

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P92 SOMETIDO A
ALTAS TEMPERATURAS BAJO UNA ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-
NITRIDACIÓN TÍPICA DE UNA REFINERÍA

MARIA NATALIA MAYORGA NIÑO

MARIA JIMENA RUEDA PATIÑO

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

2017

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P92 SOMETIDO A
ALTAS TEMPERATURAS BAJO UNA ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-
NITRIDACIÓN TÍPICA DE UNA REFINERÍA

MARIA NATALIA MAYORGA NIÑO

MARIA JIMENA RUEDA PATIÑO

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico

Directores

VIATCHESLAV KAFAROV

Ingeniero Químico, Ph.D

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

Ingeniero Metalúrgico, Ph.D

Codirector

JUAN CARLOS OROZCO AGAMEZ

Ingeniero Químico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FALCULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

BUCARAMANGA

2017

DEDICATORIA

*Este trabajo lo dedico con todo mi amor a mis padres,
por ser mi apoyo incondicional e inspiración cada día de mi vida.*

Humberto y Nancy

*A todas las personas que se cruzaron en mi camino por
permitirme aprender más de la vida a su lado.*

María Natalia Mayorga Niño

DEDICATORIA

*A Oscar y Clara, mis padres, por su amor, apoyo incondicional y
palabras que me guiaron en este camino,
por ser parte de cada uno de mis sueños.*

A mi hermana, por su compañía, consejos y motivación durante toda mi vida.

A Flora, por las dosis de felicidad que me brinda día a día.

*A quienes han estado a lo largo de estos años dejando
experiencias inolvidables.*

María Jimena Rueda Patiño

AGRADECIMIENTOS

Los autores extienden sus más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto:

A la Universidad Industrial de Santander, por brindarnos la formación tanto académica como personal, a lo largo de nuestra educación profesional.

A la Escuela de Ingeniería Química y sus profesores, por todo el apoyo y el conocimiento brindado durante nuestra educación.

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. Dario Yesid Peña Ballesteros, por hacernos parte en el Grupo de Investigación en Corrosión (GIC), por su colaboración y atención.

Ing. Juan Carlos Orozco Agamez, por brindarnos la oportunidad de laborar y complementar su trabajo de investigación, igualmente por su orientación y ayuda durante todo este proceso.

M.Sc. Aníbal Alviz Meza, por su asesoría y ayuda prestada a lo largo del desarrollo del proyecto.

Al Grupo de Investigación en Corrosión, por su cooperación y ayuda durante el desarrollo de este proyecto.

A los laboratorios de microscopía y rayos X del parque tecnológico UIS Guatigará, por su colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para nuestro proyecto.

A los Laboratorios de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, por su colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas para nuestro proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	20
1.1 OBJETIVO GENERAL	20
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
2. MARCO TEÓRICO.....	21
2.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN LA INDUSTRIA	21
2.2 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	21
2.3 OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS	22
2.4 CARACTERÍSTICAS DE ACEROS USADOS A ALTAS TEMPERATURAS ...	23
2.5 ACERO ASTM A335 P92	24
2.6 CINÉTICA DE OXIDACIÓN	25
2.6.1 Leyes cinéticas de oxidación	25
2.7 CONSIDERACIONES DE TERMODINÁMICA	26
2.7.1 Termodinámica de oxidación.....	26
2.7.2 Termodinámica de Nitridación.....	26
3. ESTADO DEL ARTE	27
4. METODOLOGÍA	28
4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	29

4.2 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN	29
4.3 MATERIALES	30
4.3.1 Cupones gravimétricos	30
4.3.2 Gases	31
4.3.3 Equipo	31
4.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y EQUIPOS	32
4.4.1 Adecuación de cupones	32
4.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y QUÍMICA DEL ACERO.....	33
4.6 DETERMINACIÓN DE CONSTANTES CINÉTICAS DE CORROSIÓN.....	33
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS	34
5.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO	34
5.2 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA	36
5.3.1 Morfología y espesor de las capas de óxido	37
5.4 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	40
5.5 ESTUDIO CINÉTICO	41
5.5.1 Constantes cinéticas de la velocidad de corrosión.....	43
5.5.2 Comparación de resultados.....	44
6. CONCLUSIONES.....	45
7. RECOMENDACIONES.....	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	47
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	53

LISTA DE FIGURAS

Pág.

Figura 1. Esquema del mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases a elevada temperatura	22
Figura 2. Ejemplo de una caso de nitrificación de Ni–15Fe–25Cr en N ₂ –10%H ₂ a 1000 °C	23
Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología del proyecto.....	28
Figura 4. Forma y dimensiones de los cupones.....	30
Figura 5. Equipos utilizados en la experimentación	31
Figura 6. Micrografía en condiciones iniciales del acero ASTM A335 P92. a) 200x b) 1000x	34
Figura 7. Micrografía del acero ASTM A335 P92 después de un tiempo de exposición de 100 horas. a) 650°C b) 750°C.	35
Figura 8. Imágenes SEM tomadas de la sección transversal a) 750°C a 50 horas. b) 650°C a 100 horas	38
Figura 9. Gráfica de cinética de crecimiento en el proceso de oxidación-nitrificación a temperatura de 650 y 750°C a cada una de las horas de exposición.....	42
Figura 10. Simulación del proceso de combustión en ASPEN HYSYS.	55
Figura 11. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 50 horas de exposición a 750°C en la capa externa.	61
Figura 12. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 50 horas de exposición a 750°C en la capa interna.	62
Figura 13. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 650°C en la capa externa	63
Figura 14. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 650°C en la capa intermedia	64

Figura 15. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 650°C en la capa interna	65
Figura 16. Difractograma de los productos de corrosión en la capa superficial a 650°C y 50 horas de exposición	67
Figura 17. Difractograma de los productos de corrosión en la capa superficial a 750°C y 20 horas de exposición	68
Figura 18. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 650°C ..	71
Figura 19. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 750°C ..	72

LISTA DE TABLAS

Pág.

Tabla 1. Composición química en peso del acero ASTM A335 P92	24
Tabla 2. Leyes cinéticas de oxidación	25
Tabla 3. Condiciones de operación	30
Tabla 4. Valores de dureza y microdureza inicial y a 100 horas de exposición para 650 y 750°C	36
Tabla 5. Cuantificación de los principales elementos presentes en las capas mediante la técnica EDS a temperaturas de 750 y 650°C	39
Tabla 6. Fases cristalinas presentes a 650°C con 50 horas de exposición y a 750°C con 20 horas de exposición	40
Tabla 7. Constantes cinéticas de velocidad de corrosión.....	43
Tabla 8. Composiciones representativas del gas combustible	55
Tabla 9. Condiciones de entrada de operación del proceso	56
Tabla 10. Composición molar de los gases de combustión	56
Tabla 11. Procedimiento para hallar la composición de la atmósfera corrosiva	56
Tabla 12. Calibración del burbujeador por medio de la técnica gravimétrica	57
Tabla 13. Pruebas experimentales	58
Tabla 14. Dureza y microdureza inicial del acero ASTM A335 P92	59
Tabla 15. Dureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 650°C con distintos tiempos de exposición	59
Tabla 16. Dureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 750°C con distintos tiempos de exposición	59
Tabla 17. Microdureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 650°C con distintos tiempos de exposición	60
Tabla 18. Microdureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 750°C con distintos tiempos de exposición	60

Tabla 19. Condiciones de medición	66
Tabla 20. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 650°C.....	69
Tabla 21. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 650°C en duplicada.....	69
Tabla 22. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 750°C.....	70
Tabla 23. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 750°C en duplicada.....	70
Tabla 24. Datos utilizados para el cálculo de la constante cinética a 650°C	71
Tabla 25. Datos utilizados para el cálculo de la constante cinética a 750°C	72

LISTA DE ANEXOS

Pág.

ANEXO A. Información general sobre el acero ASTM A335 P92	53
ANEXO B. Determinación de atmósfera de estudio	55
ANEXO C. Diseño experimental	58
ANEXO D. Resultados de ensayos de dureza y microdureza	59
ANEXO E. Resultados obtenidos mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS).....	61
ANEXO F. Técnica de difracción de rayos X (DRX).....	66
ANEXO G. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92	69
ANEXO H. Cálculo de constantes cinéticas de la velocidad de corrosión.....	71

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO ASTM A335 P92 SOMETIDO A ALTAS TEMPERATURAS BAJO UNA ATMÓSFERA DE OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN TÍPICA DE UNA REFINERÍA. *

AUTORES: MARIA NATALIA MAYORGA NIÑO. **

MARIA JIMENA RUEDA PATIÑO. **

PALABRAS CLAVES: Corrosión a altas temperaturas, oxidación-nitridación, acero ASTM A335 P92, cinética de corrosión.

DESCRIPCIÓN:

La corrosión a alta temperatura se presenta usualmente en los equipos utilizados en las refinerías llevando al deterioro de estos, asociándose a la disminución del rendimiento y la eficiencia en los procesos, generando así pérdidas económicas significativas. En este proyecto de investigación se realizó el estudio del acero ASTM A335 P92 bajo el efecto de una mezcla de gases típica de los procesos de combustión (O_2-N_2), con la presencia de vapor de agua a temperaturas de 650 y 750°C, utilizando una línea continua de flujo a ciertos tiempos de exposición para evaluar su comportamiento frente a la corrosión. Con el análisis gravimétrico se realizaron curvas de ganancia de masa con respecto al tiempo obteniendo la constante cinética de velocidad de corrosión. La caracterización de los productos de corrosión en las capas formadas se realizó por medio de las técnicas microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX), y así mismo, se analizó el cambio microestructural que sufrió el acero. Los resultados respecto a la cinética obtenida evidencian un comportamiento parabólico propio de los compuestos protectores, igualmente se aprecia la formación de nitruros debido a la atmósfera corrosiva, de hidróxidos por el efecto del vapor de agua y de fases cristalinas como la α -Hematita y magnetita.

*Trabajo de grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Viatcheslav Kafarov, Ing. Químico, Ph.D.; Dario Yesid Peña Ballesteros, Ing. Metalúrgico, Ph.D.; Juan Carlos Orozco Agamez Ing. Químico.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE CORROSION OF ASTM A335 P92 STEEL SUBMITTED AT HIGH TEMPERATURES UNDER A TYPICAL OXIDATION-NITRIDATION ATMOSPHERE OF A REFINERY. *

AUTHORES: MARIA NATALIA MAYORGA NIÑO. **
MARIA JIMENA RUEDA PATIÑO. **

KEYWORDS: High temperatures corrosion, oxidation-nitriding, ASTM A335 P92 steel, kinetics of corrosion.

DESCRIPTION:

High temperature corrosion is usually present in the equipment used in the refineries leading to the deterioration of these, being associated with the decrease of the yield and the efficiency in the processes, thus generating significant economic losses. In this research project the ASTM A335 P92 steel was studied under the effect of a gas mixture typical of the combustion processes (O₂-N₂), with the presence of water vapor at temperatures of 650 and 750 ° C, using a continuous flow line at certain times of exposure to evaluate their behavior against corrosion. With mass gain curves respect to time were obtained the kinetic constant of corrosion rate. The characterization of the corrosion products in the formed layers was carried out using scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersive energy spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD), also was analyzed the microstructural change suffered by the steel. The results with respect to the kinetics obtained show a parabolic behavior characteristic of the protective compounds, also the formation of nitrides due to the corrosive atmosphere, hydroxides due to the effect of water vapor and crystalline phases such as α -Hematite and magnetite.

*Bachelor Thesis

**Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Directors: Viatcheslav Kafarov, Chemical Engineer, Ph.D.; Dario Yesid Peña Ballesteros, Metallurgical Engineer, Ph.D.; Juan Carlos Orozco Agamez Chemical Engineer.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos años la corrosión en los materiales se ha convertido en un importante campo de investigación debido a sus connotaciones de impacto negativo, asociado a la disminución del rendimiento y la eficiencia en los procesos de las diferentes industrias por causa de las constantes fallas y deterioro de sus equipos, conllevando a mayores costos de mantenimiento y/o reemplazo total de éstos [1]. Como solución a esta problemática se han modificado las características de diferentes aceros con el fin de aumentar su resistencia y capacidad de soportar ambientes agresivos.

La corrosión a altas temperaturas, también llamada corrosión seca se da sin la presencia de un electrolito líquido reaccionando directamente la superficie del metal con la atmósfera corrosiva [2]. Todos los materiales presentan limitaciones en estos ambientes, por lo cual es necesario la selección apropiada de éstos para trabajar bajo las variables del proceso, tales como, largos períodos de exposición, composición del gas corrosivo y la temperatura, finalmente esta decisión se debe basar en un equilibrio entre los costos y el rendimiento que aporta [3].

En la industria de refinería petroquímica el acero ASTM A335 P92 es utilizado comúnmente en los sistemas de tuberías de vapor, intercambiadores de calor y calderas, debido a su elevada resistencia a la corrosión y a la deformación en condiciones de temperaturas por encima de 600°C [4], sin embargo bajo la presencia de vapor de agua la aleación tiende a verse afectada debido a que se induce a una aceleración de la oxidación y se forma una capa no protectora reduciendo su desempeño [5].

