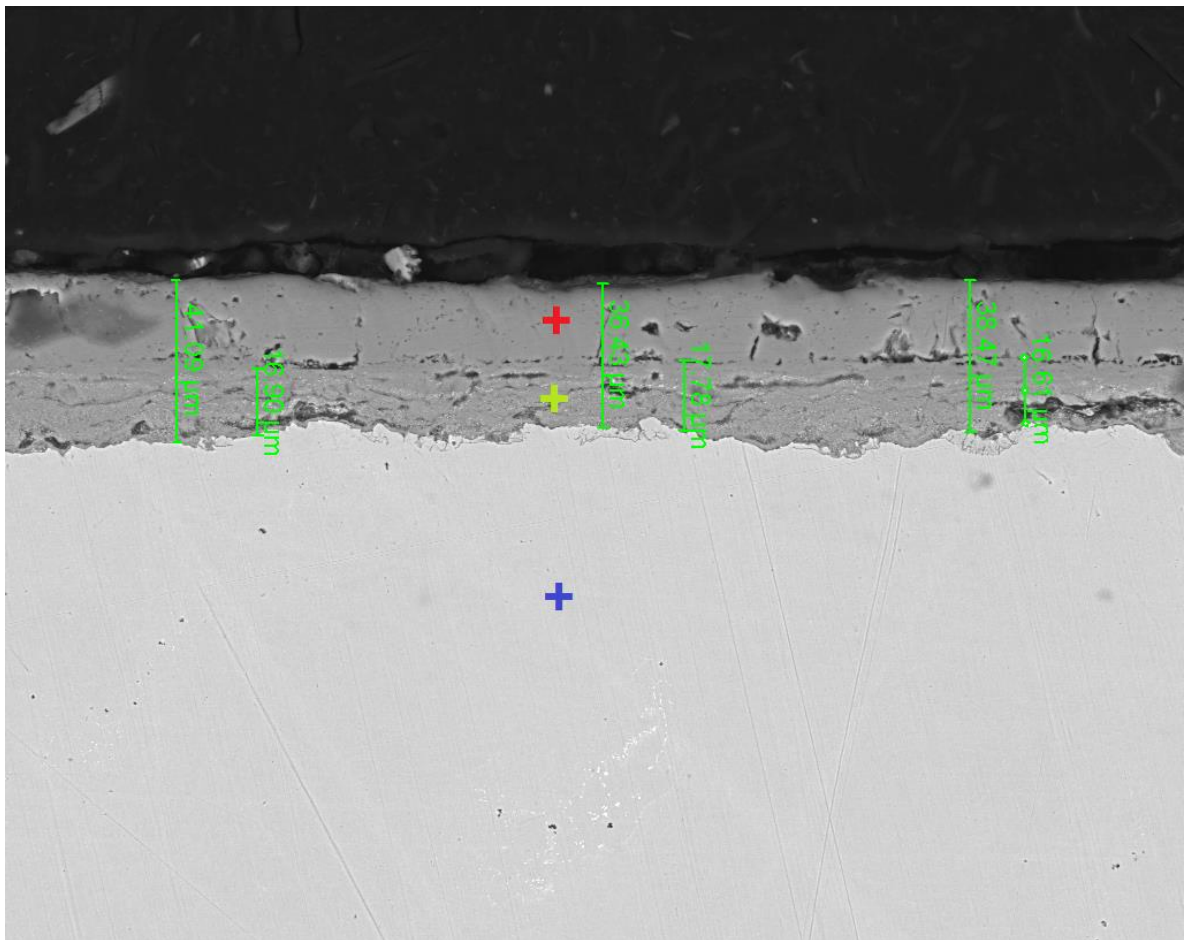
Espectro de alta resolución de Silicio 2p, Hierro 3s

