

**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**

**MARIO ANDRÉS ECHEVERRÍA ORTEGA
EFFER JUNIOR PAEZ CURE**

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

2017

**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**

**MARIO ANDRÉS ECHEVERRÍA ORTEGA
EFFER JUNIOR PÁEZ CURE**

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director:

**VIATCHESLAV KAFAROV
PhD. en Ciencias Técnicas**

Codirector:

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

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

2017

DEDICATORIA

En primera medida a Dios y a la Virgen María por iluminar mi camino en todo momento además de brindarme la sabiduría y fortaleza necesarias para sacar adelante es etapa de mi vida.

A mis padres Lucho y Betty por su labor incansable y su apoyo incondicional en pro de mi formación profesional y mejor aún con el fin de verme crecer como persona. No tengo palabras para describir todo lo que han luchado por mi bienestar; por eso le pido a Dios que los proteja hoy y siempre.

A mis hermanos Jorge y Luis Carlos, con quienes compartí malos y buenos momentos durante este proceso, pero en ellos siempre encontré una voz de aliento para seguir luchando.

A nuestro codirector, el ingeniero Aníbal Alviz por su colaboración y empeño en el desarrollo de nuestro trabajo, velando porque todo se hiciera en el momento indicado y de la manera indicada con el fin de obtener los mejores resultados.

A mi compadre Effer Junior, compañero de proyecto. Por su colaboración y por contagiar la mejor energía en los momentos difíciles. Gracias mi llave y éxitos en lo que viene.

Finalmente a mis amigos y demás familiares, sé que este logro es felicidad para todos.

MARIO ANDRÉS ECHEVERRÍA ORTEGA

DEDICATORIA

A Dios por darme esta gran oportunidad y concederme la fortaleza necesaria para culminar esta etapa.

A mis padres Aurora Cure Noya (mi ángel y mi sonrisa eterna) y Effer Paez Rojas (mi héroe y mi mayor ejemplo de caballerosidad), por su confianza, su amor y su paciencia. Sin ellos nada de esto fuera posible, los amo.

A mi tía Angela Cure Noya, mi otra mamá y mi apoyo constante, por siempre y para siempre, ¡gracias hermosa!

A esa mujer que siempre confió en mí y en mis capacidades, esa que siempre estuvo allí a pesar de las dificultades y que siempre supo brindarme su mano. Mi mejor amiga, mi compañera de vida y mi niña bonita. Te adoro mi Diana.

A mi codirector Anibal Alviz, quien además de ser un excelente profesional, es una gran persona y un gran amigo. Compa gracias, de verdad, muchas gracias.

A mi compañero de proyecto por aguantarme tantas fallas y por estar siempre al pie de las cosas afrontando todo con la paciencia que lo caracteriza, ja ja ja. Viejo Mario un amigo más mi llave, muchísimas gracias. Dios lo siga bendiciendo.

EFFER JUNIOR PAEZ CURE

AGRADECIMIENTOS

A la universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería química y su planta docente por su orientación y conocimientos brindados durante nuestra formación académica.

Al Dr. Sc, Viatcheslav Kafarov, a COLCIENCIAS, al grupo de investigación CIDES, por recibirnos y brindarnos el apoyo necesario para la ejecución de esta investigación.

A nuestro codirector el Ingeniero Aníbal Alviz Meza por darnos la oportunidad, confianza y colaboración para ejecutar este proyecto.

Al ingeniero Juan Carlos Orozco por ser también nuestra guía en cada paso dado en este trabajo.

A los laboratorios de microscopía y rayos X del parque tecnológico UIS Guatigará, por su disposición y ayuda oportuna en el análisis de cada muestra.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	19
1.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA	20
1.1.1 Oxidación	20
1.1.2 Oxidación-nitruración	23
1.2 CINÉTICA DE CORROSIÓN	24
1.2.1 Ley Lineal	25
1.2.2 Ley parabólica	26
1.2.3 Ley logarítmica	26
2. OBJETIVOS	28
2.1 OBJETIVO GENERAL	28
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
3.1 DETERMINACIÓN DE LA MEZCLA MODELO DE LA REFINERÍA	31
3.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	32
3.3 DISEÑO DEL EXPERIMENTO	32
3.3.1 Descripción de la parte experimental	32
3.3.2 Preparación de los cupones antes del ingreso al horno	34
3.3.3 Tiempos de experimentación	34

3.3.4 Tratamiento de los cupones al extraerlos del horno	35
3.4 SIMULACIÓN	35
3.5 ESTUDIO CINÉTICO	35
3.6 ANÁLISIS DE LOS CUPONES DE CORROSIÓN	36
3.6.1 Análisis metalográfico	36
3.6.2 Análisis de dureza y micro-dureza	36
3.6.3 Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS)	36
3.6.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX)	36
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	37
4.1 DETERMINACIÓN DE LA MEZCLA MODELO DE LA REFINERÍA	37
4.1.1 Determinación de los productos de combustión	38
4.1.2 Obtención de la atmósfera N ₂ -O ₂ -H ₂ O	38
4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN	39
4.3 SIMULACIÓN Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN	40
4.4 ANÁLISIS METALOGRAFICO	41
4.5 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO-DUREZA	42
4.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRONICO (SEM-EDS)	43
4.6.1 Espesor de las capas de óxido formadas	43
4.6.2 Análisis comparativo	44
4.7 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	45
4.8 ESTUDIO CINÉTICO	46
5. CONCLUSIONES	49
6. RECOMENDACIONES	50

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
BIBLIOGRAFÍA	55
ANEXOS	59

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Formación de capas de corrosión sobre aceros 9-12% Cr en mezclas Ar-H ₂ O en el rango de temperaturas de 550-650°C.....	22
Figura 2. Acero Ni-22Cr-18.5Fe-9Mo-0.6W después de dos años de exposición en una planta de ácido nítrico. La imagen a) muestra la nitridación interna (20millesimas de pulgada de profundidad), mientras la imagen b) la parte solo afectada por carburos.	24
Figura 3. Representación esquemática de diferentes tipos de leyes de oxidación que se ajustan a varios procesos de oxidación a alta temperatura.	25
Figura 4. Esquema metodológico general.	30
Figura 5. Esquema experimental, donde: 1) es la bala de nitrógeno puro, 2) bala de N ₂ -O ₂ , 3) la válvula de regulación de flujo entre nitrógeno y la mezcla nitrógeno-oxígeno, 4) medidor de flujo digital, 5) válvula de aguja, 6) Caja de control de temperatura, 7) Burbujeador , 8) cordón de calentamiento, 9) medidor de presión, 10) horno eléctrico, 11) control de temperatura del horno y 12) Reactor con cupones y portacuponera.	33
Figura 6. Diseño del cupón de acero ASTM A335 P91.....	34
Figura 7. Diagrama de fases de los productos de corrosión teóricos	40
Figura 8. a) Metalografía acero P91 antes de la exposición. b) Metalografía acero P91 luego de la exposición al ambiente O ₂ -N ₂ -H ₂ O durante 100h a 450°C.	42
Figura 9. a) Grosor de la capa de óxido formada y b) punto de análisis del EDS para la sección transversal del acero P91 luego de la exposición al ambiente O ₂ -N ₂ -H ₂ O durante 100h a 450°C.	43
Figura 10. Gráfica de ganancia de masa vs tiempo de exposición.	47
Figura 11. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición.	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composiciones de cuatro mezclas modelos de la refinería de Barrancabermeja (C1-C4).....	37
Tabla 2. Gases de combustión (Co)	38
Tabla 3. Composición atmósfera oxidación-nitruración.	38
Tabla 4. Compuestos formados teóricamente	41
Tabla 5. Composición del acero P91	41
Tabla 6. Resultados de los análisis de dureza y micro-dureza	43
Tabla 7. Composición del acero P91	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Simulación del proceso de combustión en Aspen Hysys.	59
ANEXO B. Peso de los cupones de acero antes del experimento.	60
ANEXO C. Peso de los cupones de acero después del experimento y sus respectivas ganancias de masa.	61
ANEXO D. Calibración del burbujeador.	62
ANEXO E. Velocidad de flujo.	63
ANEXO F. Análisis SEM-EDS para las capas formadas sobre el acero P91 para un tiempo de exposición de 100 h a 450°C.	64
ANEXO G. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el acero P91 para un tiempo de exposición de 100 h	68
ANEXO H. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja	69

RESUMEN

TITULO 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*

AUTORES MARIO ANDRES ECHEVERRÍA ORTEGA
EFFER JUNIOR PAEZ CURE**

PALABRAS CLAVE: Hornos de refinería, combustión, oxidación-nitruración, Corrosión a alta temperatura, simulación.

DESCRIPCIÓN

Actualmente los hornos de una refinería utilizan como fuente principal de energía gas de refinería, el cual es el resultado de la mezcla entre gas natural y gases gastados de otros procesos. Debido a la alta variedad de la composición de esta mezcla surge la necesidad de estudiar los fenómenos corrosivos que se desarrollan a alta temperatura sobre estos hornos. El fenómeno simultáneo de oxidación-nitruración es uno de los efectos que pueden aparecer en tales ambientes y por ello el motivo de esta investigación.

Para la realización de este trabajo se obtuvo el ambiente de oxidación-nitruración $79.67\text{N}_2-1.92\text{O}_2-18.41\text{H}_2\text{O}$, a partir de una mezcla modelo de refinería y sus productos de combustión teóricos. Partiendo de la composición del acero y del ambiente a evaluar se realizó la simulación de los productos teóricos de corrosión a través del software termodinámico HSC Chemistry. Al contrastar los resultados de la simulación con los resultados del DRX y SEM-EDS. No se reportó la presencia de nitruros en la simulación, lo que se confirmó por medio de los análisis químicos realizados a la muestra de acero P91, luego de un tiempo de exposición de 100 h.

Las pruebas de dureza y micro-dureza también fueron realizadas, mostrando un aumento y una disminución respectivamente. Al no evidenciarse la presencia de nitruros en los análisis químicos se dedujo que el aumento en la dureza se debió al choque térmico al que fueron expuestos los cupones al extraerlos del horno; y la disminución en la microdureza fue generada por los óxidos formados sobre la superficie del acero.

Por otro lado el estudio cinético mostro que la capa de óxido formada sobre el acero P91 fue de carácter protector, ya que presento un comportamiento claramente parabólico. Lo que pudo estar relacionado con la formación de una capa interna de espinela hierro-cromo.

* Trabajo de grado

** Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela De Ingeniería Química. Director: Viatcheslav Kafarov
Codirector: Aníbal Alviz Meza

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF CONTINUOUS CORROSION OF STEEL ASTM A335 P91 IN AN ATMOSPHERE OF OXIDATION-NITRURATION RESULTING FROM THE COMBUSTION PRODUCTS OF A REFINERY OVEN AT 450 °C*

AUTHORS: MARIO ANDRES ECHEVERRÍA ORTEGA
EFFER JUNIOR PAEZ CURE **

KEYWORDS REFINERY OVENS, COMBUSTION, OXIDATION-NITRURATION, HIGH TEMPERATURE CORROSION, SIMULATION.

DESCRIPTION

Actually, refinery ovens use refinery gas as the main source of energy, which is the result of the mixing between natural gas and spent gases from other processes. Due to the high variety of the composition of this mixture arises the need to study the corrosive phenomena that develop at high temperature on these furnaces. The simultaneous oxidation-nitriding phenomenon is one of the effects that can appear in such environments and for this reason the reason for this investigation.

In order to carry out this work, the oxidation-nitriding environment 79.67N₂-1.92O₂-18.41H₂O was obtained from a model refinery mixture and its theoretical combustion products. Based on the composition of the steel and the environment to be evaluated, the theoretical corrosion products were simulated using the thermodynamic software HSC Chemistry. By contrasting the results of the simulation with the results of the DRX and SEM-EDS, congruence was found.