En este proyecto de investigación, se evaluó la influencia del tiempo de exposición y la temperatura en la formación de los productos de corrosión en la superficie del acero ASTM A335 P92 bajo una atmósfera de oxidación-nitridación, típica de los procesos de refinería, con el efecto de vapor de agua. El rango de temperatura trabajado fue de 650°C y 750°C, utilizando una línea continua de flujo a ciertos tiempos de exposición. Así mismo se realizó la caracterización de los productos de corrosión por medio de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) combinada con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX) y los cálculos necesarios para hallar la constante de la velocidad de corrosión

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento del acero ASTM A335 P92 bajo el efecto de vapor de agua a temperaturas de 650 y 750°C, en una atmósfera de oxidación-nitridación.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Analizar la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición sobre el comportamiento del acero ASTM A335 P92, después de estar en contacto con la atmósfera corrosiva.
- ✓ Establecer las constantes cinéticas del proceso de oxidación-nitridación, a partir de valores experimentales obtenidos en el laboratorio
- ✓ Analizar los productos de corrosión del acero ASTM A335 P92, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX)

2. MARCO TEÓRICO

2.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN LA INDUSTRIA

En la industria los materiales utilizados para los equipos expuestos a alta temperatura, como en procesos de generación de energía, procesamiento químico y turbinas, se ven afectados constantemente por la magnitud de los daños por corrosión, generando pérdidas económicas elevadas de aproximadamente miles de millones de dólares[6]. Por esto, buscando un mayor rendimiento y eficiencia en los procesos, se han ido desarrollando mejoras en las composiciones, en los procesos de revestimiento y fabricación de los materiales, soportando los efectos de temperaturas en el rango de 450-850°C o aún mayores [3].

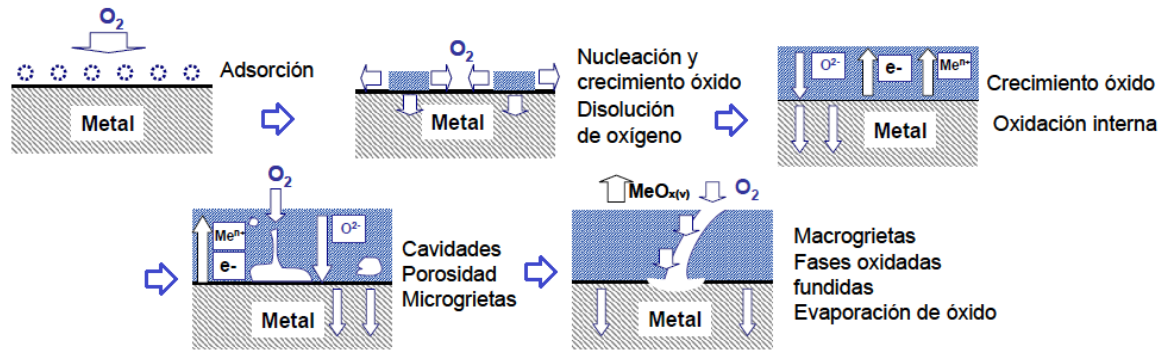
2.2 OXIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

Forma más común de corrosión seca, la cual no requiere de la presencia de un electrolito líquido ya que el metal reacciona de manera directa con el gas corrosivo, permitiendo la circulación libre de los electrones e iones a través de la capa de óxido formada. Industrialmente, esta no ocurre de manera aislada, por el contrario, hace parte de la combinación de varios tipos de corrosión a altas temperaturas causadas por compuestos contaminantes presentes en las atmósferas de trabajo tales como el azufre, nitrógeno y carbono [3][7].

En la mayoría de las aleaciones resistentes a la corrosión y a las altas temperaturas se presenta generalmente una película protectora, siendo la más habitual la de óxido de cromita (Cr_2O_3) para aquellas aleaciones que poseen contenidos considerables de cromo, sin embargo, al estar en presencia de vapor de agua no se espera la formación de ésta, debido a que se reduce la estabilidad de la misma, ya que se induce a una oxidación perjudicial, en donde la vida útil y el desempeño del acero se reducen [5]. Igualmente, su presencia va a favorecer la formación de hidróxidos poco protectores, produciendo capas de óxidos menos

continuas [8]. En la figura 1, se muestra secuencialmente como se da la formación de las capas de corrosión por oxidación.

Figura 1. Esquema del mecanismo de formación de óxido en un proceso de oxidación por gases a elevada temperatura



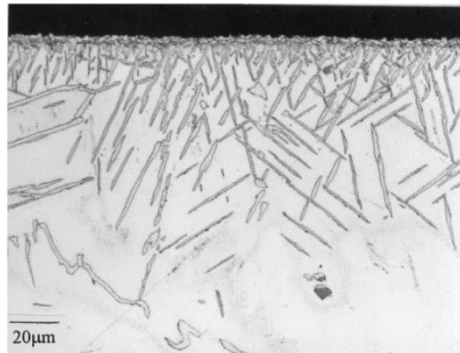
Fuente: SÁNCHEZ GARCÍA, Laura. Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuros de hierro mediante CVD-FBR para aplicaciones en turbinas de vapor supercríticas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2009. p. 16.

2.3 OXIDACIÓN-NITRIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS

En la mayoría de los procesos de combustión de una refinería, como productos principales se encuentran el CO_2 y H_2O ; además para garantizar que este proceso sea completo se requiere un exceso de aire de donde resultan gases como el N_2 y O_2 por lo cual el comportamiento de la aleación se verá afectado, por ejemplo bajo ciertas condiciones de operación. El ataque por nitridación puede provocar daños severos internamente en la estructura del material, disminuyendo sus propiedades mecánicas. Este fenómeno generalmente se presenta en los aceros inoxidables con bajo contenido en carbono y con formadores de nitruros como el aluminio y el titanio expuestos a elevadas temperaturas en ambientes que contienen N_2 o N_2-H_2 [9]. Igualmente bajo condiciones de oxidación-nitridación, el oxígeno proveniente

del aire penetra dentro de las grietas, agotándose y aumentando así la concentración de nitrógeno alrededor de éstas, dando lugar a la ruptura a causa la deformación por fluencia lenta, alcanzando así la nitridación las capas de óxido, debilitándolas y disminuyendo la protección que estas brindan [9].

Figura 2. Ejemplo de una caso de nitridación de Ni–15Fe–25Cr en N₂–10%H₂ a 1000 °C



Fuente: YOUNG, David John. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier, 2008. Vol.1. p. 254.

2.4 CARACTERÍSTICAS DE ACEROS USADOS A ALTAS TEMPERATURAS

Buscando la mejora continua y la optimización de los diferentes procesos a rangos de temperaturas elevadas, se han ido modificando las propiedades de los aceros ya existentes para obtener una mayor rentabilidad. Los aceros inoxidable ferríticos de la serie AISI 400, poseen comúnmente un contenido en cromo en un rango entre 10,5 a 30%, así mismos contenidos de Mo, Si, Al, Ti y Nb que le aportan características especiales [10], permitiendo trabajar a altas temperaturas, igualmente poseen alta resistencia a la corrosión, propiedad directamente proporcional a la cantidad de cromo presente. Sin embargo, al aumentar las temperaturas y los tiempos de exposición, se va a producir una desintegración microestructural, así como una precipitación de carburos y la formación de compuestos intermetálicos al interior del metal [11].

De igual forma los aceros ferríticos-martensíticos, se diseñaron con el objetivo de ser utilizados en plantas de generación de energía, debido a sus buenas propiedades de transferencia de calor, su contenido de cromo está en el rango de 9-12% en peso, y mantienen un equilibrio con la viabilidad económica [12], de igual forma cumplen con los requerimientos necesarios para trabajar en estos procesos industriales, entre los cuales se encuentran la resistencia a la fatiga térmica, facilidad de fabricación, alta tenacidad y resistencia a la fragilización a temperatura alta durante largos periodos de exposición [13].

2.5 ACERO ASTM A335 P92

Esta aleación por sus destacadas propiedades bajo ambientes de elevadas temperaturas, se usa principalmente en los intercambiadores de calor, calderas y supercalentadores, utilizados en la industria de generación de energía, así mismo este acero presenta una buena resistencia a la deformación por fluencia lenta y a la oxidación bajo condiciones extremas [14].

En la tabla 1 se presenta la composición química del acero ASTM A335 P92, en donde se observa que su alto contenido en cromo, hace a este acero ideal para los procesos en altas temperaturas. En el anexo A, se presenta la influencia de cada uno de los elementos de la aleación, así como sus propiedades mecánicas.

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

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

Fuente: Laboratorio Tenaris.

2.6 CINÉTICA DE OXIDACIÓN

Cuando un metal es atacado por gases corrosivos, se produce mediante una reacción el óxido del metal, el cual se caracteriza por la formación de una capa superficial siendo esta protectora o no protectora, según su naturaleza química, adherencia, porosidad, espesor; y su comportamiento dependerá de los parámetros a los cuales este siendo expuesto.

La velocidad de oxidación está relacionada inversamente al espesor de la capa de óxido que se forma, ya que a medida que esta crece, la oxidación se vuelve lenta, y el crecimiento del óxido estará regido por una ley cinética, hallada en base a los datos de variación de peso del material y el tiempo [13].

2.6.1 Leyes cinéticas de oxidación ^[15] ^[16]

Tabla 2. Leyes cinéticas de oxidación

Lineal	Parabólica	Logarítmica
$X = K_L t$	$X^2 = K_p t$	$X = K_e \text{Log}(at + 1)$

Donde K_L , K_p y K_e representan las constantes cinéticas, t el tiempo transcurrido y X la ganancia o pérdida de masa por unidad de área.

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

Ley de crecimiento parabólico: A menudo los procesos de alta temperatura se rigen por esta ley, en donde se asume que la capa de óxido es compacta, continua, presenta una fase simple y su difusividad no varía.

Ley de crecimiento logarítmico: Se cumple a bajas temperaturas con valores menores en donde la ley parabólica se deja de cumplir, la etapa controlante de

este crecimiento se da por los fenómenos de transporte en la capa de óxido. Esta ley se caracteriza por la formación de capas de óxido muy delgadas

2.7 CONSIDERACIONES DE TERMODINÁMICA ^[15]

2.7.1 Termodinámica de oxidación. Termodinámicamente, lo que conlleva a un metal a oxidarse es la disminución de la energía libre de formación estándar, la cual debe ser negativa a cualquier temperatura dando una reacción espontánea. Igualmente, el metal se oxidará, si el potencial químico de oxígeno en el ambiente atmosférico se encuentra por encima de la presión parcial del oxígeno del proceso. Cumpliendo la siguiente relación termodinámica entre el cambio de energía libre asociada a las reacciones de oxidación respecto a la temperatura. Siendo ΔH^0 y ΔS^0 , cambios de entalpía y entropía estándar.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad 1$$

2.7.2 Termodinámica de Nitridación. Cuando el metal es expuesto a temperaturas elevadas con presencia de nitrógeno, la nitridación se da de acuerdo a la relación:

$$1/2 N_2(gas) = N \text{ (Disuelto en metal)} \quad (2)$$

$$\%N = k (P_{N_2})^{1/2} \quad (3)$$

Donde, k es la constante de equilibrio y P_{N_2} es la presión parcial del nitrógeno en la atmósfera, la cual incrementa el potencial termodinámico por nitridación. Bajo condiciones de oxidación-nitridación a altas temperaturas, el nitrógeno molecular puede afectar el material drásticamente, debido a que logra atravesar los poros cuando la capa deja de ser protectora, alcanzando la superficie del metal, en este caso el fenómeno de oxidación consume las moléculas de oxígeno provenientes del aire que atraviesan las grietas del metal, agotando así el oxígeno e incrementando la concentración de nitrógeno alrededor de estas provocando el daño por nitridación

3. ESTADO DEL ARTE

Klueh y Harries en 2001; presentaron un resumen a cerca del desarrollo de los nuevos aceros, mostrando sus ventajas para construcción de nuevos equipos, enfatizando en las propiedades mecánicas al someterlos a altas temperaturas. Enmarcando el inicio de los aceros ferríticos-martensíticos en 1970, con aleaciones compuestas por 12 %Cr y 9-12%Cr-Mo [17].

Vaillant y colaboradores en 2007; presentaron que después del desarrollo del P91 en 1980 se hizo necesaria la búsqueda de nuevos aceros que resolvieran a la demanda industrial exigida, por esto para aquellos con contenido de 9% Cr, se crearon el P911 y P92, los cuales entre sus propiedades presentaban una mayor resistencia al creep incrementándose entre un 10-20% comparado con el P91 gracias a la adición de wolframio reforzando el material y alta resistencia a elevadas temperaturas y a la fatiga térmica [18].