Productos encontrados: FeO, Si₃N₄, SiN_{1.1}



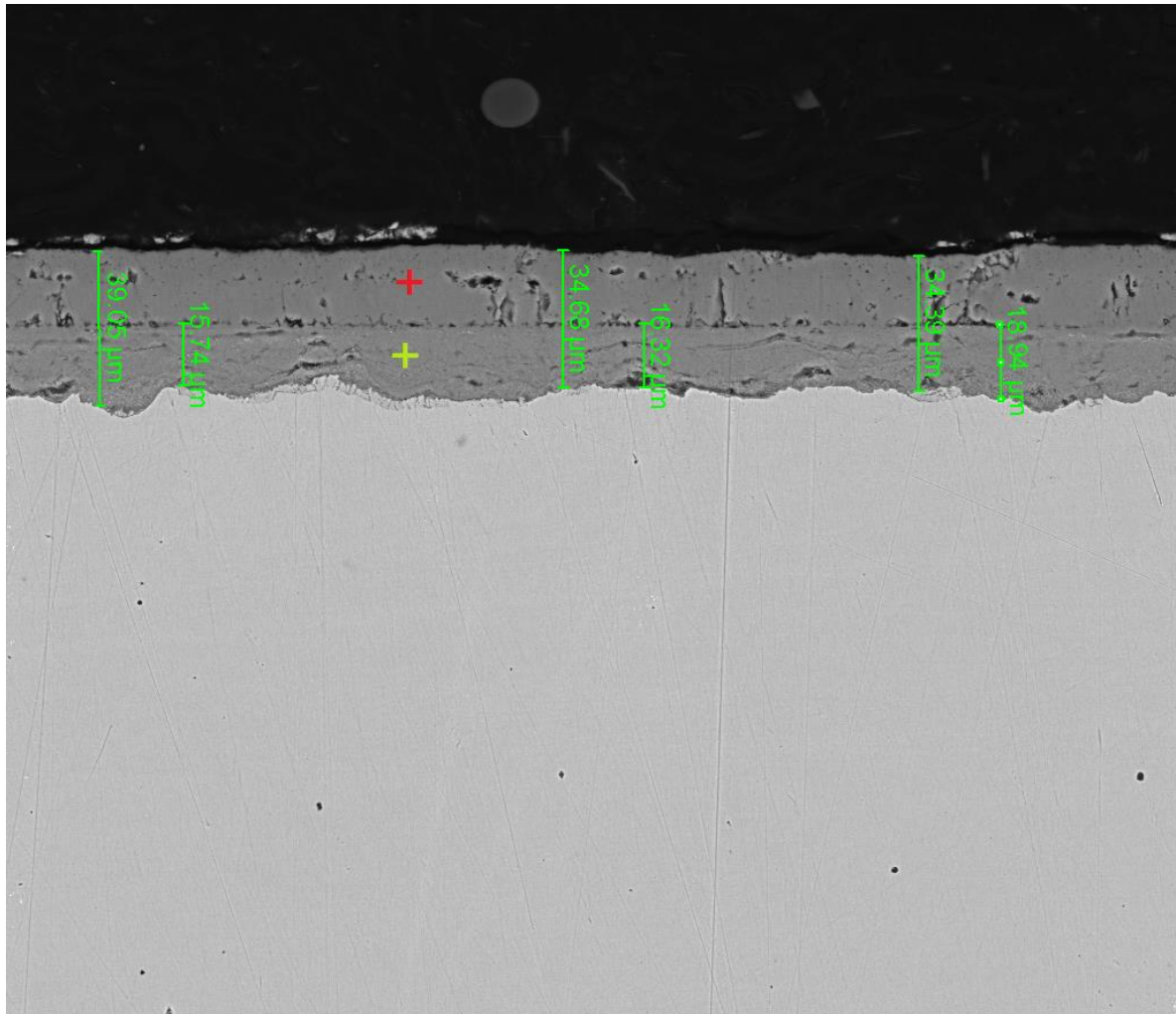
ANEXO O. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Figura N.1. Microscopia del cupón expuesto 24 horas al ambiente corrosivo