In order to carry out this work, the oxidation-nitriding environment 79.67N₂-1.92O₂-18.41H₂O was obtained from a model refinery mixture and its theoretical combustion products. Based on the composition of the steel and the environment to be evaluated, the theoretical corrosion products were simulated using the thermodynamic software HSC Chemistry. By contrasting the results of the simulation with the results of the DRX and SEM-EDS, congruence was found.

On the other hand, the kinetic study showed that the oxide layer formed on P91 steel was protective in nature, since it had a clearly parabolic behavior. What might have been related to the formation of an inner layer of iron-chromium spinel.

* Degree work

** Faculty of physicochemical engineering. School Of Chemical Engineering. Director: Viatcheslav Kafarov Co-director: Aníbal Alviz Meza

INTRODUCCIÓN

El deterioro de los materiales que se ven involucrados en los hornos de combustión puede encarrilar diversos problemas, por ejemplo, es posible que se reduzca la eficiencia térmica en los procesos de transferencia de calor. Lo anterior se explica por la formación de capas de corrosión sobre los aceros, las cuales pueden actuar como aislantes reduciendo el flujo de calor, especialmente en los procesos de corrosión desarrollados a altas temperaturas (1).

En el caso particular de la refinería de petróleo, actualmente el proceso de combustión utiliza como fuente de combustible gas de refinería; el cual es producto de la mezcla entre gas natural y gases gastados de los diferentes procesos (2). Durante la quema de este combustible, se generan especies gaseosas con considerables contenidos de CH_4 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2S y H_2O ; convirtiéndose en los primeros responsables de la integridad de los aceros a altas temperaturas; presentando fallas, poros, grietas, formación de ampollas, rotura del óxido, corrosión intergranular, etc (3).

Dentro de los ambientes corrosivos que se generan durante el proceso de combustión de un horno de refinería se encuentran los efectos simultáneos de oxidación-nitruración. Estos efectos afectan directamente la vida útil del material, al generar cambios en la dureza y densidad de los materiales. Adicionalmente, existe poca información bibliográfica reportada en torno a estos fenómenos corrosivos (3; 4), por lo que se hace importante el análisis y discusión de los resultados presentados en este trabajo.

Por otro lado, para tratar mitigar el efecto de la corrosión a alta temperatura el sector petroquímico utiliza materiales que tengan la característica de ser altamente

resistentes a los ambientes químicos que se presenta en los diversos hornos. El acero ASTM A335 P91 (de composición 9Cr-1Mo), es uno de los aceros más utilizados en los procesos a altas temperaturas por sus buenas propiedades estructurales (aportadas en parte por la presencia de Nb y V), tales como un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento (5). Sin embargo, a pesar de su buen comportamiento a altas temperaturas también ha presentado diversas fallas (5; 6).

En este orden de ideas, este trabajo se realiza también para contribuir a la comprensión del fenómeno de nitruración sobre el acero P91 a altas temperaturas.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

El acero ferrítico 9Cr-1Mo "P91" y sus últimos derivados, tales como P92 o E911 pertenecen al grupo de materiales de avanzada resistencia al *creep* (deformación), que se utilizan en equipos que trabajan típicamente entre 550- 650°C (7; 8). Su aplicabilidad en la industria de generación de energía y petroquímica es debido a su bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia a la corrosión bajo tensión en presencia de vapor de agua.

Aunque el alto contenido de cromo (9-12%) en este tipo de aceros les proporciona mejores propiedades mecánicas a temperaturas elevadas (5; 9; 10), su exposición a altas temperaturas, también genera cambios microestructurales (por ejemplo, la precipitación de fases secundarias y su engrosamiento) que favorecen la degradación de sus propiedades mecánicas, dando cabida a la aparición de fracturas (9).

Existen reportes en los que se presentan fallas del acero P91 en hornos, plantas de procesos químicos y generadores térmicos, en los que se han identificado daños por picadura y fractura de estas aleaciones, hasta producir su remplazo en menos del tiempo de su vida útil (6; 7). Esto relacionado con la composición química de la mezcla de gases (alcanos e hidrogeno), más específicamente por la carburación y ataque por hidrogeno (6). Por lo que se hace importante estudiar el daño corrosivo que producen los gases industriales en procesos a altas temperaturas.

1.1 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Metales y aleaciones reaccionan con el medio ambiente circundante en los procesos a alta temperatura, resultando en corrosión a alta temperatura. Estas reacciones tienen lugar en temperaturas superiores a 500°C, aunque también es posible encontrar ataques de corrosión severos a temperaturas inferiores, todo dependiendo de la composición de los gases (11). Por otro lado se denomina corrosión continua a aquella que ocurre en condiciones isotérmicas, sin recibir ninguna fluctuación de temperatura durante la experimentación.

Según el ambiente químico en el que se encuentre inmerso la aleación, es posible que se presente: oxidación, carburación, nitrificación, sulfidación, efecto de vapor de agua, ataque por hidrogeno, corrosión en caliente, corrosión por halógenos, corrosión por sales fundidas, corrosión por metales líquidos, etc. No obstante, para una atmósfera de oxidación-nitruración típica de un horno de refinería basta con presencia de gases típicos como O₂, N₂ y H₂O.

La oxidación representa uno de los principales mecanismos de corrosión en los procesos a alta temperatura; generalmente se presenta como un agente protector en las aleaciones (12; 13). Mientras que la nitruración es un efecto generalmente adverso, que puede generar fragilidad en las aleaciones (14). A continuación, se detalla en cada una de ellas en forma continua sobre el acero P91.

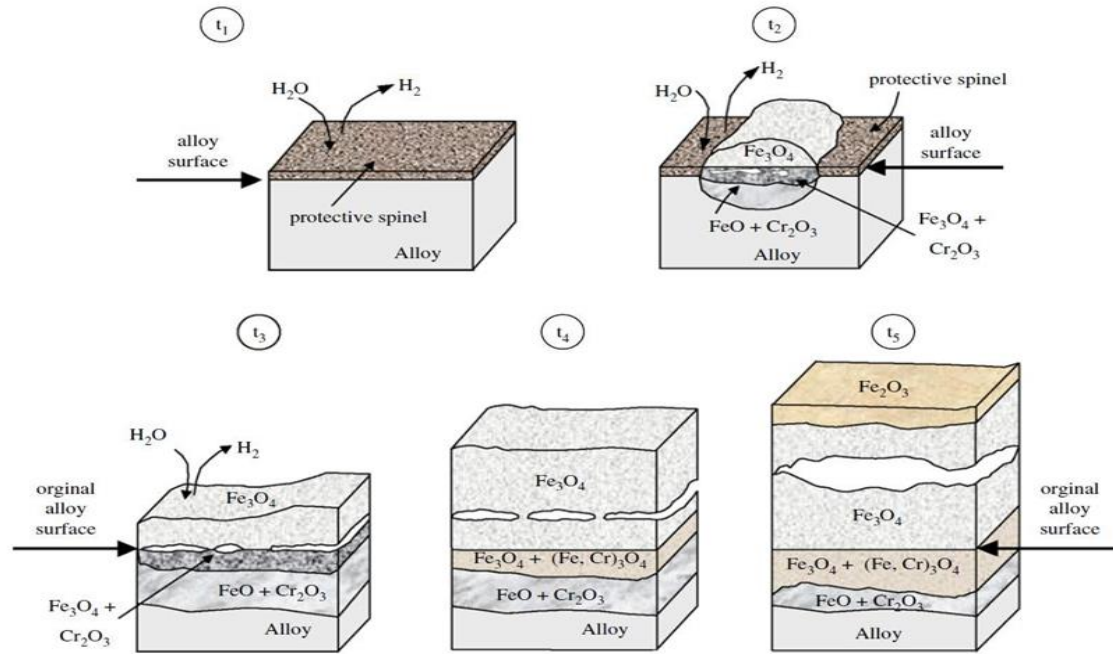
1.1.1 Oxidación La oxidación a alta temperatura es la reacción de corrosión más importante. Metales o aleaciones se oxidan cuando se calientan a temperaturas elevadas en el aire o en ambientes altamente oxidantes, tales como atmósferas de combustión con exceso de aire u oxígeno. Muchos de los componentes metálicos, tales como: réplicas en hornos de tratamiento térmico, serpentines de un horno, bobinas en plantas químicas y petroquímicas, tubos de calderas, cámaras de

combustión y conductos de transición en turbinas de gas, están sujetos a la oxidación (11).

En procesos de combustión con exceso de aire (10% en muchos casos) es posible la formación de una atmósfera gaseosa compuesta de CO_2 , O_2 , N_2 , H_2O y H_2S , con poca o nula presencia de este último (15). En tales condiciones, la formación de capas de óxidos es muy común, para el acero P91 es posible la formación de una capa de óxido de cromo Cr_2O_3 , que cuando es compacta y adherente constituye la principal defensa contra los otros tipos de corrosión (16). Esta capa tiende a tener tales características en el rango de temperaturas comprendido entre 540-1090°C (11). En caso de que esta capa falle se puede acelerar la formación de grietas por fatiga en el acero P91, como lo confirman varios estudios (16; 17).

El comportamiento de oxidación de los aceros Cr-Mo en vapor de agua, agua supercrítica, aire y oxígeno puro se ha estudiado ampliamente (10; 18; 19). En todos los casos, se ha informado que la capa de óxido se constituye por una estructura de capas (o dúplex), compuesto de óxidos de Fe y Cr (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$, Cr_2O_3). La capa exterior es predominantemente en óxidos de hierro, mientras que la capa más interna contiene cantidad significativa de cromo. Adicionalmente, el efecto del vapor de agua trae un efecto perturbador sobre las mismas, generando la formación de óxidos volátiles ($\text{Cr}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{g})$, $\text{CrOOH}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$, $\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{g})$, $\text{FeOOH}(\text{g})$, $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{g})$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$) que generan vacíos, poros, grietas, desprendimiento de las capas de óxidos y finalmente favorecen el ingreso de agentes como H_2S , CO_2 y N_2 , facilitando el daño por otras formas de corrosión.

Figura 1. Formación de capas de corrosión sobre aceros 9-12% Cr en mezclas Ar-H₂O en el rango de temperaturas de 550-650°C. (20).



En la figura 1 se muestra secuencialmente como se da la formación de las capas de corrosión en un ambiente con vapor de agua, según estudios de Saunders y colaboradores (20). En donde se puede observar cómo se da la formación de una capa de óxido dúplex; una interna de Fe-Cr-O y otra externa de Fe-O, además de la aparición de grietas, poros y vacíos.

Ostwald y Grabke (21) observaron que las capas de óxido formadas en aceros con 9-12% en Cr, en atmósferas con pequeñas concentraciones de oxígeno, contienen altos contenidos de Cr, Mn y Si, proporcionando un efecto protector sobre las aleaciones. Sin embargo, para altas concentraciones de oxígeno el elemento de oxidación selectiva de la aleación (Cr) no es suficiente, y en cambio se obtienen capas de óxidos del metal más abundante (Fe).

Básicamente, la capacidad de resistir la oxidación a alta temperatura en aleaciones Fe-Cr se basa en la formación de una capa de óxido de cromo protectora que depende del contenido de cromo en la aleación. Se ha reportado de que la oxidación de la aleación Fe-2.25Cr a 600°C en oxígeno seco forma una pobre capa protectora, mientras que la aleación de Fe-10Cr forma una capa de óxido delgada y protectora similar a una película de óxido de cromo puro (22).

Se sabe que la formación de una capa de óxido depende de la composición elemental de acero y las condiciones de oxidación tales como temperatura, tiempo, presión y composición de la mezcla de gases (23). Adicionalmente, la presencia de compuestos como CO₂, N₂ y H₂S deben ser analizados en conjunto con atmósferas de oxidación de O₂ y H₂O para la comprensión de este fenómeno en ambientes reales.