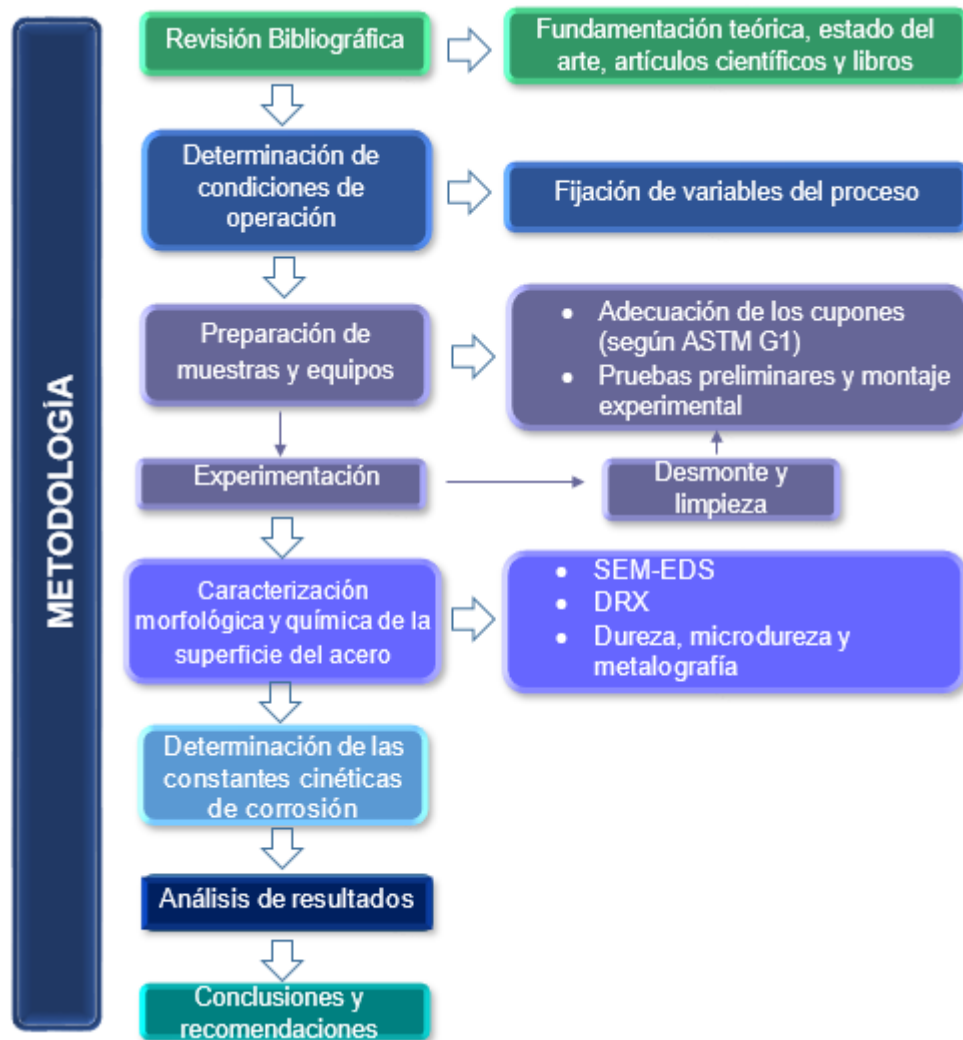
Peña Ballesteros y colaboradores en 2014; describieron el comportamiento del acero ASTM A335 P 92 en un proceso de oxidación isotérmico y de ciclado térmico, con temperaturas elevadas. Los resultados muestran una cinética del tipo parabólica para el proceso isotérmico y para 600°C específicamente el ensayo cíclico presentó baja velocidad de oxidación comparada con el isotérmico. Determinando así las buenas características del acero para el uso en equipos industriales, gracias a su resistencia mecánica y a la corrosión [14].

Rodríguez Pérez y colaboradores en 2016; evaluaron la oxidación del acero ASTM A335 P 92 a temperaturas de 500 a 700°C, en una mezcla de sales K_2SO_4 -NaCl a diferentes tiempos de exposición, observando la formación de capas compuestas por magnetita, hematita y eskolita, llevando al comportamiento parabólico típico de los óxidos protectores. Concluyendo que los valores de ganancia de masa son superiores para la deposición por sales en comparación con la oxidación isotérmica [4].

4. METODOLOGÍA

El enfoque metodológico de la investigación se resume en la figura 3, que indica las etapas llevadas a cabo para el desarrollo del proyecto.

Figura 3. Diagrama de flujo de la metodología del proyecto.



4.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se realizó una búsqueda detallada sobre el tema de trabajo, consultando en diferentes recursos bibliográficos, tales como base de datos, trabajos de grados, artículos científicos, libros, entre otros.

4.2 DETERMINACIÓN DE CONDICIONES DE OPERACIÓN

Se escogió la composición de la atmósfera teniendo en cuenta el análisis de las corrientes de combustión de la refinería de Barrancabermeja y su comparación con la corriente de gas natural, optando por la corriente con poder calorífico inferior más cercano a este. En el anexo B se presentan los datos correspondientes al estudio realizado por Oscar Cala y su equipo de investigación.

Mediante la simulación realizada en el programa HYSYS 8.0, en la cual se utilizó un exceso de aire del 10% reportado en los hornos de la refinería de Barrancabermeja y la mezcla modelo (C1), de la cual se obtuvieron los gases teóricos de combustión, extrayendo de estos el O_2-N_2 y H_2O [20], para nuestro caso de estudio, con flujo constante, los datos obtenidos se detallan en el anexo B.

De esta forma se establecieron las siguientes condiciones de operación, presentadas en la tabla 3, teniendo en cuenta que la experimentación se llevó a cabo siguiendo la norma JIS Z 2281-1993 “Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials” [21]

Tabla 3. Condiciones de operación

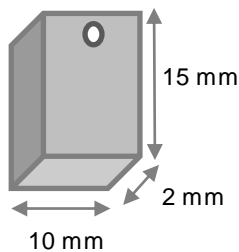
Variables	Unidad	Valor
Temperatura	°C	650
		750
Presión	atm	1
Flujo	cm ³ /min	212,3
Tiempos de exposición	h	1-20-50-100-200
Composición del gas	%	1,925 O ₂
		79,667 N ₂
		18,407 H ₂ O

En el diseño experimental se tuvieron en cuenta las variables principales, temperatura y tiempos de exposición, estas temperaturas se escogieron dado que son temperaturas de trabajo registradas en los hornos de la refinería de Barrancabermeja [20], realizando las pruebas en duplicado, como se muestra en el anexo C.

4.3 MATERIALES

4.3.1 Cupones gravimétricos. El proceso de corte del acero ASTM A335 P92, se realizó por medio de un disco de corte de hilo, en forma de paralelepípedo rectangular con dimensiones de 15 mm de alto, 10 mm de largo y 2 mm de ancho, con un orificio a 1 mm de altura máxima, ilustrado en la figura 4.

Figura 4. Forma y dimensiones de los cupones

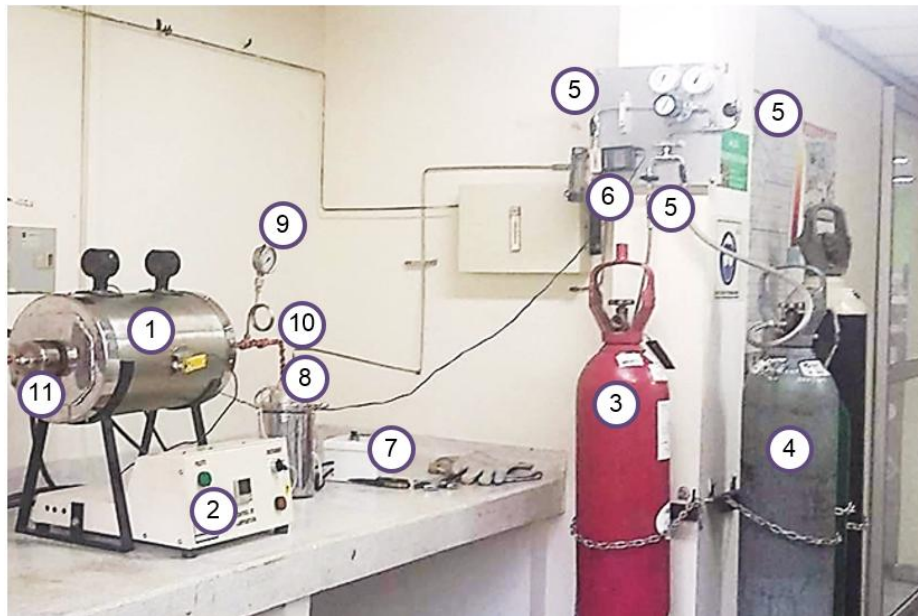


A estas probetas se les realizó la caracterización inicial previa a la experimentación con el fin de determinar sus propiedades.

4.3.2 Gases. Se utilizó una mezcla de gases de O_2 , N_2 , adquirida de la empresa Oxixi de Colombia, igualmente para las pruebas preliminares se usó un gas inerte, el cual fue Argón.

4.3.3 Equipo. Se empleó un horno horizontal adecuado con un reactor de forma tubular en acero inoxidable y en su interior un porta crisoles especial, el rango de operación de este equipo es de 100 a 1000°C, en la figura 5, se presentan los equipos complementarios.

Figura 5. Equipos utilizados en la experimentación



En donde, (1) Horno horizontal, (2) controlador de temperatura del horno, (3) bala de O₂-N₂, (4) bala de Argón, (5) válvulas de seguridad, (6) flujómetro digital, (7) Controlador de temperatura del burbujeador, (8) burbujeador, (9) manómetro, (10) cordón de calentamiento, (11) reactor con cupones y porta cuponera.

4.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y EQUIPOS

4.4.1 Adecuación de cupones. La preparación de los cupones se llevó a cabo mediante la norma ASTM G1-03 garantizando una superficie homogénea, que consistió en el desbaste mecánico con papel de lija de carburo de silicio, a continuación, se introdujeron en un baño ultrasónico con acetona por 10 minutos buscando eliminar las impurezas. Después se procedió a realizar el pesaje inicial.

4.4.2 Pruebas preliminares y montaje experimental. Para identificar problemas de fuga y de conexión en la instalación de los equipos y líneas del proceso, se llevó a cabo la prueba de fuga con el gas inerte, al inicio de cada corrida.

Para cada prueba se realizó el pesado inicial y final de los cupones usando la balanza analítica precisa, a continuación, se insertaron en la cuponera dentro del horno e inició la experimentación con la entrada de los gases tras la apertura de las válvulas conduciendo estos a reguladores de presión, igualmente se encontraba el flujómetro digital que permitía controlar el flujo y un burbujeador con agua líquida que se encargaba de humidificar el gas seco, con el fin de que el vapor de agua no se condensara se instaló un cordón de calentamiento, los gases ingresaban al horno calibrado a 650°C y finalizada la prueba se repitió con el horno a 750°C. En cada prueba era necesario realizar el desmonte y limpieza total.

4.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y QUÍMICA DEL ACERO

En los laboratorios de la escuela de metalúrgica mediante el durómetro se realizó la prueba de dureza con carga de 60 kg, con el microdurómetro la prueba de microdureza con carga de 50 gf y para el análisis metalográfico se usó el microscopio óptico Olympus GX71, siguiendo las normas ASTM E3-11 y ASTM E-407 para la preparación de las muestras; el análisis de las capas formadas se realizó con el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental, cumpliendo con las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) junto con la espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) y finalmente la técnica de difracción de rayos X (DRX) con el difractómetro de polvo BRUKER Modelo D8 ADVANCE, para la determinación de nitruros y de óxidos de hierro, realizadas estas respectivamente en los laboratorios de microscopía y rayos X del parque tecnológico UIS Guatiguará.

4.6 DETERMINACIÓN DE CONSTANTES CINÉTICAS DE CORROSIÓN

Con las masas obtenidas antes y después de las pruebas, se realizaron los respectivos cálculos de la variación de la masa, seguidamente se construyeron las gráficas donde se evidenciaba el comportamiento respecto a los tiempos de exposición de cada prueba, obteniendo las constantes cinéticas por medio de la regresión que mejor se ajustará a los datos.

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS

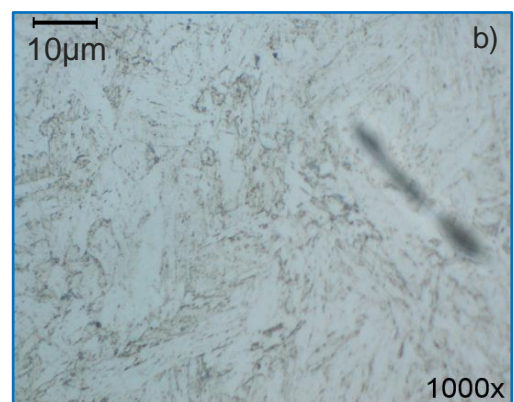
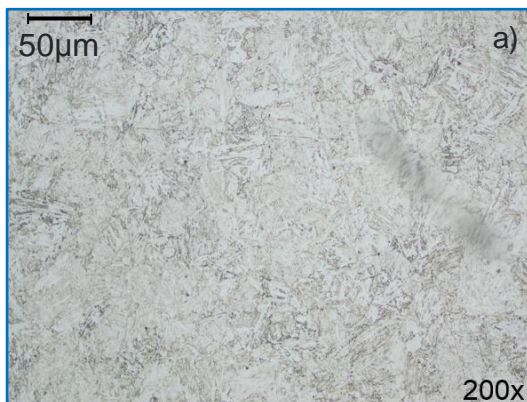
En esta sección se presentan los resultados obtenidos del proyecto de investigación conforme a la metodología propuesta anteriormente, aplicando las técnicas de caracterización nombradas en ésta, se caracterizaron los productos de corrosión formados en la superficie del acero y se analizaron las curvas obtenidas de ganancia de masa en función del tiempo a cada temperatura de exposición.