Element	Wt% +	At%	Wt% +	At%	Wt% +	At%
CK	02.66	10.62	01.27	03.68	01.39	03.89
OK	02.47	07.41	23.17	50.27	24.65	51.67
MgK	00.80	01.58	00.00	00.00	00.00	00.00
SiK	00.87	01.50	00.53	00.66	00.00	00.00
MoL	00.90	00.45	01.23	00.45	00.00	00.00
VK	00.28	00.27	00.31	00.21	00.00	00.00
CrK	08.39	07.75	12.49	08.34	00.47	00.31
MnK	00.64	00.56	00.26	00.16	00.62	00.38
FeK	80.39	69.17	57.23	35.57	72.86	43.75
WL	02.60	00.68	03.51	00.66	00.00	00.00

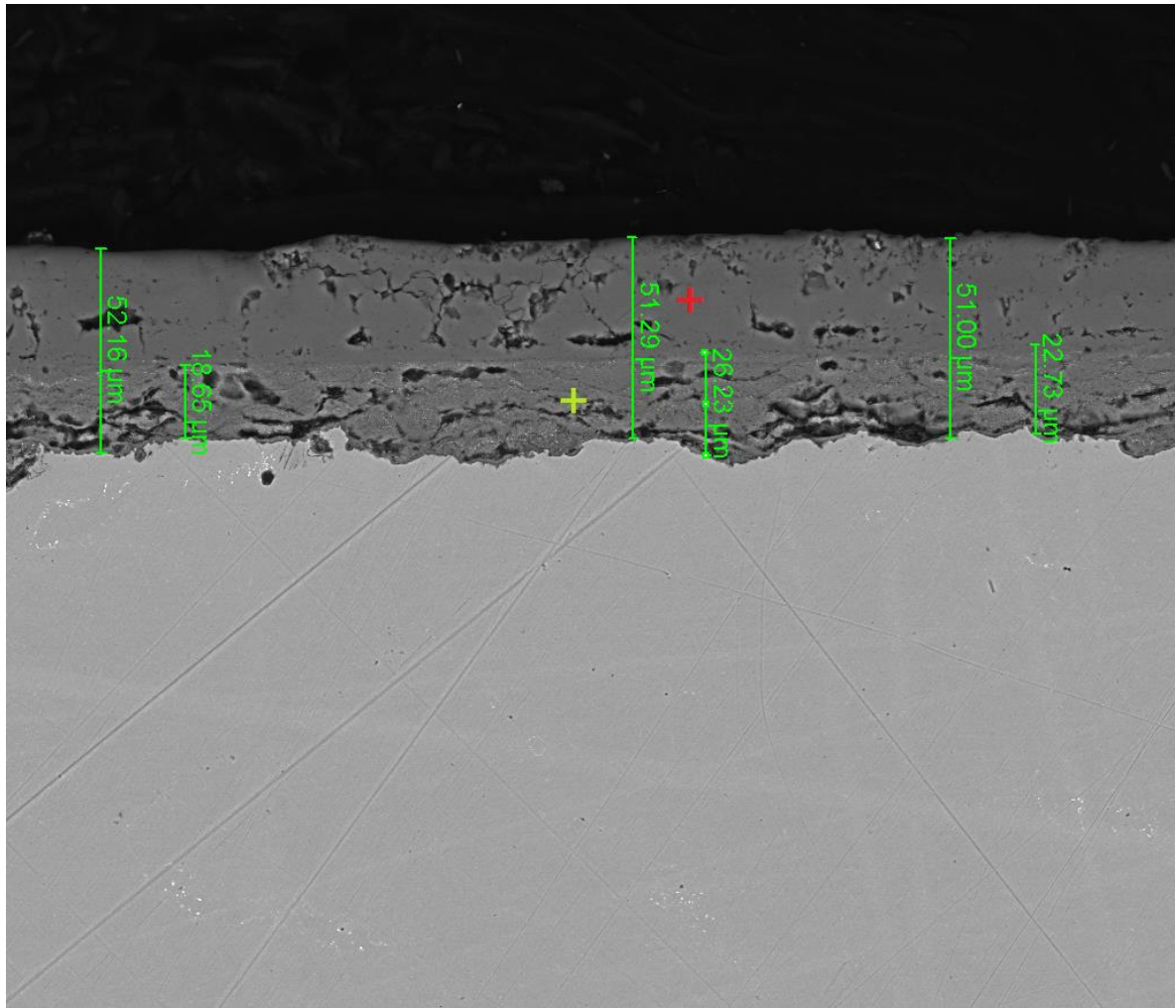
Figura N.2. Microscopia del cupón expuesto 48 horas al ambiente corrosivo