1.1.2 Oxidación-nitruración En la mayoría de los casos, la oxidación domina la reacción de corrosión a alta temperatura. Sin embargo, la nitruración puede tener lugar cuando las capas de óxido ya no proporcionan protección, acelerando la ruptura por *creep corrosion*. La nitruración interna tiende a aumentar el volumen de la aleación, lo que genera fragilización de la misma y la hace más propensa a la fractura. Algunos de los ambientes en los que favorecen la nitruración son N₂, N₂-O₂, N₂-H₂ y atmósferas de combustión.

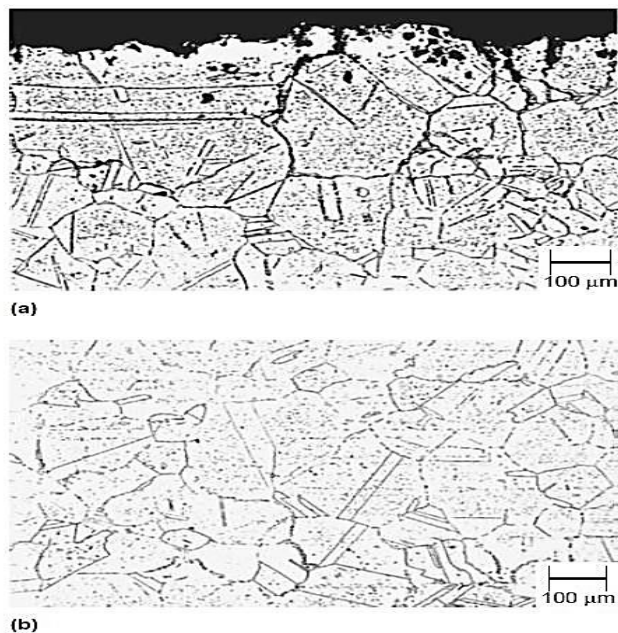
Bajo condiciones de oxidación-nitruración, las moléculas de nitrógeno penetran a través de las grietas y poros hasta alcanzar el metal debajo de las capas de óxido. La condición perfecta para ello es una baja concentración de oxígeno en el ambiente (ambiente reducido) y presencia de vapor de agua. Este tipo de corrosión se conoce también como corrosión interna (11).

Entre los productos de corrosión generados por atmósferas con concentraciones altas de nitrógeno y temperaturas superiores a 537°C, es posible la formación de

nitruros del metal base (Fe_2N , Fe_4N) y del metal más selectivo a la oxidación (CrN y Cr_2N) para aleaciones Fe-Cr (24).

En el caso del acero P91 la nitridación no ha sido muy estudiada, más bien se le ha dado más atención a los procesos de oxidación en atmósferas de $\text{N}_2\text{-O}_2$ (4), no obstante su efecto no deja de ser importante en la generación de fallas sobre este tipo de aleaciones.

Figura 2. Acero Ni-22Cr-18.5Fe-9Mo-0.6W después de dos años de exposición en una planta de ácido nítrico. La imagen a) muestra la nitridación interna (20 milésimas de pulgada de profundidad), mientras la imagen b) la parte solo afectada por carburos.(14).

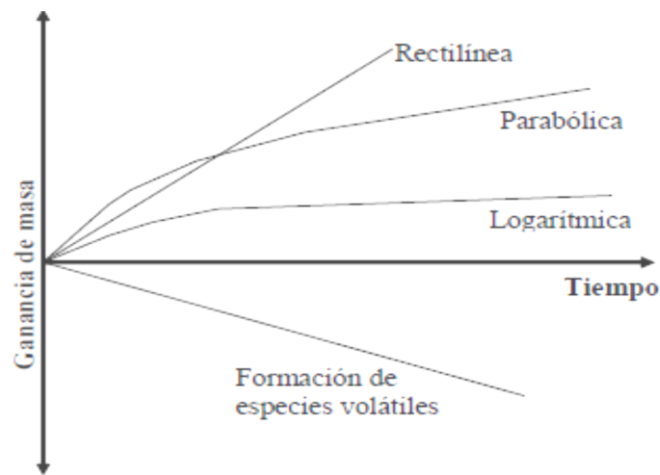


1.2 CINÉTICA DE CORROSIÓN

Otro aspecto importante en los estudios de corrosión es la cinética. La cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas presentes en

la superficie metálica. Por medio de la velocidad de corrosión es posible ver la resistencia que presenta la aleación a altas temperaturas y la vida útil. Este proceso consiste en determinar la ganancia o la pérdida de masa que sufre el material en el proceso de corrosión debido al medio en que se encuentra. Con el estudio cinético se busca tener una medida cuantitativa de la cantidad de metal consumido o la cantidad de corrosión formada en función del tiempo. Existen tres leyes matemáticas aplicables al comportamiento de corrosión a altas temperaturas las cuales son: lineal, parabólica y logarítmica (25).

Figura 3. Representación esquemática de diferentes tipos de leyes de oxidación que se ajustan a varios procesos de oxidación a alta temperatura. (26).



1.2.1 Ley Lineal La ley lineal está ligada a aquellos materiales que no forman una capa protectora o donde la capa formada es porosa permitiendo que el oxígeno penetre el material. Debido a esto el ataque será constante hasta consumir el metal o agotar el oxígeno. Si se mide el grado de corrosión como el aumento de peso por unidad de área se observa que la corrosión se propaga en forma lineal (Ecuación 1).

$$X = K_1 t \quad (1)$$

Donde X puede ser el cambio de masa o espesor, t el tiempo y K_1 es una constante. Esta constante depende de las condiciones con que se realice el ensayo.

1.2.2 Ley parabólica Una vez se forman las capas de óxido sobre la superficie del metal, la reacción de oxidación está controlada por la difusión de iones a través de la capa de óxido, que es a su vez controlada por el gradiente de potencial químico como una fuerza impulsora. La velocidad de oxidación disminuye ante un aumento de la capa de óxido con el transcurso del tiempo, ya que la distancia de difusión cada vez es mayor para los iones. La velocidad de oxidación es, por lo tanto, inversamente proporcional al espesor de la capa de óxido:

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

1.2.3 Ley logarítmica Para temperaturas muy bajas cuando las películas de óxido se forman sobre la superficie del metal, la velocidad de oxidación por lo general sigue ya sea una tasa logarítmica o logarítmica inversa. La fuerza impulsora para la oxidación es el campo eléctrico a través de la película de óxido. La tasa logarítmica se puede expresar por:

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

donde K_c y a son constantes.

La tasa logarítmica inversa se puede expresar por la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{X} = b - K_i \log t \quad \text{Ley Inversa} \quad (4)$$

Donde b y K_i son constantes (14).

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar la corrosión continua de acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de un horno de refinería a 450°C.

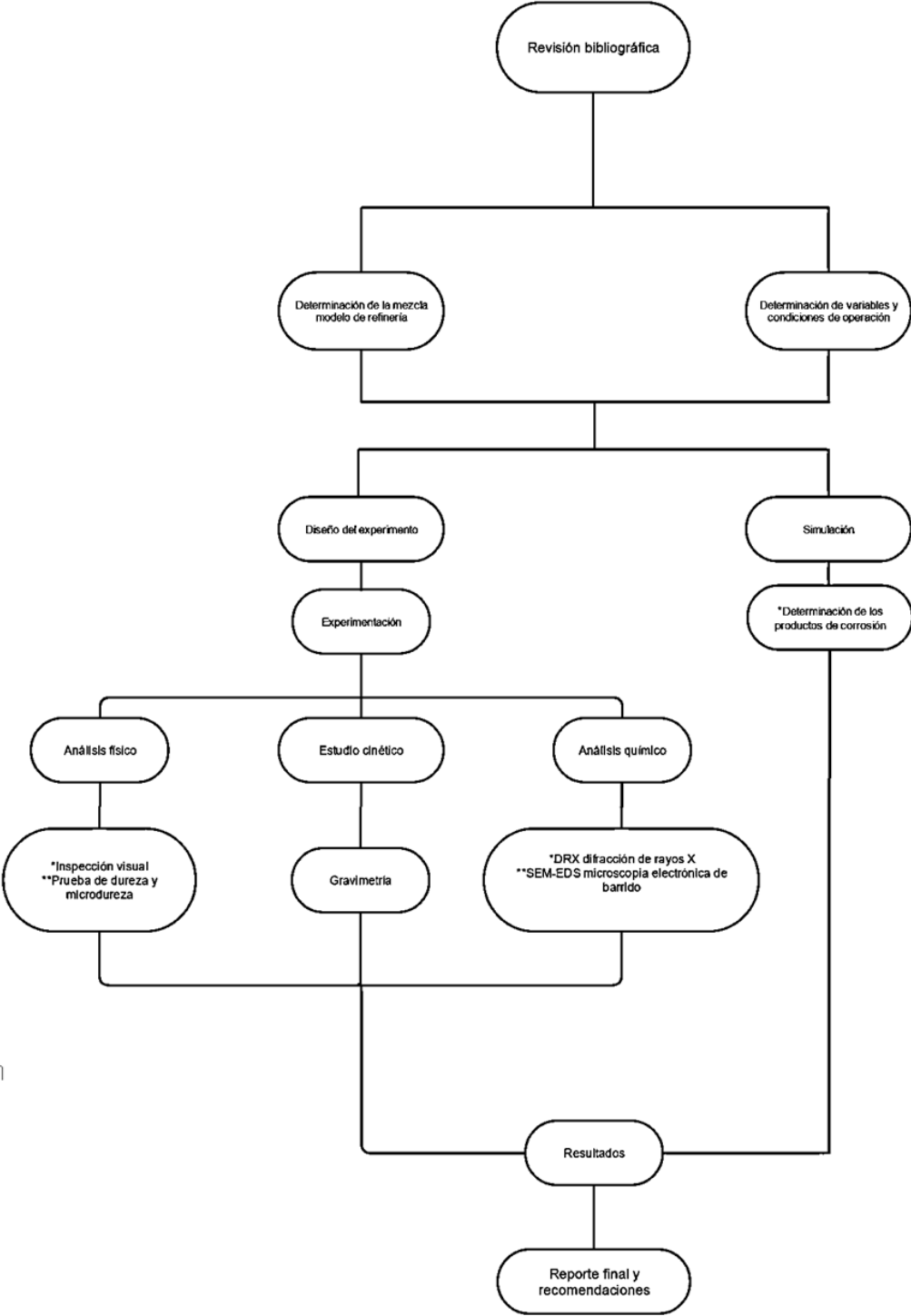
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Evaluar la corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración a 450°C.
- Analizar los productos teóricos de corrosión del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración a 450°C.
- Establecer la cinética de corrosión de la atmósfera estudiada sobre el acero ASTM A335 P91 a 450°C.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el presente trabajo de investigación se realizó una revisión bibliográfica sobre el fenómeno de corrosión a alta temperatura. El desarrollo de este se dividió en dos partes: La simulación mediante los softwares Aspen HYSYS 8.0 y HSC Chemistry, y la instalación de cupones de corrosión del acero P91 en un horno eléctrico a 450°C. En general, la idea fue obtener una atmósfera de combustión teórica a partir de la composición de una mezcla modelo de gases de refinería que permitiera estudiar los efectos conjuntos de oxidación-nitruración. Una vez determinada la composición del ambiente a evaluar se desarrolló la experimentación y simulación correspondiente.

Figura 4. Esquema metodológico general.