5.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO

Este análisis se realizó con el fin de evaluar los cambios microestructurales que llegó a presentar el acero después de la exposición al ambiente corrosivo y a temperaturas elevadas.

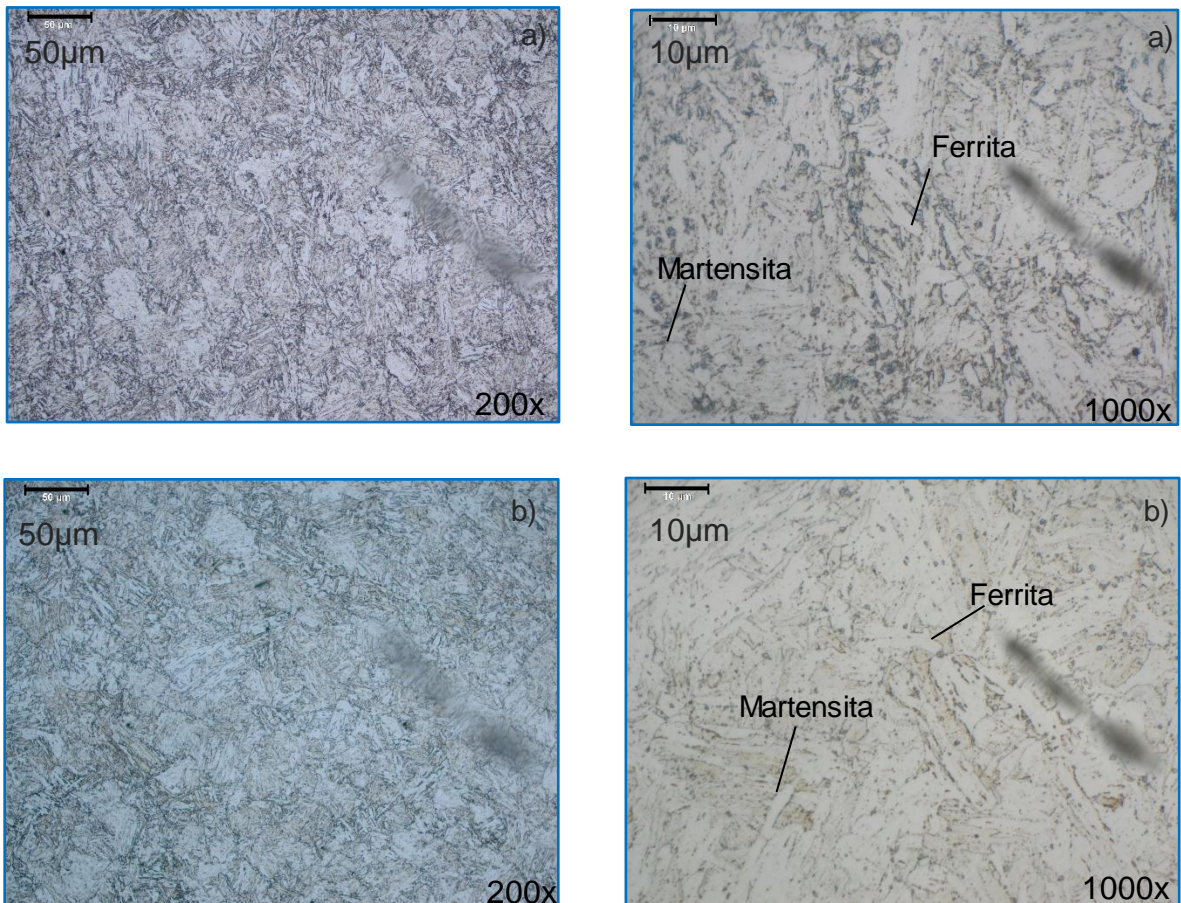
En la figura 6 se detallan las microestructuras obtenidas para el acero ASTM A335 P92 en condiciones iniciales sin exposición y en la figura 7 las microestructuras para el acero después de un tiempo de 100 horas de exposición para las temperaturas de 650 y 750°C.

Figura 6. Micrografía en condiciones iniciales del acero ASTM A335 P92. a) 200x
b) 1000x



En estas figuras se observa que el acero en su estado inicial está compuesto por una matriz ferrítica con presencia de martensita.

Figura 7. Micrografía del acero ASTM A335 P92 después de un tiempo de exposición de 100 horas. a) 650°C b) 750°C.



Como se aprecia en las figuras anteriores el acero mantiene una microestructura similar a la de su estado inicial, sin embargo, se evidencia la aparición de carburos que se disuelven y se precipitan en forma de cementita en los bordes de las agujas de martensita en las zonas más oscuras debido al contenido de elementos aleantes tales como el molibdeno, vanadio y cromo. Para la temperatura de 650°C se observan agujas de martensita más definidas en forma de listones, pero a la

temperatura de 750°C la estructura martensítica tiende a cambiar a una ferrítica por causa del efecto de la temperatura y del cromo que actúa como estabilizador de la matriz, viéndose así un poco menos definida [22].

5.2 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRODUREZA

En la tabla 4 se presentan los valores de dureza y microdureza respectivamente, en su estado inicial y los realizados para las probetas expuestas a 100 horas.

Tabla 4. Valores de dureza y microdureza inicial y a 100 horas de exposición para 650 y 750°C

Acero ASTM A335 P92	Dureza [HRA]	Microdureza [HV]
Estado inicial	60,2	310,9
Prueba a 650°C	61	349,2
Prueba a 750°C	52,8	320,7

A partir de los ensayos realizados a las probetas expuestas, se compararon los resultados con los datos obtenidos inicialmente, observando que a la temperatura de 650°C no ocurrió un cambio significativo en la dureza del material, esto puede deberse a que en los aceros de alta aleación se conserva su dureza hasta una temperatura aproximada de 600°C [14], sin embargo, a la temperatura de 750°C es notable la disminución de la dureza, debido a que a esta temperatura el crecimiento del tamaño de grano se produce rápidamente, ocasionando así la disminución en la dureza, ya que estas variables se consideran inversamente proporcionales [23].

En cuanto al análisis de microdureza se muestra que presenta un aumento respecto al valor inicial para cada una de las temperaturas, esto puede deberse a

la formación de algunos nitruros o al endurecimiento por precipitación. Igualmente en el anexo D, se presentan los valores encontrados para los demás casos de experimentación.

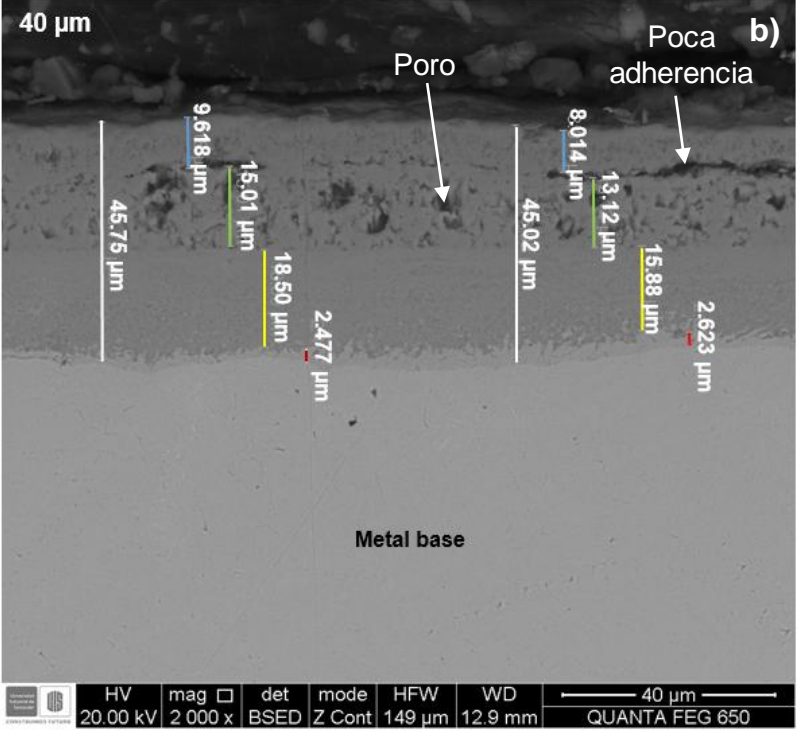
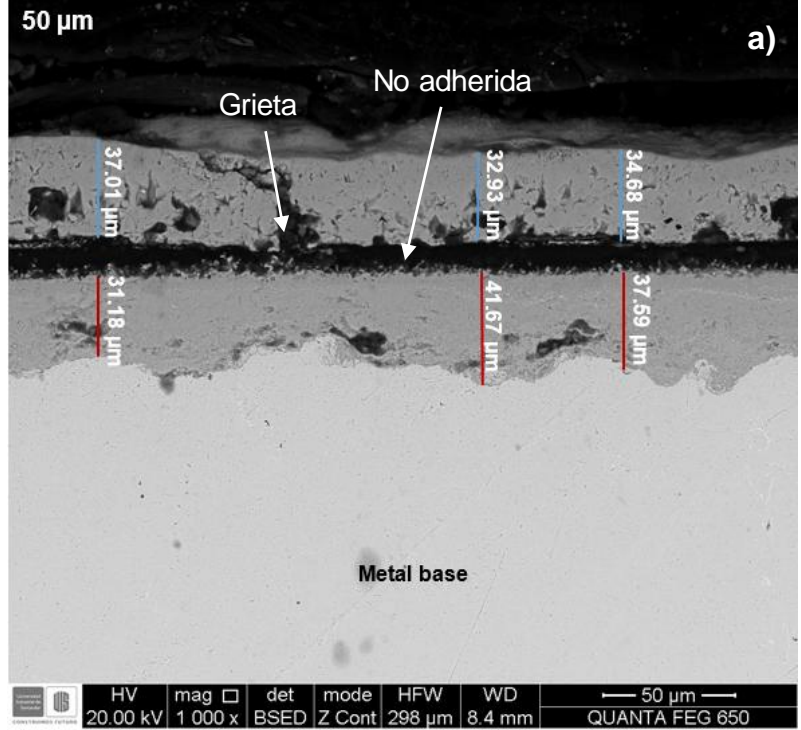
5.3 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y ESPECTROMETRÍA DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (EDS)

5.3.1 Morfología y espesor de las capas de óxido. El análisis micrográfico mediante SEM-EDS se realizó con el fin de determinar la morfología y composición elemental de las capas presentes en el acero. En la figura 8 se presentan las imágenes de SEM en un corte transversal después de ser puestos en resina, para los cupones de 650°C a 100 horas de exposición y 750°C a 50 horas de exposición, bajo la atmósfera corrosiva de O₂-N₂-H₂O, escogidos estos con el fin de presentar los casos con resultados especiales.

Para 50 horas de exposición a 750°C, se observa la formación de dos capas poco adheridas entre sí, en donde la interna aparece en la parte inferior fuertemente unida al metal base, la cual presenta un aspecto irregular con defectos tipo poro al igual que en la capa externa superior, en esta última también se presentan fisuras y grietas, estas son consideradas altamente perjudiciales debido a que causan la disminución de la protección contra la corrosión a elevada temperatura [13].

Por otro lado a 100 horas de exposición a 650°C, se evidencia la formación de tres capas principales, en donde la interna está bien adherida al metal presentando un aspecto compacto y homogéneo, en cuanto a la interface de la capa intermedia y externa se muestran cavidades, indicando la posible formación de hidróxidos por el efecto del vapor de agua [5].

Figura 8. Imágenes SEM tomadas de la sección transversal a) 750°C a 50 horas.
 b) 650°C a 100 horas



5.3.2 Composición elemental de las capas de óxidos mediante la técnica de EDS.

Tabla 5. Cuantificación de los principales elementos presentes en las capas mediante la técnica EDS a temperaturas de 750 y 650°C

Tiempo de exposición [h]	Tipo de capa	%w O	%w Cr	%w Fe
O₂-N₂-H₂O a 750°C				
50	Capa interna	20,53	10,65	54,48
	Capa externa	21,38	1,17	66,26
O₂-N₂-H₂O a 650°C				
100	Capa interna	22,28	10,13	51,19
	Capa intermedia	22,63	2,02	60,06
	Capa externa	24,27	1,56	57,76

De lo anterior y según los análisis de SEM, se puede afirmar que independientemente del tiempo de exposición y temperatura, el cromo no difunde significativamente hacia el exterior quedando dentro de los óxidos que se van formando en las capas internas, debido a que presenta un coeficiente de difusión y una energía de activación mucho menor que la del hierro. Esta energía proporcionada por la vibración térmica de los átomos es aquella que permite que estos puedan moverse en las redes cristalinas desde una posición a otra si hay espacios u otros defectos cristalinos en la estructura para que ellos los ocupen, esta energía también está relacionada directamente con el punto de fusión donde a mayor punto de fusión aumenta la energía de activación, evidenciando igualmente la baja concentración de cromo en la capa exterior [13].

De igual forma los espectros EDS y los resultados presentados en el anexo E confirmaron la presencia de elementos aleantes como C, W, Mn y Al, característicos del metal base y N₂ propio del ambiente oxidante, donde éste combinado con el Fe y con los elementos aleantes puede dar la formación de nitruros en la capa de compuestos.