 HV 25.00 kV mag 1 000 x det BSED mode Z Cont HFW 298 μm WD 8.9 mm — 50 μm —
QUANTA FEG 650

Element	Wt% +	At%	Wt% +	At%
CK	01.23	03.51	01.35	03.83
OK	23.43	50.41	23.47	50.13
SiK	00.60	00.73	00.00	00.00
MoL	00.81	00.29	00.00	00.00
VK	00.33	00.22	00.00	00.00
CrK	17.61	11.66	00.47	00.31
MnK	00.31	00.20	00.70	00.43
FeK	52.32	32.24	74.02	45.30
NiK	00.27	00.16	00.00	00.00
WL	03.10	00.58	00.00	00.00

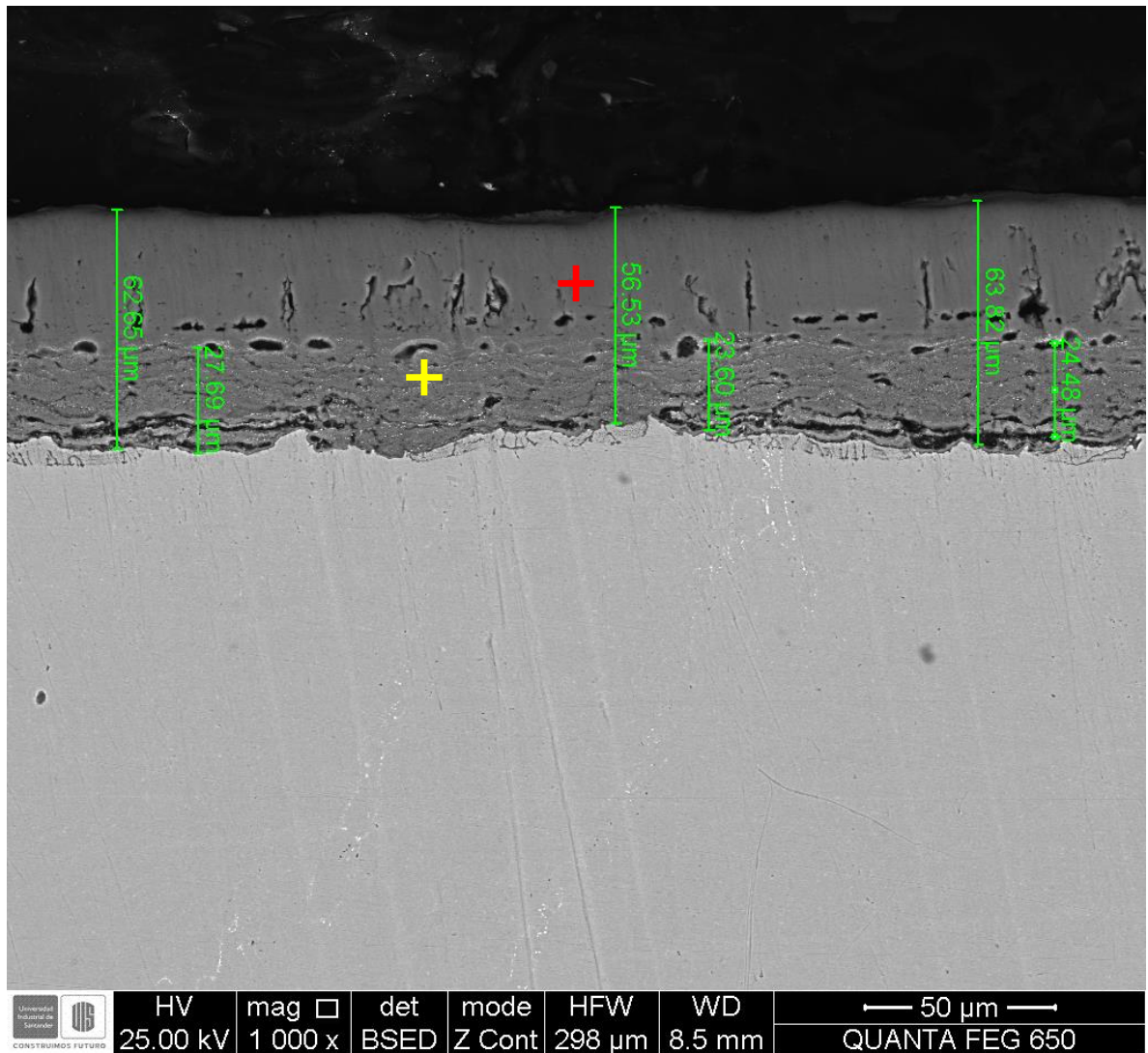
Figura N.3. Microscopia del cupón expuesto 120 horas al ambiente corrosivo