3.1 DETERMINACIÓN DE LA MEZCLA MODELO DE LA REFINERÍA

Para el desarrollo de esta fase fue vital la búsqueda bibliográfica, la cual permitió determinar la composición de la mezcla de gases de refinería, así como las condiciones experimentales para la atmósfera trabajada. Las condiciones experimentales en este caso hacen referencia principalmente al tiempo de exposición, temperatura y velocidad de los gases. A continuación otras actividades desarrolladas en su respectivo orden:

- Se determinó la composición de la mezcla de gases modelo. Para ello se tomó un estudio anterior de Cala (2); donde a partir de las cromatografías de gases históricas disponibles de la refinería de Barrancabermeja se obtuvieron cuatro mezclas combustibles, basadas en la presencia de H_2S dentro de la composición, al igual que los componentes con mayor probabilidad de ser encontrados.
- Una vez obtenida la mezcla de gases modelo, se encontraron los gases teóricos de combustión a través de HYSYS 8.0 (Anexo A), para un exceso de aire del 10% reportado en los hornos de la refinería de Barrancabermeja (15). Esta mezcla contuvo en su composición O_2 - N_2 - CO_2 - H_2S y H_2O .
- Se realizó la división por efectos, la cual se hizo guardando las proporciones de los compuestos en la mezcla. La oxidación se tuvo en cuenta por ser el fenómeno que interesaba evaluar, ya que representa la única protección del metal en los procesos de corrosión a alta temperatura. En este caso los principales agentes oxidantes son O_2 y H_2O .

La presencia de vapor de agua promueve (lo más cercano a garantizar) la participación de los demás efectos. Por tal razón para el efecto de nitruración se consideró el ambiente O_2 - N_2 - H_2O .

3.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

En cuanto a las condiciones experimentales se tuvo en cuenta las variables de flujo másico (velocidad de gases), presión y temperatura. Todos los experimentos fueron desarrollados a presión atmosférica, al igual que ocurre en condiciones reales (15), además se contemplaron los datos reportados para las siguientes variables:

- Las velocidades de experimentación reportadas sobre el acero P91 están entre 0.03-22 cm/s (15; 21; 22; 27; 28; 29; 30). Para esta investigación se planteó un flujo másico que correspondiera a una velocidad dentro del rango reportado.
- En lo relacionado a los tiempos de exposición, se han utilizado desde horas y días, hasta años. La decisión depende factores de disponibilidad de recursos, así como de paradas de planta en los casos de la industria (15). Sin embargo, los estudios de laboratorio son en su mayoría de horas, donde se han reportado mínimo 1h (3) y máximo 5035h (31). En este caso se implementaron cinco tiempos de exposición, que permitieron determinar el comportamiento de la gráfica de ganancia de masa.

3.3 DISEÑO DEL EXPERIMENTO

3.3.1 Descripción de la parte experimental Una vez seleccionada la atmósfera de estudio, al igual que las condiciones experimentales establecidas en las secciones anteriores, se propuso el montaje experimental que se muestra en la figura 5.

Figura 5. Esquema experimental, donde: 1) es la bala de nitrógeno puro, 2) bala de N₂-O₂, 3) la válvula de regulación de flujo entre nitrógeno y la mezcla nitrógeno-oxígeno, 4) medidor de flujo digital, 5) válvula de aguja, 6) Caja de control de temperatura, 7) Burbujeador , 8) cordón de calentamiento, 9) medidor de presión, 10) horno eléctrico, 11) control de temperatura del horno y 12) Reactor con cupones y portacuponera.



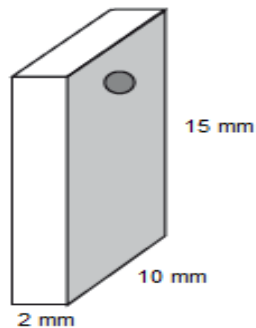
Como se observa en la figura 5, al inicio del montaje se configuró una entrada de nitrógeno y de la mezcla nitrógeno-oxígeno, que fue controlada por una válvula, cada gas con su respectivo regulador de presión (de alta a media) y flujo. El nitrógeno solo fue utilizado entre corridas para dejar inerte la atmósfera del horno.

Después de la válvula seguía un burbujeador; En el cual se humidificaba la mezcla O₂-N₂ con el vapor de agua requerido, esto se controlaba con la temperatura del burbujeador. Luego de humidificar la mezcla de gases, esta pasaba a través de un horno eléctrico horizontal de reactor tubular calibrado a 450°C, donde se ponía en contacto con los cupones de acero P91.

Finalmente, los gases salen a la atmósfera después de la condensación del vapor de agua. Por último, fue necesario instalar un cordón de calentamiento alrededor de toda la línea de conducción para evitar la condensación del vapor de agua a través de la misma.

3.3.2 Preparación de los cupones antes del ingreso al horno Los cupones fueron preparados siguiendo la norma ASTM G-1 (32), con el fin de garantizar uniformidad en la superficie, sin alterar la composición original del material. Se cortaron 5 muestras del acero con su duplicado por medio de la técnica de corte de hilo. Las dimensiones de los cupones se pueden observar en la figura 6.

Figura 6. Diseño del cupón de acero ASTM A335 P91.



Posteriormente los cupones fueron lijados con papel de carburo de silicio hasta lija 600 por todas sus caras y redondeando las esquinas. A cada cupón se le hizo limpieza con acetona y agua destilada para eliminar las impurezas y grasas contenidas. Finalmente se procedió a pesar en tres ocasiones cada cupón con una balanza digital; el registro de la toma de datos se observa en el Anexo B.

3.3.3 Tiempos de experimentación Fueron establecidos 5 tiempos de exposición para los cupones, con un intervalo de exposición entre 1 y 100 horas, distribuidos de la siguiente manera: 1, 10, 20, 50 y 100 horas respectivamente, similar a los seleccionados por Serna (3).

3.3.4 Tratamiento de los cupones al extraerlos del horno Al final cada experimento los cupones fueron limpiados según la norma ASTM G1 (32), realizando a cada cupón un baño ultrasónico con acetona por 10 minutos, con el fin de eliminar cualquier impureza, para posteriormente proceder a pesarlos en 3 ocasiones en la misma balanza.

3.4 SIMULACIÓN

Para la simulación de los productos de corrosión teóricos se tuvieron en cuenta los datos de composición del acero P91, de la mezcla y la temperatura de exposición. La relación molar gas/acero utilizada fue 1000/1, tal y como recomienda John (24) para este tipo de simulaciones. El software termodinámico empleado fue el *HSC Chemistry*, y los datos obtenidos a partir de él se contrastaron con los datos arrojados por los análisis de SEM-EDS y DRX.

3.5 ESTUDIO CINÉTICO

Una vez que se obtuvieron las dimensiones de los cupones utilizados para la experimentación, al igual que sus masas antes y después de la exposición, fue posible obtener la ganancia de masa de los mismos. Con lo que se construyó la gráfica de ganancia de masa contra tiempo y se obtuvo la constante cinética. Los datos de ganancia de masa se muestran en el Anexo C.

Las masas registradas para cada cupón, antes y después de los experimentos, se consiguieron del promedio de tres datos registrados por la balanza gravimétrica.

3.6 ANÁLISIS DE LOS CUPONES DE CORROSIÓN

Para todos los análisis, excepto DRX, se realizó un corte transversal a los cupones por medio de la técnica de corte de disco para luego llevar a cabo los siguientes análisis:

3.6.1 Análisis metalográfico Se realizó un análisis metalográfico a la muestra antes y después de la experimentación, preparando las muestras mediante la norma ASTM E3-11, para la obtención de las micrografías ópticas. Finalmente, se realizó un ataque químico con reactivo de Villela durante 15 segundos, según la norma ASTM E-407 (33), con el objetivo de revelar la microestructura.

3.6.2 Análisis de dureza y micro-dureza Se preparó la superficie de los cupones mediante lijado y pulido manual (desde una lija 80 hasta una lija 1200), pasándolas posteriormente por paños de agua y alúmina, hasta llegar al espejo y así realizar las pruebas en un durómetro (Rockwell-A (HRA)) utilizando una carga de 60 Kgf y un micro-durómetro (Vickers (HV)) con una carga de 50 gf.

3.6.3 Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS) Se procedió a montar la muestra en una resina polimérica (Baquelita) en la cual se preparó la superficie de la sección transversal de los cupones, hasta llegar a espejo mediante lijado, pulido manual y paño de agua.

3.6.4 Análisis por difracción de rayos X (DRX) Se realizó un análisis cualitativo de las fases cristalinas de los productos de corrosión formados por medio de la técnica de difracción de rayos x (DRX) de incidencia rasante ($0-8^\circ$ y 2θ variable). Los cuales se realizaron en la cara frontal de los mismos.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la simulación y en el desarrollo de la parte experimental de acuerdo con la metodología propuesta.

4.1 DETERMINACIÓN DE LA MEZCLA MODELO DE LA REFINERÍA

Para la obtención de la mezcla modelo se interpretaron las 4 mezclas obtenidas por Cala a través de un estudio ejecutado a las redes de combustibles de la industria petroquímica colombiana (2) (tabla 1).

Tabla 1. Composiciones de cuatro mezclas modelos de la refinería de Barrancabermeja (C1-C4). (2).

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

Se seleccionó la mezcla C1 debido a que era la de mayor presencia de H₂S y la del poder calorífico más cercano al del gas natural de la refinería de Barrancabermeja; contemplando así un mayor impacto corrosivo y aspectos de intercambiabilidad respectivamente.

4.1.1 Determinación de los productos de combustión Obtenida esta mezcla se calcularon los productos de combustión teóricos para un 10 % de exceso de aire (15), a través de un convertidor de combustión adiabático simulado en Aspen HYSYS 8.0. La composición molar de los productos de combustión se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Gases de combustión (Co)

	Composición (% molar)
CO	0
CO₂	9.10
H₂O	16.67
H₂S	0.34
N₂	72.15
O₂	1.74

4.1.2 Obtención de la atmósfera N₂-O₂-H₂O Para encontrar la composición molar de esta atmósfera se tuvieron en cuenta las proporciones en las que se encontraban en los productos de combustión (Co) mostrados en la Tabla 2. La composición resultante fue la siguiente:

Tabla 3. Composición atmósfera oxidación-nitruración.

	Composición molar (%)
N₂	79.668
O₂	1.925
H₂O	18.407

No obstante, dado que el vapor de agua fue agregado a través del proceso de humidificación de la atmósfera N₂-O₂ en el burbujeador, fue necesario calcular por separado el flujo de agua a evaporar y el flujo de los gases de N₂-O₂ a humidificar.

El flujo de agua a temperatura ambiente fue calculado teniendo en cuenta el flujo másico supuesto para los gases de combustión Co (como se muestra en la

siguiente sección) y considerando la composición molar del agua en la mezcla y su densidad; dando un flujo másico de 2.15g/h. Adicionalmente, fue requerida una calibración del burbujeador para obtener la temperatura adecuada para obtener el flujo esperado de agua (Anexo D). Por su parte el gas a humidificar N_2-O_2 , tuvo una composición molar de 2.4 O_2 -97.6 N_2 , y su flujo volumétrico se calculó como se explica en la siguiente sección, dando como resultado una mezcla entre gas seco y vapor de agua con composición dada por la Tabla 3.

4.2 DETERMINACIÓN DE VARIABLES Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

Las variables que fueron consideradas para la realización de los experimentos en términos generales fueron: el flujo másico, la presión, la temperatura y el tiempo de exposición.

La presión y el flujo másico fueron fijados teniendo en cuenta las condiciones de operación reales de los hornos y las velocidades reportadas para los gases a estudiar respectivamente. La presión fue la atmosférica y el flujo másico se supuso de 0.02 Kg/h, correspondiente a una velocidad de los gases de 0.031 cm/s (calculada teniendo en cuenta que el diámetro del reactor era de 6 cm² y la densidad de la mezcla de gases), ajustándose al rango de valores de velocidad utilizados en los estudios revisados en el estado del arte (entre 0.03-22 cm/s). (Anexo E).