Por otro lado según la literatura y los resultados anteriores, se identifica que las fases de las capas de óxido corresponden a óxidos de hierro principalmente, como la hematita (Fe_2O_3) que se encuentra comúnmente en las capas externas y magnetita (Fe_3O_4) formada por la difusión catiónica de hierro a través de las capas internas, de igual forma es posible una formación de espinela de hierro-cromo ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) en las capas internas, producto de la oxidación interna y transformación del óxido de cromo [24].

5.4 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis de difracción de rayos X se realizó con el fin de conocer los compuestos presentes formados por medio de sus estructuras cristalinas, para la temperatura de 650°C a 50 horas de exposición y 750°C a 20 horas de exposición se evidencian las fases cristalinas encontradas en la tabla 6, estos con el fin de mostrar casos con hidróxidos y nitruros. En el anexo F se presentan los respectivos difractogramas junto a la metodología que se siguió para esta técnica.

Tabla 6. Fases cristalinas presentes a 650°C con 50 horas de exposición y a 750°C con 20 horas de exposición

Fases Cristalinas		Nombre
650°C a 50 horas de exposición	Fe_2O_3	α -Hematita
	$\text{Fe} + 3(\text{OH})_3$	Bernalita
750°C a 20 horas de exposición	Fe_2O_3	α -Hematita
	$\text{Fe}_3\text{N}_{1-1}$	Nitruro de hierro
	Fe_3O_4	Magnetita

En las capas externas ricas en Fe y O_2 se observa que la α -hematita se encuentra en todos los casos de estudio y según la literatura a medida que se incrementa el

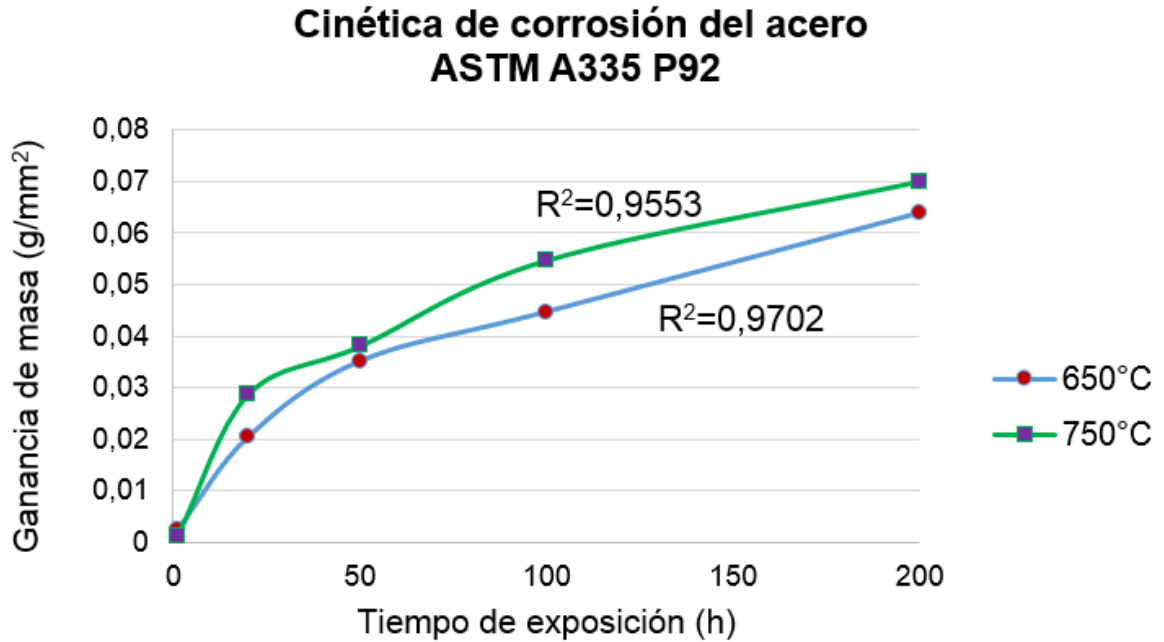
tiempo se da una mayor formación de estos óxidos [5]. De igual forma, se evidencia la formación de hidróxido de hierro a 50 horas de exposición a causa del efecto del vapor de agua presente en la atmósfera, siendo el producto primario de la oxidación del hierro el hidróxido ferroso blanco que al ser oxidado se da la formación de hidróxido férrico, del cual se origina la bernalita, siendo este un hidróxido poco usual de color verde oscuro, con estructura cristalina ortorrómbica y diferenciándose de otros hidróxidos por distancias de Fe-O más consistentes [25].

Como esta investigación está basada en el estudio de la influencia de la atmósfera de $O_2-N_2-H_2O$ sobre el acero ASTM A335 P92, se esperaba encontrar nitruros como productos de corrosión, en donde a $750^\circ C$ y 20 horas de exposición se localizaron nitruros de hierro. En comparación con el estudio de Espinoza y Franco, en el cual se encontraron nitruros metálicos, se puede afirmar que este acero bajo la atmósfera de $O_2-N_2-H_2O$ es formador de nitruros para condiciones agresivas, analizándose esto mediante DRX o espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) [26].

5.5 ESTUDIO CINÉTICO

Para obtener la curva característica del proceso representada en la figura 9 se usaron los datos gravimétricos presentes en el anexo G expresados en ganancia de masa por unidad de área (g/mm^2) para la oxidación-nitridación del acero ASTM A335 P92.

Figura 9. Gráfica de cinética de crecimiento en el proceso de oxidación-nitridación a temperatura de 650 y 750°C a cada una de las horas de exposición



El comportamiento cinético encontrado para cada una de las temperaturas de estudio se caracteriza por seguir el modelo de la ley de crecimiento parabólico en donde las variables que influyen en esta cinética son las características de la película y la temperatura, evidenciando que al aumentar los tiempos de exposición aumenta la ganancia de masa, este es típico cuando se generan capas compactas y continuas de óxidos protectores, además se puede inferir que el proceso está controlado por la difusión en estado sólido de cationes y de aniones [13].

Se puede considerar que para la formación de las capas primeramente se inició con la adsorción de la especie gaseosa ($O_2-N_2-H_2O$) sobre la superficie del acero, seguidamente ocurrió la reacción entre átomos e iones dando inicio al crecimiento de la capa protectora [27].

5.5.1 Constantes cinéticas de la velocidad de corrosión. Para el cálculo de las constantes cinéticas se realizó una regresión lineal con el fin de visualizar en mejor forma el comportamiento, siguiendo el modelo parabólico mencionado anteriormente representado por la siguiente ecuación:

$$X^2 = K_p t \quad (4)$$

Donde, K_p (constante de crecimiento) es uno de los parámetros necesarios para determinar la cinética de crecimiento, X^2 es el cuadrado de la ganancia de masa y t el tiempo de exposición.

En la tabla 7 se muestran las constantes cinéticas para las temperaturas de trabajo (650 y 750°C) y su respectivo cálculo se presenta en el anexo H confirmando que existe una relación lineal entre ambas variables y su comportamiento parabólico.

Tabla 7. Constantes cinéticas de velocidad de corrosión

Temperatura [°C]	K_p [g ² /mm ⁴ h]
650°C	$2,01 \times 10^{-5}$
750°C	$2,43 \times 10^{-5}$

Las curvas de ganancia de masa por unidad de área muestran un mayor crecimiento de las capas de óxido para la temperatura de 750°C, igualmente presenta una mayor constante cinética respecto a la temperatura de 650°C, a pesar de esto, la cinética a ambas temperaturas estudiadas se pueden considerar rápidas.

Se evidencia en las gráficas que existe una relación de proporcionalidad de la ganancia de masa respecto al tiempo, indicando que a mayores tiempos de exposición del acero ASTM A335 P92 bajo la mezcla de gases mayor será la

ganancia de masa, estando la ganancia igualmente relacionada con las altas temperaturas, ya que se aumenta la difusión en estado sólido obteniendo así un mayor espesor en las capas de óxido.

5.5.2 Comparación de resultados. Comparando los resultados obtenidos con las diferentes investigaciones realizadas por el grupo de investigación de corrosión (GIC) de la Universidad Industrial de Santander, se reportan condiciones de trabajo similares a nuestra investigación, en donde analizando el comportamiento cinético se destaca en todos el modelo parabólico.

Primeramente respecto al trabajo realizado por Espinosa y Franco [26], el cual fue desarrollado bajo la misma atmósfera y material a temperaturas menores, se evidenció que la constante cinética a 550°C tenía un valor de $6 \times 10^{-7} \text{ g}^2 / \text{mm}^4 \text{h}$, siendo este menor a los obtenidos en este trabajo, demostrando que la velocidad de corrosión disminuye a medida que decrece la temperatura, igualmente se muestra que el ajuste lineal no es tan preciso con $R^2=0,9041$.

De acuerdo con la investigación realizada por Álvarez e Infanzón [14], en donde el ambiente corrosivo contenía una mezcla de gases diferente, se hizo uso del mismo material a temperaturas elevadas, obteniendo una constante cinética de $1,432 \times 10^{-12} \text{ g}^2 / \text{mm}^4 \text{h}$ a 650°C, este valor resulta significativamente menor por causa del ambiente, deduciendo que la atmósfera de estudio en este trabajo es más efectiva al momento de evaluar la velocidad de corrosión.

Comparando los datos de la cinética del acero ASTM A335 P91 presentados en el trabajo de Echeverría y colaboradores [28], se encontró una constante cinética con valor de $5,26 \times 10^{-13} \text{ g}^2 / \text{mm}^4 \text{h}$, en donde a temperatura de 450°C bajo la misma atmósfera de estudio, se determinó que el acero presenta menor velocidad de corrosión debido a la temperatura y a las propiedades que este presenta.

6. CONCLUSIONES

- Se determinó el comportamiento del acero ASTM A335 P92 sometido a una atmósfera corrosiva de O_2-N_2 con presencia de vapor de agua, expuesto a temperaturas de 650 y 750°C durante diferentes tiempos de exposición, comprobando con el modelo teórico que a estas condiciones de operación la velocidad de corrosión presenta un comportamiento parabólico característico de los compuestos protectores, evidenciando que a mayores temperaturas y con un incremento de los tiempos de exposición existe una relación directa con la velocidad de corrosión y el espesor de las capas, dado a que las reacciones que se presentan entre el acero y el ambiente corrosivo son más rápidas; así mismo, debido al control por difusión del estado sólido.
- Estructuralmente el acero ASTM A335 P92 no presenta cambios significativos, sin embargo a temperatura de 750°C se observa un incremento del tamaño del grano, ocasionando la pérdida de dureza, por otro lado la microdureza del metal tiende a aumentar por la aparición de nitruros y/o por el endurecimiento por precipitación.
- Mediante las técnicas de caracterización SEM-EDS y DRX se detectaron los productos de corrosión formados en el acero ASTM A335 P92 bajo las condiciones establecidas, presentando películas compuestas en su mayoría de Cr, Fe y O_2 , donde en las capas internas predomina una mayor cantidad de Cr, mientras que en las externas es mayor la cantidad de óxidos de hierro. En cuanto al nitrógeno presente en la atmósfera corrosiva, este se absorbe en el acero durante el proceso, precipitándose en forma de nitruros de hierro. Igualmente se da la formación de hidróxidos de hierro propios del efecto de vapor de agua que a concentraciones mayores de las presentadas llevaría consigo al desprendimiento de las capas.

7. RECOMENDACIONES

- Evaluar el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas de aceros igualmente utilizados en la industria petroquímica sobre estas condiciones de trabajo para establecer puntos de comparación con el acero ASTM A335 P92.
- Utilizar técnicas de caracterización alternas, con el fin de comparar los productos de corrosión obtenidos en el acero bajo estas condiciones de servicio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ASRAR, Nausha, *et al.* La corrosión: la lucha más extensa. Mayo, 2016. Revista Oilfield review 28, no.2, p. 37.
- [2] VILLAFANE, Alberto, *et al.* Oxidación En Alta Temperatura. Notas de Clase, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química 2004, p. 3.
- [3] PIERRE, Roberge. Handbook of Corrosion Engineering, Second Edition. High-Temperature Corrosion. McGraw-Hill Professional, 2012. Chapter 3, p.97.
- [4] ZHAO, Lei, *et al.* Prediction of creep crack growth behavior in ASME P92 steel welded joint. [Base de datos en línea]. Mayo 5 de 2012. Revista Computational Materials Science, vol. 61, p. 185. (Recuperado en 22 abril 2017). Disponible:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702561200242X>.
- [5] MARULANDA, José Luddey; REMOLINA, Aduljay; BARON, Jairo Alberto. Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750 °C. [Base de datos en línea]. Abril 24 de 2013. Revista Dyna, vol. 80, p. 151. (Recuperado en 22 abril 2017). Disponible en:
<http://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/33482/45340>.
- [6] CASALLAS SALINAS, Quilyam, La corrosión y el mantenimiento industrial. [Base de datos en línea]. Septiembre de 2011. Revista Ingenio Libre. Edición 10, p. 2. (Recuperado en 15 abril 2017). Disponible en:
<http://www.unilibre.edu.co/revistaingeniolibre/revista10/articulos/la-corrosion-y-el-mantenimiento-industrial.pdf>.
- [7] BILURBINA ALTER, Luis; LIESA MESTRES, Francisco; IRIBARREN LACO, José. Corrosión y protección. España: Ediciones UPC, 2004. p. 16. ISBN: B-40124-2003.