	HV	mag	det	mode	HFWD	WD	 QUANTA FEG 650
	25.00 kV	1 000 x	BSED	Z Cont	298 μm	9.6 mm	

Element	Wt% +	At%	Wt% +	At%
<i>CK</i>	01.01	02.91	01.29	03.71
<i>OK</i>	22.69	49.32	23.01	49.56
<i>SiK</i>	00.61	00.75	00.00	00.00
<i>MoL</i>	00.54	00.19	00.00	00.00
<i>VK</i>	00.27	00.18	00.00	00.00
<i>CrK</i>	21.45	14.35	00.50	00.33
<i>MnK</i>	00.83	00.53	00.63	00.40
<i>FeK</i>	50.15	31.23	74.57	46.01
<i>NiK</i>	00.15	00.09	00.00	00.00
<i>WL</i>	02.31	00.44	00.00	00.00

Figura N.4. Microscopia del cupón expuesto 240 horas al ambiente corrosivo



Element	Wt% +	At%	Wt% -	At%
CK	01.03	03.01	01.63	04.32
OK	22.64	49.91	27.81	55.40
SiK	00.34	00.42	00.00	00.00
MoL	00.78	00.29	00.00	00.00
VK	00.40	00.28	00.00	00.00
CrK	10.10	06.85	00.36	00.22
MnK	00.65	00.41	00.41	00.24
FeK	60.33	38.10	69.79	39.82
WL	03.74	00.72	00.00	00.00

ANEXO P. ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

Tabla Q.1. Tabla de datos de dureza con relación al tiempo de exposición.

Tiempo [Horas]	Cupón	Dureza Rockwell [HRA]			
		Carga = 60 kgf		Escala A	Promedio
0	Blanco	61	60	60	60,20
24	1	42	43	48	44,33
48	2	51	51	53	51,67
120	3	49	46	51	48,67
240	4	47	48	49	48,00
360	5	47	50	48	48,33

Tabla Q.2. Tabla de datos de microdureza con relación al tiempo de exposición.

Tiempo [Horas]	Cupón	Microdureza Vickers [HV]			
		Carga= 50 gf			Promedio
0	Blanco	311,73	309,99	310,99	310,90
24	1	245,40	227,20	232,00	234,87
48	2	243,30	227,50	244,50	238,43
120	3	258,70	263,20	242,10	254,67
240	4	221,20	220,70	209,20	217,03
360	5	258,10	237,80	242,10	246,00