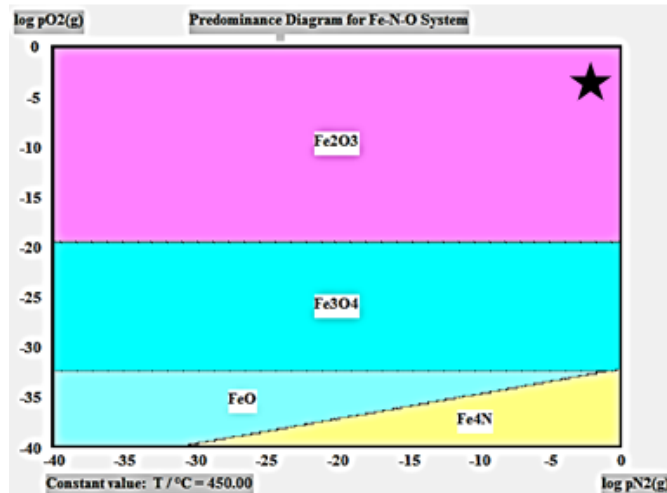
Por otra parte, la temperatura a estudiar es variable entre los autores, sin embargo, se debe tener en cuenta que la temperatura máxima de uso del acero P91 es de 650°C (7; 8). Serna trabajó en condiciones isotérmicas en un rango de temperaturas entre 450-750°C (21; 22; 24). Para este trabajo se seleccionó la temperatura de 450°C considerando que a partir de esta temperatura empieza a observarse el efecto de la nitruración.

En cuanto los tiempos de exposición como se ha dicho antes, se escogieron cinco tiempos para poder observar el comportamiento gráfico de la ganancia de masa que se presenta en los experimentos.

4.3 SIMULACIÓN Y PRODUCTOS DE CORROSIÓN

A continuación, se muestran los resultados arrojados por la simulación en el software termodinámico *HSC Chemistry*, bajo una atmosfera de N_2 - O_2 - H_2O a $450^\circ C$ y 1atm para el acero P91, donde se observa que debido a la alta presión parcial del Oxígeno (ver composición molar de la Tabla 3) solo hay formación de hematita (Fe_2O_3) según el diagrama de estabilidad de fases (el cual no tiene en cuenta la composición molar del acero), ver figura 7. Para esta simulación no se mostró el diagrama correspondiente al Cr, ya que solo apareció la formación de Cr_2O_3 .

Figura 7. Diagrama de fases de los productos de corrosión teóricos



Por otra parte, la simulación resultante al considerar la composición del acero P91 (Tabla 5) y del ambiente gaseoso (Tabla 3) arrojó la posibilidad de obtener los

compuestos: Fe₂O₃, FeO*OH, CrO₂, Cr₂O₃, MoO₃, SiO₂, FeO, MnO₂, NiO, MnCO₃, MnO, NiCO₃, FeCO₃, Fe₃O₄, Cr₂FeO₄.

Tabla 4. Compuestos formados teóricamente

COMPUESTO	Kmol	COMPUESTO	Kmol	COMPUESTO	Kmol
Fe ₂ O ₃	4.00E-01	SiO ₂	7.68E-03	MnO	1.83E-06
FeO*OH	9.14E-02	FeO	5.05E-06	NiCO ₃	6.71E-04
CrO ₂	6.25E-02	MnO ₂	2.78E-03	FeCO ₃	7.16E-06
Cr ₂ O ₃	1.09E-02	NiO	2.00E-03	Fe ₃ O ₄	3.05E-07
MoO ₃	9.87E-03	MnCO ₃	3.82E-04	Cr ₂ FeO ₄	4.95E-07

Donde se puede apreciar que no se da la formación teórica de ningún nitruro.

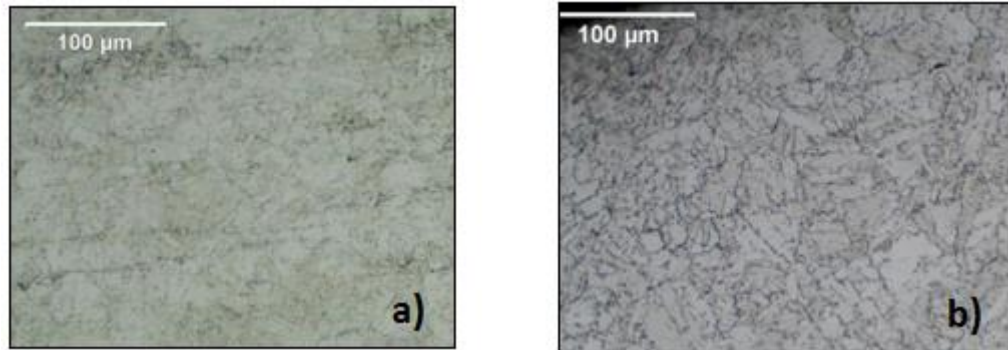
Tabla 5. Composición del acero P91

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

4.4 ANÁLISIS METALOGRAFICO

Mediante la metalografía tomada en un microscopio óptico a 100x para el acero P91 antes de la exposición al ambiente O₂-N₂-H₂O a 450°C (Figura 8a) y después de un tiempo de exposición de 100 horas (Figura 8b), se puede observar que no se presentan cambios notorios en la microestructura del material, pues en las dos imágenes se aprecia una estructura ferrítica similar. Para el análisis completo de lo revelado por las metalografías se requiere el análisis SEM-EDS; cuyos resultados se muestran en las siguientes secciones.

Figura 8. a) Metalografía acero P91 antes de la exposición. b) Metalografía acero P91 luego de la exposición al ambiente $O_2-N_2-H_2O$ durante 100h a $450^\circ C$.



Fuente: Planta de aceros, Universidad Industria de Santander

4.5 ANÁLISIS DE DUREZA Y MICRO-DUREZA

Se realizó el análisis de dureza y microdureza del acero P91 antes de la exposición y después de la misma al ambiente de estudio durante 100 horas, se pudo evidenciar un aumento en la dureza y una disminución en la microdureza (Tabla 6).

Donde el aumento en la dureza se debió al choque térmico al que se vieron enfrentados los cupones de acero P91 al extraerlos del horno, ya que en los análisis químicos no se evidencia la presencia de nitruros en la estructura. Por otra parte, la disminución en la microdureza fue ocasionada por la formación de una capa de óxido adyacente a la estructura del material, como se observa en los resultados del análisis SEM-EDS.

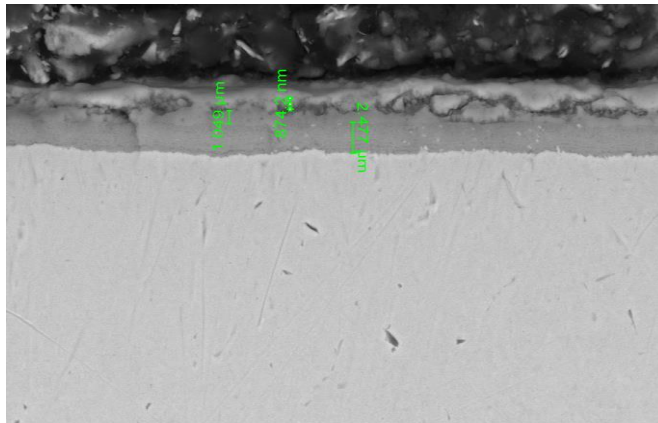
Tabla 6. Resultados de los análisis de dureza y micro-dureza

	Carga aplicada (Kgf)	Antes	Después
Dureza promedio (Rockwell A)	60	47	77.5
Microdureza promedio (Hv)	0.05	229.4	199.3

4.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO ELECTRÓNICO (SEM-EDS)

4.6.1 Espesor de las capas de óxido formadas A través del análisis SEM-EDS, se logra evidenciar la presencia de tres capas homogéneas sobre la superficie del acero P91 luego de un tiempo de exposición de 100 h en la atmosfera O₂-N₂-H₂O a 450°C. El espesor de dichas capas dichas capas se observa en la figura 9.

Figura 9. Espesor de las capas de óxido formadas sobre la superficie del acero P91 luego de la exposición al ambiente O₂-N₂-H₂O durante 100h a 450°C.



Claramente logra evidenciarse la presencia de tres capas de óxido bien definidas sobre la estructura del material; una capa externa con un espesor de 874.2 nm, una capa intermedia con un espesor de 1.049 μm y una capa adyacente a la matriz metálica con un espesor de 2.477 μm. Por medio del análisis de EDS

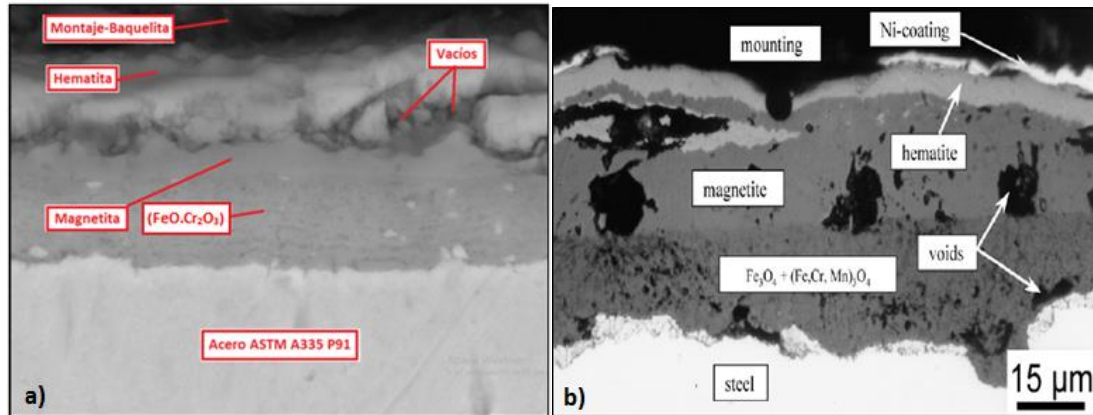
(Anexo F) fue posible determinar la presencia de Cr, Fe, O, Al y pequeñas cantidades de Mn, Si, Mo y N en las tres capas. Por lo que se plantea la posible presencia de una capa rica en cromo en la región adyacente a la matriz metálica, al igual que pequeños óxidos de aluminio, silicio, molibdeno y manganeso. No se evidencia la presencia de Nitrógeno en ninguna de estas; dejando evidencia la ausencia de nitruros tanto en la matriz metálica como en su región adyacente.

Adicionalmente, se observan tres capas de óxido homogéneas, sin presencia apreciable de grietas, poros; aunque se observa la presencia de algunos vacíos entre la capa externa y la capa intermedia.

Además, se resalta que los resultados de la composición elemental se ajustan a los resultados arrojados por la simulación, y en parte a los resultados del análisis de DRX, que se muestra a continuación.

4.6.2 Análisis comparativo Ehlers y colaboradores realizaron un estudio sobre el comportamiento del acero P91 en una atmósfera $N_2 - O_2$ 1%vol - H_2O X%vol ($x=2-7$); similar a la utilizada en nuestro trabajo (6).

Figura 11. a) Análisis SEM-EDS para el acero P91 después de 100 h de exposición a la atmósfera O_2 1,925%vol- N_2 79,668%vol- H_2O 18,407%vol a 450°C. b) Análisis SEM-EDS para el acero P91 después de 100 h de exposición a la atmósfera N_2 - O_2 1%vol - H_2O X%vol ($x=2-7$) a 650°C (4).



Por esta razón fue posible realizar un análisis comparativo de las capas de óxido formadas sobre la superficie del acero, a partir de las imágenes arrojadas por el análisis SEM-EDS para cada uno de los casos después de un tiempo de exposición de 100h. Observando concordancia en los compuestos correspondientes a las principales capas formadas; como es el caso de la hematita, la magnetita y la espinela de Hierro-Cromo.

4.7 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Tabla 7 nos muestra algunos los productos de corrosión encontrados en la capa de óxido analizada por difracción de rayos X (Anexo G), sobre la cara frontal del cupón oxidado de P91.

Tabla 7. Composición del acero P91

	FASE	NOMBRE
Cristalinos	Fe ₂ O ₃	Hematita
	Fe ₃ O ₄	Magnetita

Los productos de corrosión reportados corresponden a óxidos de hierro, no se evidencia la espinela de hierro-cromo, que comúnmente se reporta en los estudios de oxidación con vapor de agua; posiblemente debido a que es una capa delgada y que solo es posible evidenciar a través del análisis de SEM-EDS. Por otro lado, no se reportaron nitruros en la capa de óxido; por lo que posiblemente solo se dio su formación en la interface metal-óxido.