- [8] SÁENZ MORE, José Ernesto. Estudio comparativo de la resistencia a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos clásicos, de muy bajo contenido en níquel y pulvimetalúrgicos. Tesis doctoral: Universidad Complutense de Madrid. Facultad de ciencias químicas, 1995. p. 22.
- [9] LAI, George. High temperature corrosion and materials applications. Estados Unidos: ASM International, 2007. p. 67-68. ISBN-13: 978-0-87170-853-3.
- [10] UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. Aceros y superaleaciones termorresistentes. [En línea] La Plata: Facultad de Ingeniería, p. 6. (Recuperado en 20 abril 2017.) Disponible en http://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0624/descargar.php?secc=0&id=M0624&id_inc=2716.
- [11] VÁZQUEZ HERNÁNDEZ, Juan Pablo. Estudio de la precipitación de carburos en el acero inoxidable AISI 304 en enfriamiento continuo. Tesis de Magister en ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en materiales: Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, 1996. p. 2.
- [12] ROUILLARD, F.; FURUKAWA, T. Corrosion of 9-12Cr ferritic–martensitic steels in high-temperature CO 2. [Base de datos en línea]. 18 enero de 2016. Revista Corrosion Science, vol. 105, p. 120. (Recuperado en 25 abril 2017). Disponible:<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16300099>.
- [13] SÁNCHEZ, Laura. Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuros de hierro mediante CVD-FBR para aplicaciones en turbinas de vapor supercríticas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2009. p. 13.
- [14] PEÑA, Dario Yesid, *et al.* Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en condiciones isotérmicas y de ciclado térmico. En: revista

fuentes. Julio-diciembre, 2014, vol. 12, no. 2., p.6.

- [15] MONTES RODRIGUEZ, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis profesional de Ingeniería Química. México D.F: Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, 2007, p.36.
- [16] ALVAREZ CORTES, Eivin Amaury; INFANZÓN CARDENAS, Danaies de Jesús. Oxidación isotérmica y cíclica del acero ASTM A 335 P 92 a alta temperatura. Tesis profesional de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, 2009, p. 10.
- [17] KLUEH, Ronald; HARRIES, Donald. High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications. ASTM International, Vol 3, 2001, p. 1-2.
- [18] VAILLANT, Jean, et al. T/P23, 24, 911 and 92: New grades for advanced coal-fired power plants—Properties and experience. En revista: International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2008, vol. 85, no 1, p. 38-46.
- [19] RODRIGUEZ PEREZ, Jessica, et al. Oxidación a alta temperatura de un acero ASTM A335 P92 en contacto con una mezcla de sales de K_2SO_4 -NaCl. En revista: Ingeniería y Desarrollo, 2016, vol. 34, no 1, p. 44-63.
- [20] CALA, Oscar; KAFAROV, Viatcheslav; SAAVEDRA, Jaqueline. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. En: Revista Ingenierías Universidad de Medellín, Julio-Diciembre, 2013, vol. 12, no. 23, p. 101–111.
- [21] 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.
- [22] BARROSO HERRERO, Segundo; IBÁÑEZ ULARGUI, Joaquín. Introducción

al conocimiento de materiales. Universidad Nacional de Educación a distancia. Madrid. Editorial UNED, 2014, p. 209.

- [23] BARBADIKAR, Dipika, *et al.* Effect of normalizing and tempering temperatures on microstructure and mechanical properties of P92 steel. En revista: International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2015, p. 97-105.
- [24] SERNA, José. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Tesis para obtener título de doctor en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2003.
- [25] MCCAMMON, C., *et al.* A study of bernalite, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, using Mossbauer spectroscopy, optical spectroscopy and transmission electron microscopy. En revista: physics and chemistry of minerals. 1995 p. 11-12.
- [26] ESPINOSA, Lizeth, FRANCO, Edna. Estudio del comportamiento del acero ASTM A335 P92 bajo una atmósfera oxidación-nitruración continua a altas temperaturas. Trabajo de grado para optar por el título de Ingeniera Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander. 2017, p.39.
- [27] PEÑA-BALLESTEROS, Dario Yesid *et al.* Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. En revista de Metalurgia, 2012, vol. 48, no 2, p. 97-106.
- [28] ECHEVERRÍA, Mario; PAEZ, Effer. Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C. Tesis para optar por el título de Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2017.

BIBLIOGRAFÍA

AREVALO, Marulanda, *et al.* Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 316 recubierto con Al-Si por deposición química de vapor en lecho fluidizado. Revista ION, 2014, vol. 27, no 1.

BARÓN, Yliana; NAVAS, Gladys; RUIZ, Augusto. Mecanismo de oxidación de un acero 1,25Cr-0,5Mo wt% en aire a 600°C. [En línea] Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. (Recuperado en 3 junio 2017). Disponible en: www.rlmm.org.

BRADFORD, Samuel. Fundamental of corrosion in gases. 9 ed. Ohio, ASM, 1987.

CASALLAS SALINAS, Quilyam, La corrosión y el mantenimiento industrial. [Base de datos en línea]. Septiembre de 2011. Revista Ingenio Libre. Edición 10. (Recuperado en 15 abril 2017). Disponible en: <http://www.unilibre.edu.co/revistaingeniolibre/revista10/articulos/la-corrosion-y-el-mantenimiento-industrial.pdf>.

JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. Macmillan, 1992.

KLUEH, Ronald; HARRIES, Donald. High-chromium ferritic and martensitic steels for nuclear applications. ASTM International, Vol 3, 2001.

LAVERDE, Dionisio; GOMEZ, Tomas; CASTRO, Francisco. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. Corrosion Science, 2004, vol. 46, no 3, p. 613-631.

MARULANDA, José Luddey; REMOLINA, Aduljay; BARON, Jairo Alberto. Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 317 a 700 y 750 °C. [Base de datos en línea]. Abril 24 de 2013. Revista Dyna, vol. 80. (Recuperado en 22 abril 2017).

Disponible: <http://revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/view/33482/45340>.

SÁNCHEZ, Laura. Efecto de elementos reactivos en recubrimientos base aluminuros de hierro mediante CVD-FBR para aplicaciones en turbinas de vapor supercríticas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid, 2009.

SCHNEIDER, S.; SCHNEIDER, SGii; DA SILVA, HMiii. Influência do tratamento térmico no comportamento mecânico não-linear elástico da liga Ti-13Nb-13Zr. Revista Matéria, 2007, vol. 12, no 3, p. 518-524.

SERNA, José. Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C. Tesis para obtener título de doctor en Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. Escuela de Ingeniería Química. 2003.

TRISTANCHO, José; HOLGUÍN, María; RAMÍREZ, Luis. High temperature corrosion of coatings NiCr and NiCrBSiFe deposited by Thermal Spray. En revista: Prospectiva, 2015, vol. 13, no 1.

UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA. Aceros y superaleaciones termorresistentes. [En línea] La Plata: Facultad de Ingeniería. (Recuperado en 20 abril 2017.)

Disponible:http://www.ing.unlp.edu.ar/catedras/M0624/descargar.php?secc=0&id=M0624&id_inc=2716.

VILLAFañE, Alberto, *et al.* Oxidación En Alta Temperatura. Notas de Clase, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química 2004, p. 3.

WRIGHT, Ian. High-temperature corrosion. Metals handbook, 1987, vol. 13, p. 97-103.

ANEXOS

ANEXO A. Información general sobre el acero ASTM A335 P92 [22]

Influencia de los elementos presentes en el acero ASTM A335 P92.

Buscando mejorar las propiedades físicas y mecánicas del acero, se ha hecho necesario la adición de elementos aleantes tales como:

Carbono (C): elemento caracterizado por aumentar la dureza y resistencia a la tracción, sin embargo, se reduce la ductilidad y tenacidad, y con aumentos significativos de este disminuirá la conductividad térmica y eléctrica.

Manganeso (Mn), Níquel (Ni): al agregar estos elementos se facilita la maleabilidad, se mejoran las condiciones de termofluencia, pero al mismo tiempo disminuye la resistencia a la tensión durante largos periodos de tiempo.

Fósforo (P), Azufre (S): al exponer el acero a altas temperaturas estos elementos reducen notablemente la ductilidad del acero, igualmente la resistencia a la fatiga y a la ruptura, sin embargo, la adición de azufre aumenta la maquinabilidad.

Silicio (Si): mediante la adición de este elemento se mejora la estabilidad superficial del acero y la resistencia a la oxidación. Cantidades inferiores al 2.5% de silicio aumenta la resistencia de la aleación y superiores a este valor provocan fragilidad.

Cromo (Cr): el contenido en cromo disminuye la conductividad térmica y eléctrica, por otra parte, es el único elemento soluble en el hierro, y en cantidades mayores al 9% incrementa la resistencia a la corrosión.

Molibdeno (Mo): aumenta la resistencia a temperatura alta, al creep de las aleaciones ferrosas, su límite elástico y sus cualidades frente a impactos.

Vanadio (V): se emplea este elemento para aumentar resistencia, tenacidad y dureza y a temperaturas altas, estabiliza la estructura.

Nitrógeno (N): la formación de nitruros favorece la resistencia a la termofluencia y se emplea para endurecimiento superficial en los aceros de bajo carbono.

Wolframio (W): formador de carburos y resistentes al desgaste, desarrollando dureza a altas temperaturas en los aceros.

Niobio (Nb): previene el incremento específico del grano, y aumenta la resistencia a la termofluencia.

Boro (B): pequeñas cantidades de Boro entre 0.001 al 0.006% mejoran la templabilidad y junto con el Molibdeno es un potente estabilizador.

Aluminio (Al): al aplicarse sobre el acero como revestimiento superficial, aumenta la resistencia a la oxidación, y actúa como un desoxidante y produce un acero de grano fino.

Propiedades mecánicas del acero ASTM A3335 P92.

Como se mencionó anteriormente este acero se caracteriza por la resistencia a alta temperaturas, sin embargo, sus propiedades van cambiando con el tiempo como causa de su uso continuo y los largos periodos de exposición a ambientes altamente corrosivos comúnmente en las industrias de refinación.

ANEXO B. Determinación de atmósfera de estudio [20]

Tabla 8. Composiciones representativas del gas combustible

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

Figura 10. Simulación del proceso de combustión en ASPEN HYSYS.

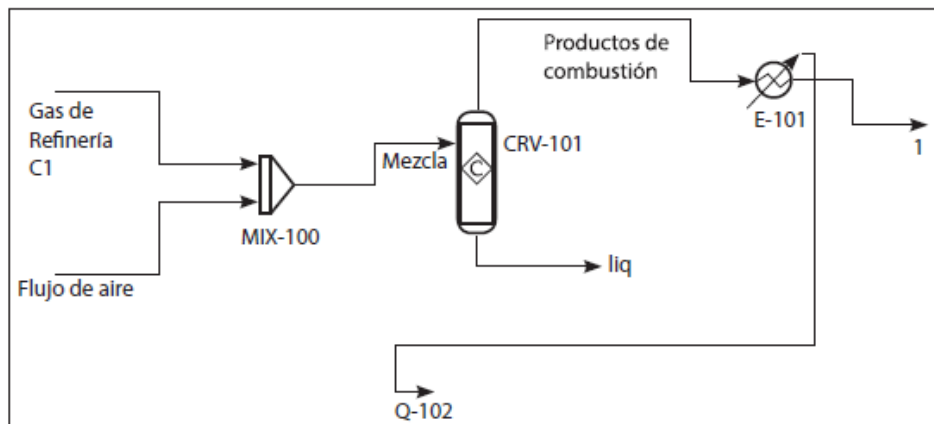


Tabla 9. Condiciones de entrada de operación del proceso

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

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

Tabla 10. Composición molar de los gases de combustión

Gases	Composición [molar]	Peso Molecular [Kg/mol]
CO₂	0,0910	44
O₂	0,0174	32
N₂	0,7215	28
H₂O	0,1667	18
H₂S	0,0034	34

La composición de la atmósfera corrosiva para el caso de estudio (O₂, N₂, H₂O) se determinó tomando la composición molar de estos tres gases:

Tabla 11. Procedimiento para hallar la composición de la atmósfera corrosiva

Componentes	Composición [molar]	Fracción molar	Composición final [molar]
O₂	0,0174	0,0174 0,9056	0,0193
N₂	0,7215	0,7215 0,9056	0,7967
H₂O	0,1667	0,1667 0,9056	0,1840
Total	0,9056		1

El vapor de agua se usó para humidificar los gases secos cuyo flujo volumétrico fue de 212,3 cm³/min y el flujo de agua se calculó haciendo uso de los parámetros de composición molar, temperatura y el flujo volumétrico utilizado dando como resultado un flujo volumétrico de 0,0358 cm³/min (2,15 g/h), la temperatura que se fijó en el burbujeador para lograr este flujo fue de 60°C, explicando la calibración del equipo en la siguiente tabla:

Tabla 12. Calibración del burbujeador por medio de la técnica gravimétrica

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio(g)
55	59.65	61.63	1.98
	59.63	61.61	
	59.67	61.65	
60	59.26	61.43	2,15
	59.27	61.41	
	59.25	61.39	
61	59.26	61.66	2,39
	59.29	61.68	
	59.23	61.60	

Para este procedimiento se hizo pasar el flujo de gas seco a través del montaje experimental y se humidificó al entrar en contacto con el agua, simultáneamente a la salida del horno se colocó un recipiente que contenía óxido de silicio. Este recipiente se pesó antes de empezar la calibración y luego de una hora de exposición se pesó de nuevo hallando la ganancia de masa, haciendo referencia a la cantidad de H₂O absorbida por la óxido de silicio para cada temperatura.