Esta información en contraste a los resultados de la simulación obtenidos en el software termodinámico *HSC Chemistry*; muestran que hubo congruencia en cuanto a la formación de hematita, principalmente, sin embargo no se evidencia la presencia del óxido de cromo, al igual que otros óxidos. Resultados que si fueron posibles de dilucidar a través de los resultados de SEM-EDS.

En el trabajo de Ehlers (4), se reporta el mismo comportamiento, pero a 650°C en un ambiente corrosivo similar (N₂-O₂-H₂O). No obstante, ellos reportan la presencia de una capa delgada de espinela hierro-cromo, en la interface metal/óxido.

4.8 ESTUDIO CINÉTICO

En la gráfica de la Figura 10, se puede observar la ganancia de masa del acero P91 para los diferentes tiempos de exposición. El comportamiento cinético obtenido fue parabólico (similar al reportado por Ehlers (4)), el cual es propio de capas de óxidos protectoras; lo que hace pensar en la presencia de una capa

delgada de espinela hierro-cromo, ya que los óxidos de hierros no se reportan como estables en la mayoría de casos.

El comportamiento parabólico se confirma en la gráfica de la figura 11, donde se representa el cuadrado de la ganancia de masa contra el tiempo, pues al tener comportamiento lineal se afirma el carácter parabólico, tal y como proceden otros autores, como Swaminathan en su estudio de oxidación (23).

Figura 10. Gráfica de ganancia de masa vs tiempo de exposición.

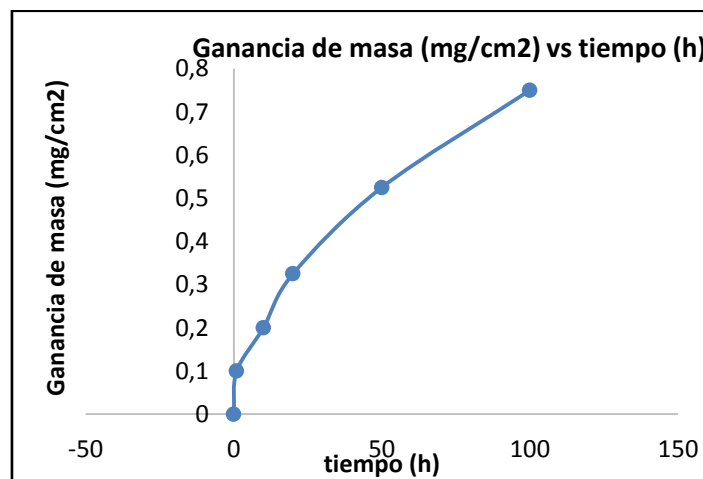
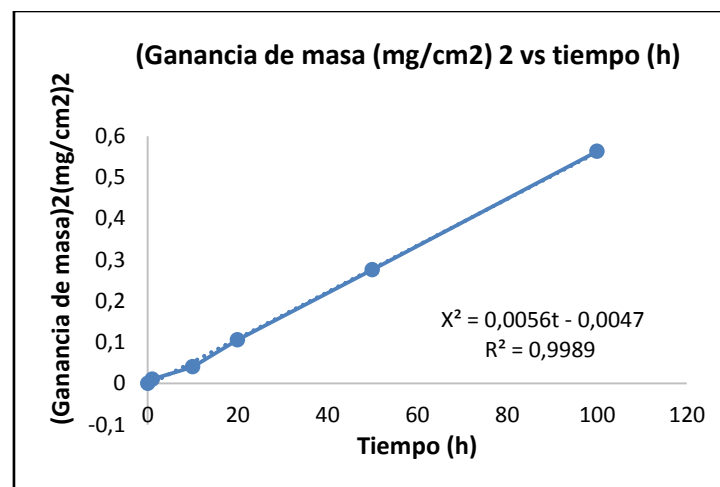


Figura 11. Gráfica del cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición.



La ecuación correspondiente al comportamiento parabólico es la siguiente:

$$X^2 = 0.0056t - 0.0047$$

Cuya cinética de corrosión correspondiente fue de $k_p = 0.0056 \text{ mg}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$.

La constante cinética obtenida resulta inferior a las reportadas por Ehlers a 650°C (4), como era de esperar, para un ambiente corrosivo similar, compuesto de N₂-1%volO₂-(2-7%vol) H₂O.

5. CONCLUSIONES

Fue posible determinar el comportamiento del acero P91 en una atmósfera de oxidación-nitruración resultante de los productos de combustión de una mezcla modelo de la refinería de Barrancabermeja. Entre los resultados encontrados se encuentran los siguientes:

- Fue posible obtener un ambiente de oxidación-nitruración a partir de una mezcla modelo de refinería y sus productos de combustión teóricos.
- Los análisis metalográficos no mostraron cambios significativos en la estructura del material, ni indicaron la presencia de nitruros. Pero se pudo observar una estructura ferrítica sobre el acero P91 y múltiples precipitados en su superficie.
- Las pruebas de dureza y micro-dureza indicaron un aumento y una disminución respectivamente. El aumento en la dureza se debió al choque térmico al que se ven expuestos los cupones al extraerlos del horno, y la disminución en la microdureza es debido a las capas de óxido formadas en la superficie del material.
- Al contrastar los resultados de la simulación con los resultados del DRX y SEM-EDS, se encontró congruencia. Es posible concluir que después de 100 horas de experimentación, se formó una capa de óxido compuesta de hematita, magnetita y espinela hierro-cromo, principalmente.
- El estudio cinético mostró que la capa de óxido formada sobre el acero P91 era de carácter protector, ya que presentó un comportamiento claramente parabólico. Lo que se corroboró por medio del análisis de SEM-EDS, el cual evidenció la presencia de una capa protectora de espinela hierro-cromo sobre la superficie del acero.

6. RECOMENDACIONES

- Se recomienda para futuros estudios de oxidación-nitruración a alta temperatura; que se conserve el ambiente con vapor de agua, pero a temperaturas más elevadas, lo que permitirá evidenciar más claramente la presencia de la nitruración.
- Realizar más análisis que permitan observar y evaluar con más detalle la nitruración interna, como es el caso del análisis TEM, que proporciona información más detallada de los compuestos formados en la estructura del material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Franco, J. D.** Evaluación y comparación del desgaste corrosivo a altas temperaturas en los aceros inoxidable austeníticos, AISI-SAE 304H, AISI - SAE 316L y acero al carbon 1020. pereira : Universidad Tecnológica de Pereira, 2007.
2. **Cala, Oscar Mauricio, y otros.** Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. págs. 101-112.
3. **Serna Gil, A.** Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo Modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2003.
4. **Ehlers, J., y otros.** Enhanced oxidation of the 9%cr steel p91 in water vapour containing environments. 2006. Vol. 48.
5. **Hurtado Noreña, C y Bruzzoni, P.** Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%cr-1%mo steel. 2010. Vol. 527.
6. **Limited, E. S., Elsevier, P. y Ireland, N.** Failure of 9cr-1mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit. 1998. Vol. 74.
7. **Engberg, G.** Creep and fracture of engineering materials and structures. 1984.
8. **Noble, F. W., Senior, B. A. y Eyre, B. I.** The effect of phosphorus on the ductility of 9cr-1mo steels. 1990. Vol. 38.

9. **Jemian, P. R., y otros.** Characterization of 9cr-1movnb steel by anomalous small-angle x-ray scattering. 1991. Vol. 39.
10. **Schütze, M., y otros.** The role of alloy composition , environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9 % cr steels for fossil power stations. 2004. Vol. 7.
11. **Lai, G. Y.** Challenges in materials applications for high-temperature service. 2007.
12. **Peña, D. Y., y otros.** Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9cr-1mo modificado p91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. 2012. Vol. 48.
13. **George, A.** High temperature Corrosión of engineering alloys: oxidation. 1990.
14. **Lai, G. Y.** High- Temperature corrosion and materials applications. s.l. : ASM International, 2007.
15. **Nemojon, D., Tovar, A. y Meriño, L.** diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros astm a335 (p5) y aisi 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinería de barrancabermeja. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2015.
16. **Kofstad, P.** high temperature corrosion. s.l. : elsevier applied science, 1988.
17. **Nagesha, A., y otros.** Influence of temperature on the low cycle fatigue behaviour of a modified 9cr–1mo ferritic steel. 2002. Vol. 24.
18. **Wright, I. G. y Dooley, R. B.** A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam. 2010. Vol. 55.

19. **Martinelli, L., y otros.** Comparative oxidation behaviour of fe-9crsteel in co 2 and h 2 o at 550 ° c : detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.
20. **Saunders, S. R. J., Monteiro, M. y Rizzo, F.** The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water. 2008. Vol. 53.
21. **Ostwald, C. y Grabke, H. J.** Initial oxidation and chromium diffusion. i. effects of surface working on 9-20% cr steels. 2004. Vol. 46.
22. **Jonsson, T., y otros.** Oxidation of fe-10cr in o2 and in o2+h2o environment at 600°C: a microstructural investigation. 2013. Vol. 75.
23. **Swaminathan, S., y otros.** Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9cr – 1mo steel. 2014. Vol. 79.
24. **John, R.** Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys. 2010.
25. **Dennys, J.** Principles And Prevention of corrosión. 1996.
26. **Trethewey, J. C.** corrosion for science and engineering. London : s.n.
27. **Laverde, D., Gómez-Acebo, T. y Castro, F.** Continuous and cyclic oxidation of t91 ferritic steel under steam. 2004. Vol. 46.
28. **Grabke, H. J.** Thermodynamics , mechanisms and kinetics of metal dusting. 1998. Vol. 308.

29. **Young, D. J.** Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys. 2007. Vol. 32.
30. **Yu, C., y otros.** Corrosion of fe-9cr-(mn, si) alloys in co₂-h₂o-so₂ gases. 2015. Vol. 98.
31. **Rouillard, F. y Furukawa, T.** Corrosion of 9-12cr ferritic – martensitic steels in high-temperature. 2016. Vol. 105.
32. **G-1, ASTM.** Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International. American Society for Testing and Materials. 2011.
33. **E-407, ASTM.** Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International. American Society for Testing and Materials. 2007.
34. **Environments, C. A.** ASTM reports: G1-03. 2012.

BIBLIOGRAFÍA

ASTM ENVIRONMENTS, C. A. reports: G1-03. 2012.

ASTM. E-407, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International. American Society for Testing and Materials. 2007.

ASTM. G-1, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International. American Society for Testing and Materials. 2011.

CALA, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. págs. 101-112.

DENNYS, J. Principles And Prevention of corrosión. 1996.

EHLERS, J., y otros. Enhanced oxidation of the 9%cr steel p91 in water vapour containing environments. 2006. Vol. 48.

ENGBERG, G. Creep and fracture of engineering materials and structures. 1984.

FRANCO, J. D. Evaluación y comparación del desgaste corrosivo a altas temperaturas en los aceros inoxidable austeníticos, AISI-SAE 304H, AISI - SAE 316L y acero al carbon 1020. pereira : Universidad Tecnológica de Pereira, 2007.

GEORGE, A. High temperature Corrosión of engineering alloys: oxidation. 1990.

GRABKE, H. J. Thermodynamics , mechanisms and kinetics of metal dusting. 1998. Vol. 308.

HURTADO NOREÑA, C y BRUZZONI, P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%cr-1%mo steel. 2010. Vol. 527.

JEMIAN, P. R., y otros. Characterization of 9cr-1movnb steel by anomalous small-angle x-ray scattering. 1991. Vol. 39.

JOHN, R. Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys. 2010.

JONSSON, T., y otros. Oxidation of fe-10cr in o₂ and in o₂+h₂o environment at 600°C: a microstructural investigation. 2013. Vol. 75.

KOFSTAD, P. high temperature corrosion. s.l. : elsevier applied science, 1988.