ANEXO C. Diseño experimental

Tabla 13. Pruebas experimentales

PRUEBA	TIPO DE MATERIAL	ATMÓSFERA DE ESTUDIO	VARIABLES		
			TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	
1	ACERO ASTM A335 P92		650	1	
2			750		
3			650		
4			750		
5			650	20	
6			750		
7			650		
8			O2		750
9			650	50	
10			N2		750
11			650		
12			H2O		750
13			650	100	
14			750		
15			650		
16			750		
17			650	200	
18			750		
19			650		
20			750		

ANEXO D. Resultados de ensayos de dureza y microdureza

A continuación se presentan las tablas con los valores iniciales de dureza y microdureza para el acero ASTM A335 P92 sin exposición a la atmósfera y después de ser expuesto.

Tabla 14. Dureza y microdureza inicial del acero ASTM A335 P92

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

Tabla 15. Dureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 650°C con distintos tiempos de exposición

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	T4	T5	PROM
1	62	62	61	61	61	61,4
20	61	61	62	62	62	61,6
50	62	62	61	61	61	61,4
100	61	61	61	61	61	61

Tabla 16. Dureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 750°C con distintos tiempos de exposición

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	T4	T5	PROM
1	60	60	59	60	59	59,6
20	57	57	57	57	57	57
50	51	51	54	51	50	51,4
100	49	54	54	54	53	52,8

Tabla 17. Microdureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 650°C con distintos tiempos de exposición

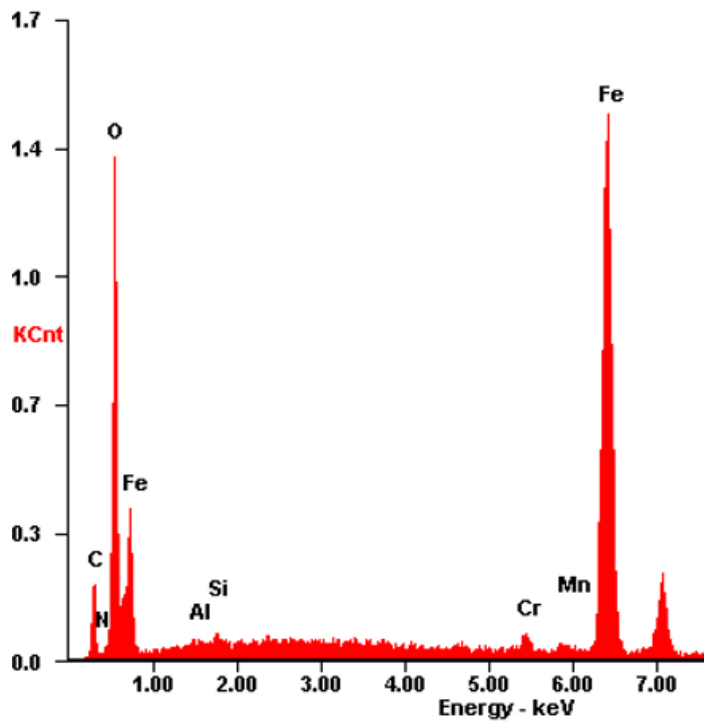
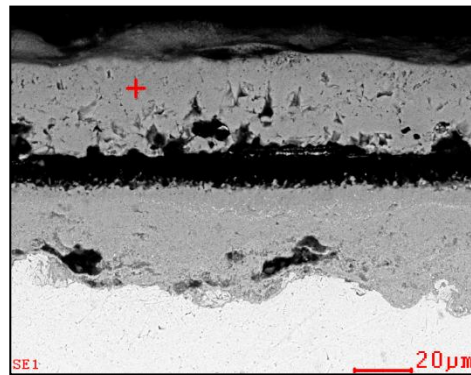
TIEMPO (h)	T1	T2	T3	PROM
1	378,8	375,2	371,7	375,233333
20	354,3	350,6	346,7	350,533333
50	389,2	390,4	391	390,2
100	345,8	347,9	353,8	349,166667

Tabla 18. Microdureza del acero ASTM A335 P92 a temperatura de 750°C con distintos tiempos de exposición

TIEMPO (h)	T1	T2	T3	PROM
1	335,1	335,1	333,7	334,633333
20	324,5	324	329,7	326,066667
50	320,2	326,8	317,5	321,5
100	305	303,3	353,8	320,7

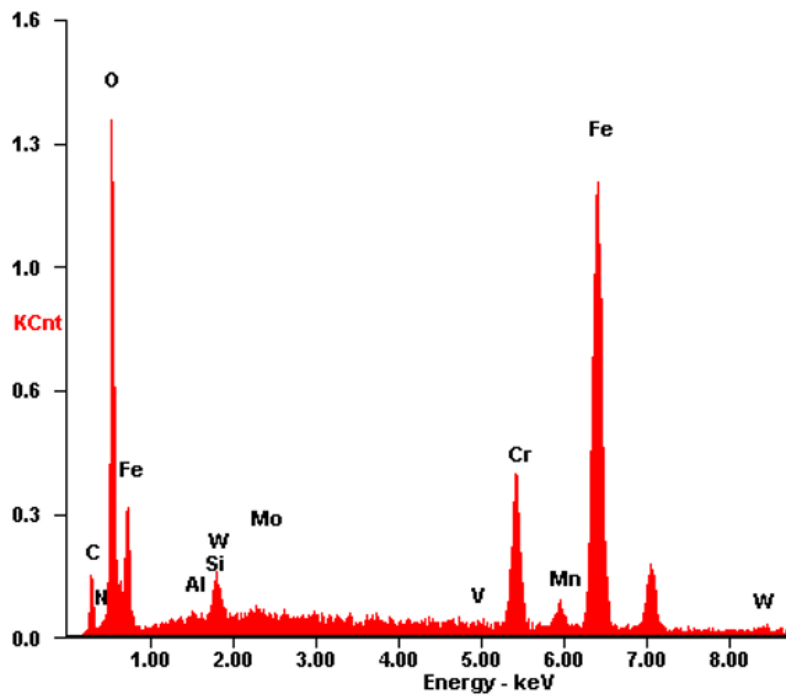
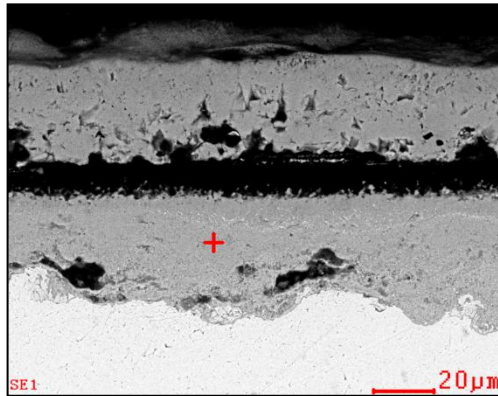
ANEXO E. Resultados obtenidos mediante espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Figura 11. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 50 horas de exposición a 750°C en la capa externa.



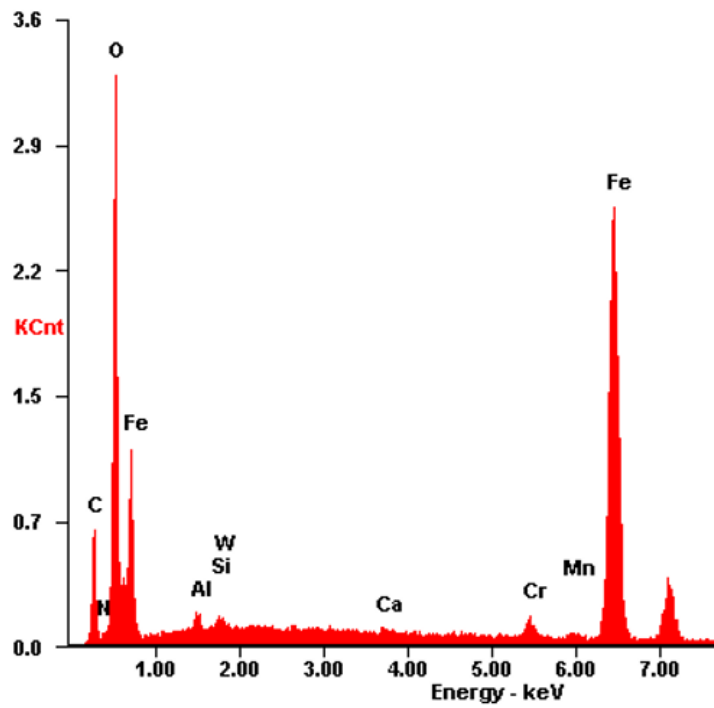
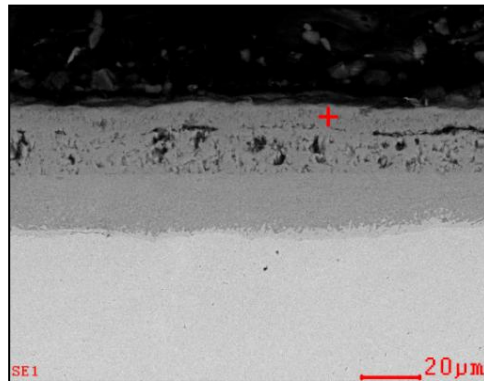
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	08.61	21.20
<i>NK</i>	01.12	02.37
<i>OK</i>	21.38	39.53
<i>AlK</i>	00.23	00.25
<i>SiK</i>	00.41	00.43
<i>CrK</i>	01.17	00.67
<i>MnK</i>	00.83	00.45
<i>FeK</i>	66.26	35.10
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 12. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 50 horas de exposición a 750°C en la capa interna.



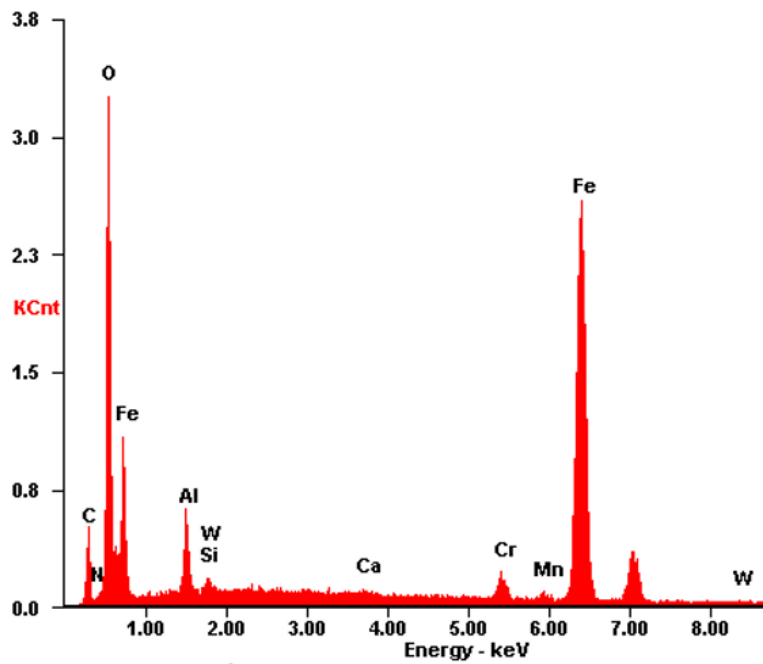
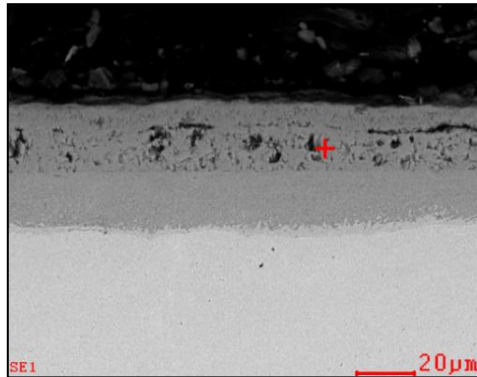
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	05.98	16.03
<i>NK</i>	00.80	01.84
<i>OK</i>	20.53	41.29
<i>AlK</i>	00.39	00.46
<i>SiK</i>	00.60	00.68
<i>MoL</i>	00.76	00.26
<i>VK</i>	00.40	00.25
<i>CrK</i>	10.65	06.60
<i>MnK</i>	00.60	00.35
<i>FeK</i>	54.48	31.40
<i>WL</i>	04.81	00.84
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 13. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 650°C en la capa externa