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

LAI, G. Y. HIGH- Temperature corrosion and materials applications. s.l. : ASM International, 2007.

LAVERDE, D., GÓMEZ-ACEBO, T. y CASTRO, F. Continuous and cyclic oxidation of t91 ferritic steel under steam. 2004. Vol. 46.

LIMITED, E. S., ELSEVIER, P. y IRELAND, N. Failure of 9cr-1mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit. 1998. Vol. 74.

MARTINELLI, L., y otros. Comparative oxidation behaviour of fe-9crsteel in co₂ and h₂o at 550 ° c : detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.

NAGESHA, A., y otros. Influence of temperature on the low cycle fatigue behaviour of a modified 9cr–1mo ferritic steel. 2002. Vol. 24.

NEMOJON, D., TOVAR, A. y MERIÑO, L. diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros astm a335 (p5) y aisi 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinera de barrancabermeja. Bucaramanga : Universidad Industrial de Santander, 2015.

NOBLE, F. W., SENIOR, B. A. y EYRE, B. I. The effect of phosphorus on the ductility of 9cr-1mo steels. 1990. Vol. 38.

OSTWALD, C. y GRABKE, H. J. Initial oxidation and chromium diffusion. i. effects of surface working on 9-20% cr steels. 2004. Vol. 46.

PEÑA, D. Y., y otros. Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9cr-1mo modificado p91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. 2012. Vol. 48.

ROUILLARD, F. Y Furukawa, T. Corrosion of 9-12cr ferritic – martensitic steels in high-temperature. 2016. Vol. 105.

SAUNDERS, S. R. J., MONTEIRO, M. y RIZZO, F. The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water. 2008. Vol. 53.

SCHÜTZE, M., y otros. The role of alloy composition , environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9 % cr steels for fossil power stations. 2004. Vol. 7.

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

SWAMINATHAN, S., y otros. Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9cr – 1mo steel. 2014. Vol. 79.

TRETHERWEY, J. C. corrosion for science and engineering. London : s.n.

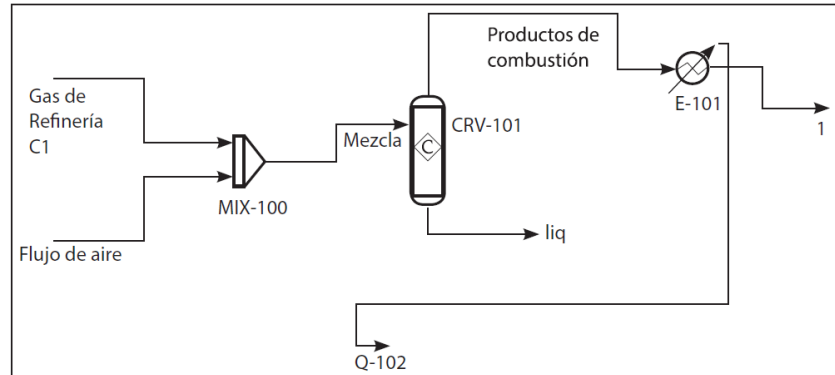
WRIGHT, I. G. y DOOLEY, R. B. A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam. 2010. Vol. 55.

YOUNG, D. J. Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys. 2007. Vol. 32.

YU, C., y otros. Corrosion of fe-9cr-(mn, si) alloys in co₂-h₂o-so₂ gases. 2015. Vol. 98.

ANEXOS

ANEXO A. Simulación del proceso de combustión en Aspen Hysys.



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

ANEXO B. Peso de los cupones de acero antes del experimento.

MUESTRA			
Tiempo de exposición (h)	Numero de Muestra	Muestra por Duplicado	masa promedio (mg)
1	1	1,1	2306,9
		1,2	2178,1
10	2	2,1	2274,9
		2,2	1982,2
20	3	3,1	2265,9
		3,2	2290,9
50	4	4,1	2249,4
		4,2	2242,6
100	5	5,1	2251,5
		5,2	2161,9

ANEXO C. Peso de los cupones de acero después del experimento y sus respectivas ganancias de masa.

MUESTRA					
Tiempo de exposición (h)	Numero de muestra	Muestra por duplicado	masa promedio (mg)	Área superficial (cm ²)	Ganancia de masa (mg/cm ²)
1	1	1,1	2307,3	4	0,1
		1,2	2178,5		
10	2	2,1	2275,4	4	0,125
		2,2	1983		
20	3	3,1	2266,7	4	0,2
		3,2	2292,2		
50	4	4,1	2251	4	0,4
		4,2	2244,7		
100	5	5,1	2254,4	4	0,725
		5,2	2164,9		

ANEXO D. Calibración del burbujeador.

Temperatura (°C)	Masa (g)		
	Antes	Después	Ganancia de masa promedio(g)
58	60,08	62,09	2,02
	59,98	62,01	
	61,03	63,04	
59	60,73	62,73	2,04
	62,73	64,72	
	61,08	63,2	
60	58,52	60,66	2,15
	59,89	62,04	
	55,68	57,83	

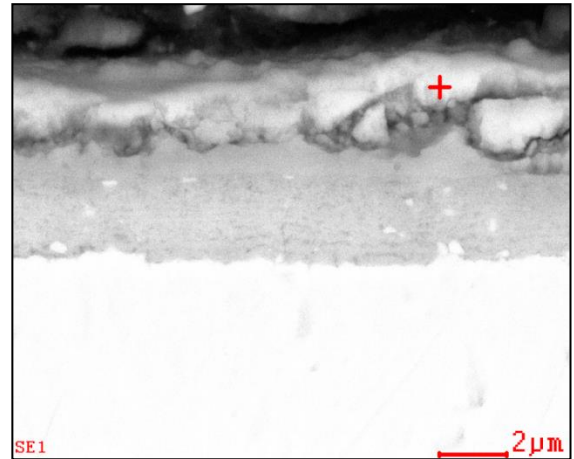
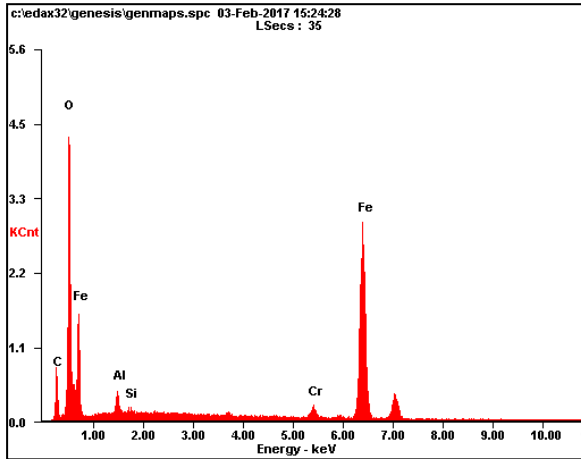
Para calibrar el burbujeador se encontró la temperatura a la cual se garantizaba el flujo másico de H₂O requerido para el experimento (2,15 g/h). Para este procedimiento se hizo pasar el flujo de N₂ a través del montaje experimental y se humidificó en el burbujeador, simultáneamente a la salida del burbujeador se colocó un recipiente que contenía sílica gel. Este recipiente se pesó antes de empezar la calibración y luego de una hora de exposición y se halló la cantidad de masa de H₂O atrapada por la sílica para cada temperatura.

ANEXO E. Velocidad de flujo.

Flujo másico supuesto (Kg/h)	Compuestos	Fracciones mezcla	PM	Densidad (Kg/m³) a 25°C	Flujo volumétrico (cm³/h)
0.02	CO ₂	0,091001134	44,01	1,842	25,99179
Peso molecular promedio (Kg/Kmol) 27.89	O ₂	0,017434797	32	1,331	5,01091
	N ₂	0,721468492	28	1,165	207,28939
Flujo molar (Kmol/h) 0.00072	H ₂ O	0,166693666	18,02	1000	0,03591
	H ₂ S	0,003401912	34,08	1,434	0,96650
Flujo volumétrico de N₂-O₂-H₂O (cm³/h) 212,3		Área de la sección transversal (cm²) 113.097		Velocidad de flujo de N₂-O₂-H₂O (cm/s) 0.031	

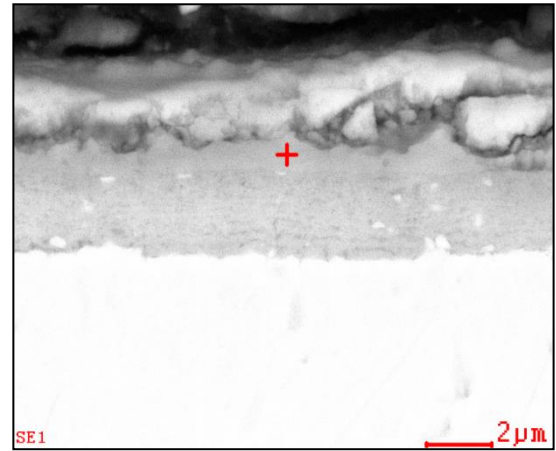
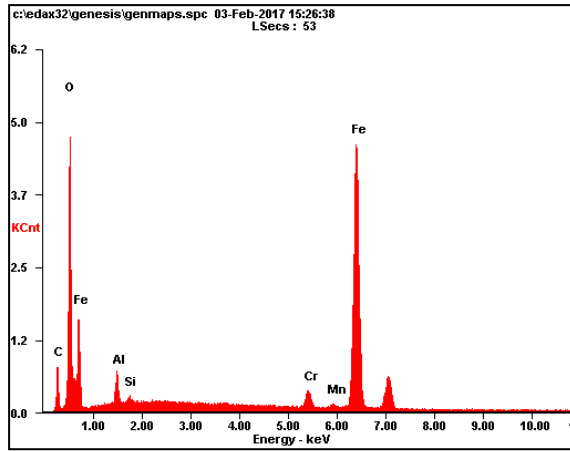
**ANEXO F. Análisis SEM-EDS para las capas formadas sobre el acero P91
para un tiempo de exposición de 100 h a 450°C.**

- Capa externa.



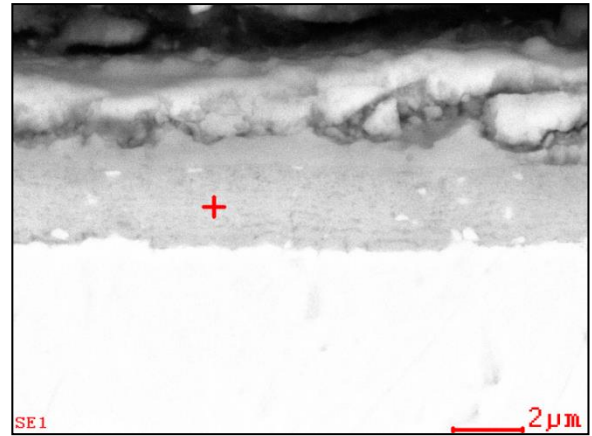
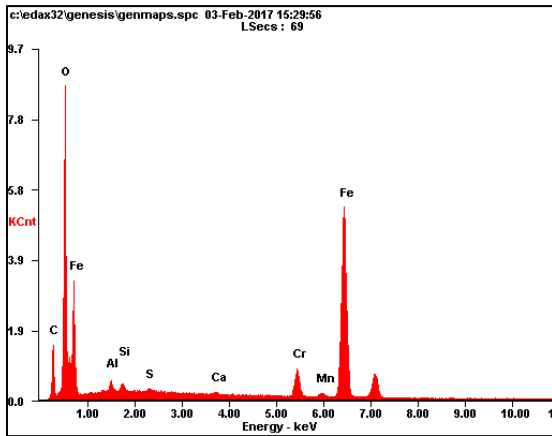
Element	Wt%	At%
CK	12.05	25.87
OK	27.98	45.11
AlK	02.12	02.03
SiK	00.45	00.42
CrK	01.80	00.89
FeK	55.60	25.68
Matrix	Correction	ZAF