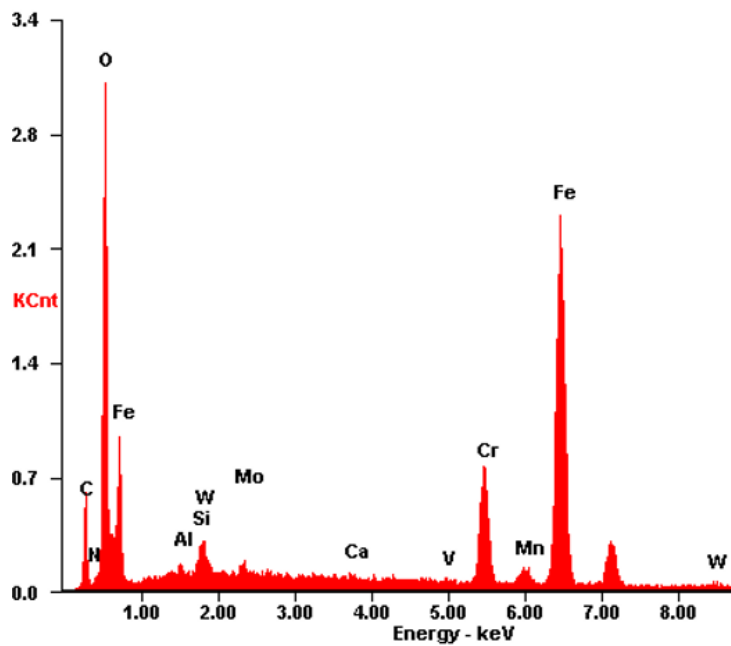
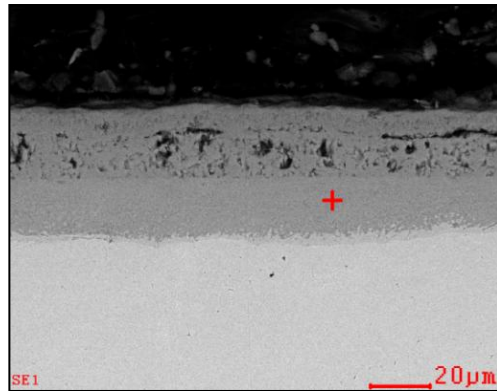
Element	Wt%	At%
CK	12.59	27.86
NK	00.96	01.82
OK	24.27	40.34
AlK	00.88	00.87
SiK	00.28	00.27
WM	00.96	00.14
CaK	00.25	00.16
CrK	01.56	00.80
MnK	00.48	00.23
FeK	57.76	27.50
Matrix	Correction	ZAF

Figura 14. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 650°C en la capa intermedia



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	08.49	20.36
<i>NK</i>	00.85	01.75
<i>OK</i>	22.63	40.74
<i>AlK</i>	03.71	03.96
<i>SiK</i>	00.45	00.46
<i>CaK</i>	00.23	00.17
<i>CrK</i>	02.02	01.12
<i>MnK</i>	00.59	00.31
<i>FeK</i>	60.06	30.98
<i>WL</i>	00.96	00.15
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

Figura 15. Composición elemental del acero ASTM A335 P92 para 100 horas de exposición a 650°C en la capa interna



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	09.55	23.09
<i>NK</i>	00.87	01.80
<i>OK</i>	22.28	40.44
<i>AlK</i>	00.56	00.60
<i>SiK</i>	00.61	00.63
<i>MoL</i>	00.59	00.18
<i>CaK</i>	00.18	00.13
<i>VK</i>	00.23	00.13
<i>CrK</i>	10.13	05.66
<i>MnK</i>	00.33	00.18
<i>FeK</i>	51.19	26.62
<i>WL</i>	03.49	00.55
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

ANEXO F. Técnica de difracción de rayos X (DRX)

Metodología de la técnica de difracción de rayos X

Las pruebas de DRX se realizaron en el laboratorio de rayos X de la sede UIS – Guatiguará, en base a la siguiente metodología:

Preparación de las muestras: Los especímenes seleccionados de las muestras fueron montados directamente en un porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.

Condiciones de medición: Se realizó en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones presentadas en la tabla 19.

Tabla 19. Condiciones de medición

Condiciones	Valor
Voltaje	40 (kV)
Corriente	40 (mA)
Rendija de divergencia	0,6 mm
Rendijas soller primario y secundario	2,5°
Muestreo	0,02035° 2Theta
Rango de medición	3,5°- 90,0° 2Theta
Radiación	CuK α I
Filtro	Níquel
Uso de anti-dispersor de aire	No
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de barrido	A pasos
Tipo de muestreo	0,8 segundos

Ensayo: Los análisis cualitativos de las fases presentes en los especímenes seleccionados de las muestras se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2016) del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Difractogramas

Figura 16. Difractograma de los productos de corrosión en la capa superficial a 650°C y 50 horas de exposición

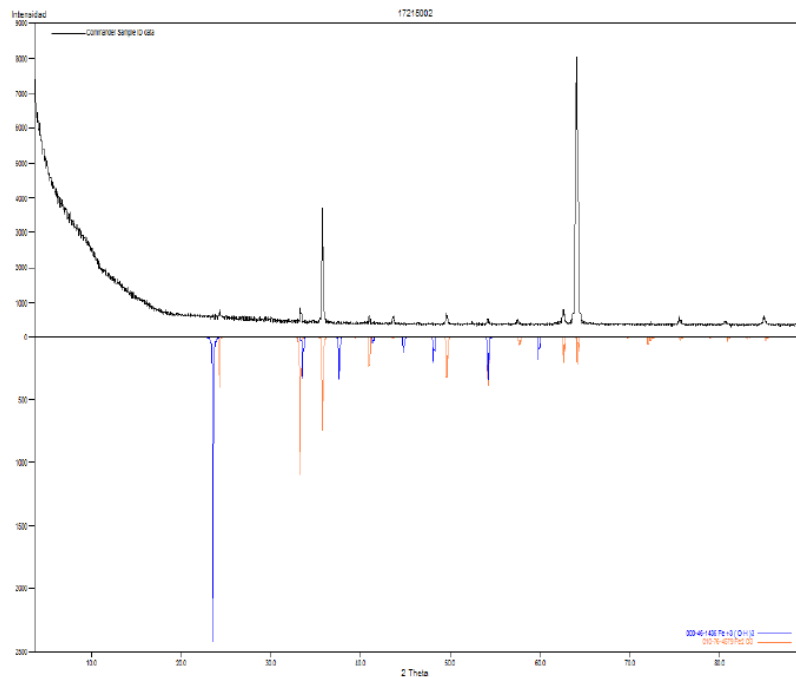
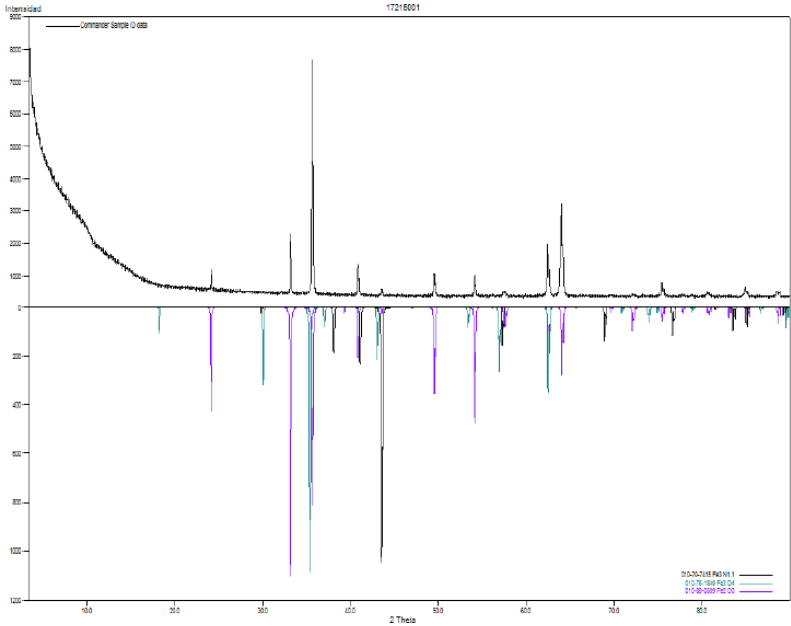


Figura 17. Difractograma de los productos de corrosión en la capa superficial a 750°C y 20 horas de exposición



ANEXO G. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92

Tabla 20. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 650°C

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Prom. [g]	Masa final [g]			Prom. [g]	Ganancia de masa [g/ mm ²]
1	2,210	2,210	2,210	2,210	2,212	2,213	2,212	2.212	0,00227
20	2,223	2,223	2,223	2,223	2,244	2,243	2,244	2,243	0,02033
50	2,344	2,344	2,344	2,344	2,379	2,379	2,379	2,379	0,03503
100	2,345	2,345	2,345	2,345	2,369	2,369	2,369	2,369	0,02523
200	2,363	2,363	2,363	2,363	2,427	2,427	2,427	2,427	0,06380

Tabla 21. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 650°C en duplicada

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Prom. [g]	Masa final [g]			Prom. [g]	Ganancia de masa [g/ mm ²]
1	2,121	2,121	2,121	2,121	2,123	2,123	2,123	2,123	0,00213
20	2,216	2,216	2,216	2,216	2,239	2,239	2,240	2,239	0,02383
50	2,189	2,189	2,189	2,189	2,246	2,246	2,246	2,246	0,03503
100	2,167	2,168	2,168	2,168	2,212	2,212	2,212	2,212	0,04460
200	2,165	2,165	2,165	2,165	2,225	2,226	2,226	2,225	0,06057

Tabla 22. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 750°C

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Prom. [g]	Masa final [g]			Prom. [g]	Ganancia de masa [g/ mm²]
1	2,043	2,044	2,043	2,044	2,045	2,045	2,045	2,045	0,00193
20	2,179	2,179	2,179	2,179	2,208	2,208	2,209	2,209	0,02957
50	2,218	2,218	2,218	2,218	2,242	2,241	2,241	2,241	0,02310
100	2,402	2,402	2,402	2,402	2,452	2,452	2,452	2,452	0,05013
200	2,157	2,157	2,157	2,157	2,222	2,222	2,222	2,222	0,06493

Tabla 23. Cálculo de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P92, registros a 750°C en duplicada

Tiempo [h]	Masa inicial [g]			Prom. [g]	Masa final [g]			Prom. [g]	Ganancia de masa [g/ mm²]
1	2,367	2,367	2,367	2,367	2,368	2,368	2,368	2,368	0,00127
20	2,187	2,187	2,187	2,187	2,216	2,216	2,216	2,216	0,02873
50	2,229	2,229	2,229	2,229	2,267	2,267	2,267	2,267	0,03810
100	2,175	2,175	2,175	2,175	2,229	2,229	2,229	2,229	0,05477
200	2,419	2,419	2,419	2,419	2,489	2,489	2,489	2,489	0,07010

ANEXO H. Cálculo de constantes cinéticas de la velocidad de corrosión

Mediante el ajuste lineal se obtuvieron las constantes cinéticas graficando el cuadrado de la ganancia de masa en función del tiempo, obteniendo la ecuación del modelo de crecimiento parabólico.

Tabla 24. Datos utilizados para el cálculo de la constante cinética a 650°C

Tiempo (h)	Cuadrado de la ganancia de masa (g ² /mm ⁴)
1	5,14E-06
20	4,13E-04
50	1,23E-03
100	1,99E-03
200	4,07E-03

Figura 18. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 650°C

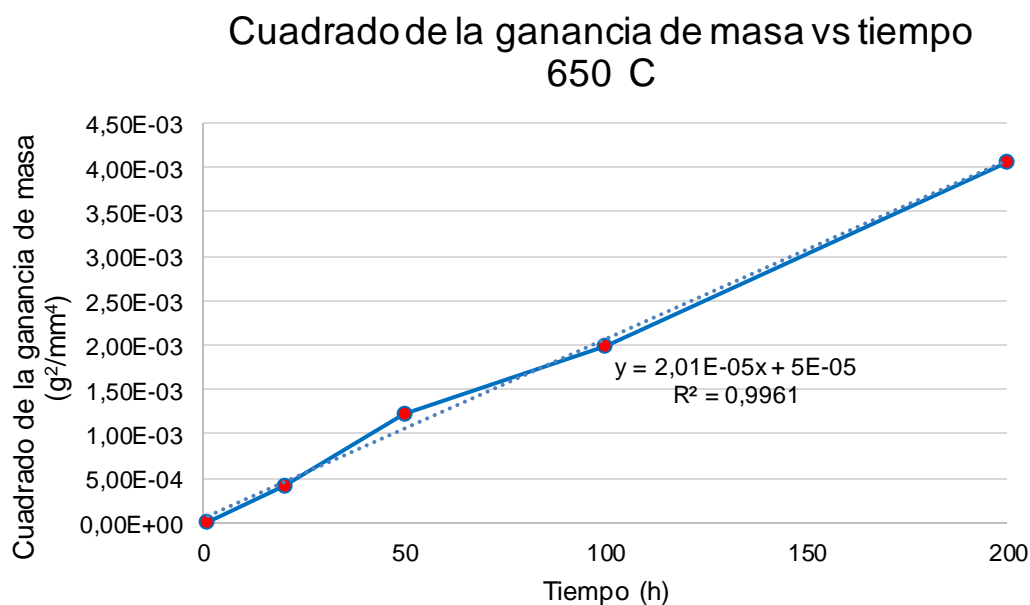


Tabla 25. Datos utilizados para el cálculo de la constante cinética a 750°C

Tiempo (h)	Cuadrado de la ganancia de masa (g ² /mm ⁴)
1	1,60E-06
20	8,26E-04
50	1,45E-03
100	3,00E-03
200	4,91E-03

Figura 19. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo para 750°C