- Capa intermedia



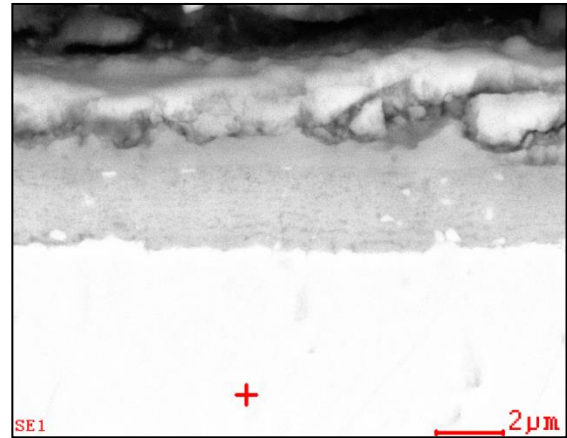
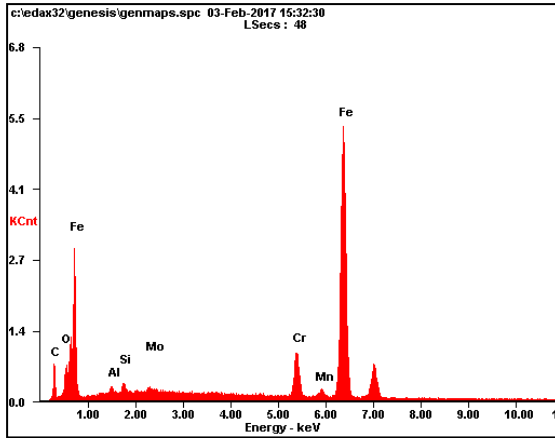
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
CK	10.04	23.76
OK	22.66	40.24
AlK	02.62	02.76
SiK	00.45	00.46
CrK	02.30	01.26
MnK	00.35	00.18
FeK	61.57	31.33
Matrix	Correction	ZAF

- Capa adyacente a la matriz metálica



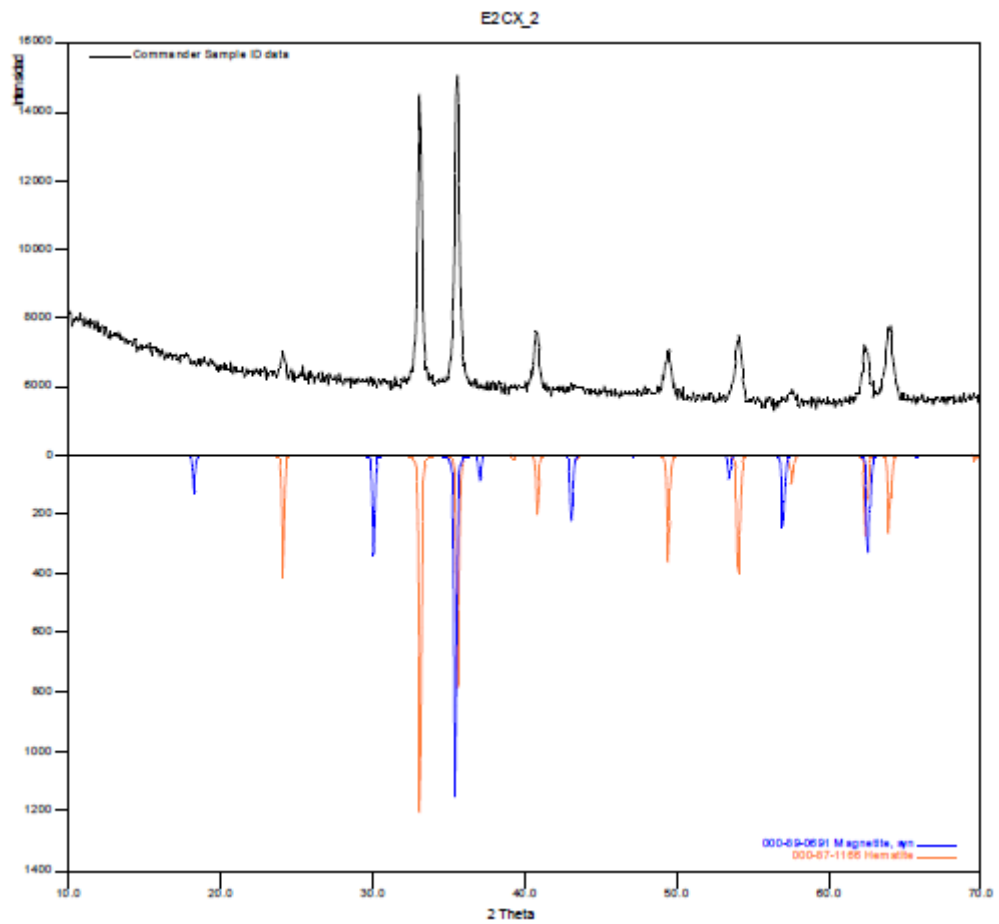
Element	Wt%	At%
CK	12.84	27.30
OK	27.91	44.53
AlK	01.05	01.00
SiK	00.71	00.64
SK	00.18	00.14
CaK	00.22	00.14
CrK	04.35	02.13
MnK	00.21	00.10
FeK	52.53	24.01
Matrix	Correction	ZAF

- Matriz metálica

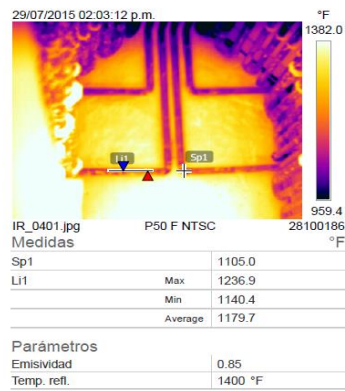
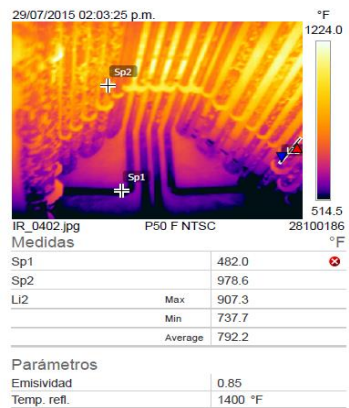
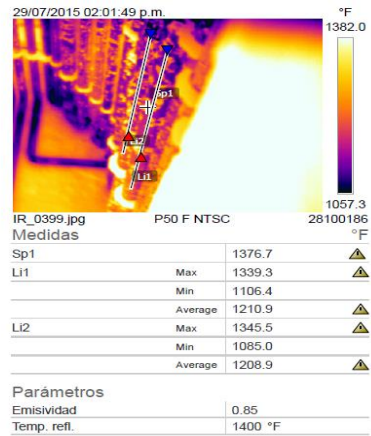
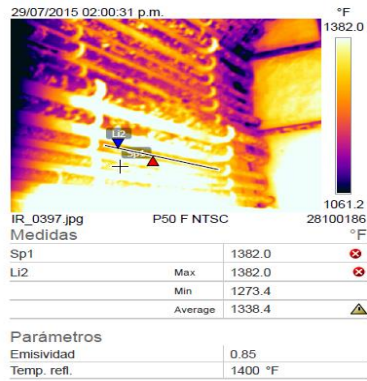


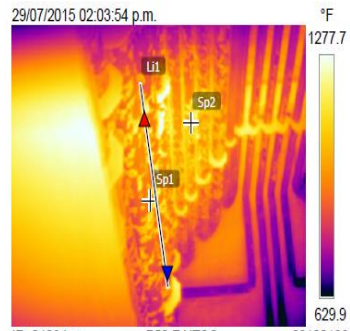
Element	Wt%	At%
CK	09.49	30.35
OK	03.55	08.53
AlK	00.81	01.16
SiK	00.87	01.19
MoL	00.89	00.36
CrK	07.47	05.52
MnK	00.43	00.30
FeK	76.48	52.59
Matrix	Correction	ZAF

ANEXO G. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el acero P91 para un tiempo de exposición de 100 h



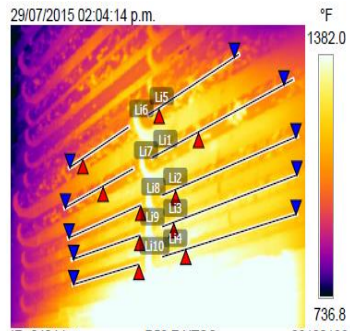
ANEXO H. Inspección por termografía del horno H1304 de la refinería de Barrancabermeja





Medidas °F

Sp1		1092.8
Sp2		1239.1
Li1	Max	1259.6
	Min	946.9
	Average	1094.6

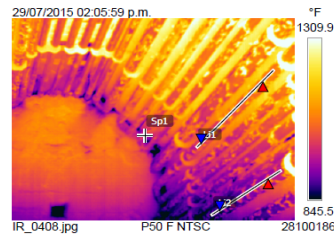


Medidas °F

Li1	Max	1340.2	⚠
	Min	1102.1	
	Average	1199.8	⚠
Li2	Max	1305.4	⚠
	Min	1163.0	

Parámetros

Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F



Medidas °F

Sp1		1070.1	
Li1	Max	1313.8	⚠
	Min	1030.8	
	Average	1136.3	⚠
Li2	Max	1121.8	
	Min	849.2	
	Average	975.4	

Parámetros

Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F

Average	1241.0	⚠	
Li3	Max	1345.7	⚠
	Min	1205.8	
	Average	1299.9	⚠
Li4	Max	1382.0	⚠
	Min	1222.0	
	Average	1299.3	⚠
Li5	Max	1321.2	⚠
	Min	1040.0	
	Average	1173.5	⚠
Li6	Max	1203.9	
	Min	1041.1	
	Average	1142.6	
Li7	Max	1314.9	⚠
	Min	1020.4	
	Average	1144.4	⚠
Li8	Max	1257.2	
	Min	1101.6	
	Average	1190.4	
Li9	Max	1311.6	⚠
	Min	1123.2	
	Average	1214.3	⚠
Li10	Max	1310.3	⚠
	Min	1145.1	
	Average	1228.7	⚠

Parámetros

Emisividad	0.9
Temp. refl.	1300 °F

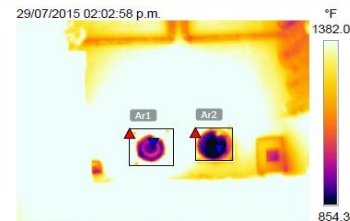


Medidas °F

E11	Max	1226.2	
	Min	557.3	⚠
	Average	743.2	⚠
E12	Max	1382.0	⚠
	Min	749.6	
	Average	1230.5	⚠

Parámetros

Emisividad	0.85
Temp. refl.	1500 °F

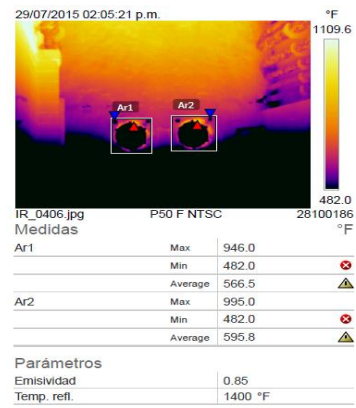
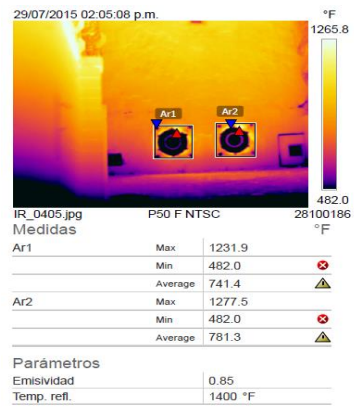


Medidas °F

Ar1	Max	1382.0	⚠
	Min	905.7	
	Average	1251.7	⚠
Ar2	Max	1382.0	⚠
	Min	828.0	
	Average	1084.8	⚠

Parámetros

Emisividad	0.85
Temp. refl.	1400 °F



Fuente: Ecopetrol

Fecha de realización: 25 de julio de 2015