

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91
EN UNA ATMÓSFERA DE COMBUSTIÓN TÍPICA DE UN HORNO DE
REFINERÍA A ALTAS TEMPERATURAS**

ANÍBAL ALVIZ MEZA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

**EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91
EN UNA ATMÓSFERA DE COMBUSTIÓN TÍPICA DE UN HORNO DE
REFINERÍA A ALTAS TEMPERATURAS**

ANÍBAL ALVIZ MEZA

**Tesis presentada como requisito para acceder al título de Doctor en
ingeniería química**

Directores:

VIATCHESLAV KAFAROV

PhD. en Ciencias Técnicas

DARÍO YESID PEÑA BALLESTEROS

PhD. en Corrosión

FRANCISCO JAVIER PÉREZ TRUJILLO

PhD. en Química

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2019

DEDICATORIA

En primera instancia le dedico a Dios este gran esfuerzo, que representa el mayor grado de dificultad que le he puesto hasta el momento al juego de la vida.

En segundo lugar, a mi familia. A mi padre Aníbal Alviz Ruiz por todos los sacrificios que ha condensado en mi bienestar y por su gran compromiso con mi crecimiento profesional. A mi madre Mayra Bernarda Meza Contreras por enseñarme de la paciencia, del amor y de la servidumbre aún en los días más difíciles. A mis hermanos por encender en mí ese fuego interior que me inspira constantemente a seguir avanzando para mostrarles el camino.

También, le dedico este triunfo a mis amigos, por ser mi morada durante estos largos cuatro años lejos de casa.

Finalmente, le dedico un guiño a la vida porque estoy listo para el próximo reto.

AGRADECIMIENTOS

Extiendo mis más sinceros agradecimientos a mi director de tesis, al profesor Viatcheslav Kafarov, por el gran apoyo brindado en toda la ejecución de este trabajo de investigación.

De la misma manera, le agradezco a mi codirector, profesor Darío Yesid Peña Ballesteros, por esa confianza y seguimiento académico.

Eternamente en deuda con mis supervisores internacionales, Doctores Wencel De La Cruz, Adam Duong y Francisco J. Pérez, quienes me dieron la oportunidad de abrir un poco más mi sentido crítico y ético con la investigación científica.

Agradezco enormemente a los colegas que compartieron conmigo en los diferentes espacios académicos de retroalimentación. Integrantes de los grupos GIC y CIDES de la universidad Industrial de Santander.

También, manifiesto mi gratitud a todos los estudiantes que de una u otra manera estuvieron involucrados con este proyecto de investigación. Sin el esfuerzo conjunto de todos, este trabajo no hubiera sido posible.

No tendría como pagarles, literalmente, a los laboratorios de microscopia, de rayos x, de ciencias superficiales y a los laboratorios de la planta de aceros de la Universidad Industrial de Santander. Así mismo, agradezco enormemente al personal docente y administrativo que me apoyo en cada detalle dentro de estos cuatro años.

Por otra parte, expreso mi gratitud a Colciencias, tanto por la convocatoria 647 para la realización de doctorados nacionales, como por la financiación aportada por el proyecto “Diseño de una metodología para la gestión eco-eficiente de procesos de combustión, caso de estudio: la industria de refinación del petróleo”.

Finalmente, le agradezco a la ingeniera Ivonne J. Ochoa Ortiz por suministrarme material de trabajo para el cumplimiento de los objetivos planteados en esta investigación, y por las correcciones oportunas en el aspecto final de este libro.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	31
1. MARCO GENERAL	35
1.1 MARCO CONCEPTUAL Y ESTADO DEL ARTE DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN DE UNA REFINERÍA Y DEL ACERO P91	35
1.1.1 Composición y propiedades del acero ASTM A335 P91	35
1.1.2 Generalidades del acero ASTM A335 P91 y sus fallas en procesos a altas temperaturas	36
1.1.3 Corrosión continua a alta temperatura en ambientes de combustión.	38
1.1.4 Termodinámica y cinética de la corrosión a alta temperatura.	40
1.2 CONCLUSIONES DEL MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN ACTUAL DE LA REFINERÍA Y DEL ACERO P91	45
1.3 HIPÓTESIS	45
1.4 OBJETIVOS	46
1.4.1 Objetivo general	46
1.4.2 Objetivos específicos	46
1.5 METODOLOGÍA	47
1.5.1 Fase 1: Revisión bibliográfica.	49
1.5.2 Fase 2: Selección de las atmósferas de estudio y condiciones experimentales	49
1.5.2.1 Temperatura:	53
1.5.2.2 Velocidad de flujo:	54
1.5.2.3 Tiempos de exposición	55
1.5.3 Fase 3: Simulación de los productos teóricos de corrosión.	55

1.5.4 Fase 4: Diseño del experimento, calibración de equipos y preparación de muestras.	56
1.5.4.1 Diseño experimental	59
1.5.5 Fase 5: Evaluación de efectos corrosivos.....	60
1.5.6 Fase 6: Estudio cinético.....	61
1.5.7 Fase 7: Análisis de resultados.	62
1.5.7.1 Análisis químicos	62
1.5.7.2 Análisis físicos	64
1.5.8 Fase 8: Estudio de la corrosión en una caldera y análisis de una muestra de acero P91 extraída de un horno de refinería.....	66
1.5.9 Fase 9: Propuesta de un mecanismo de corrosión para cada ambiente evaluado.	66
1.5.10 Fase 10: Propuesta y evaluación de un recubrimiento.	67
1.5.11 Fase 11: Reportes y publicaciones de la investigación.....	67
2. CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL ACERO P91	69
2.1 COMPOSICIÓN DEL ACERO P91 EMPLEADO EN LOS EXPERIMENTOS	69
2.2 ANÁLISIS QUÍMICOS PREVIOS.....	69
2.2.1 Composición elemental obtenida por SEM-EDS.....	69
2.2.2 Fases del acero P91 recibido.....	70
2.2.3 Capa nanométrica de óxido del acero recibido.	71
2.3 ANÁLISIS FÍSICOS PREVIOS.....	76
2.3.1 Metalografía.....	76
2.3.2 Microdureza y dureza inicial del acero.....	80
3. OXIDACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA.....	81
3.1 ANTECEDENTES.....	81
3.2 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE OXIDACIÓN	85
3.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de oxidación.....	86
3.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	86

3.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la oxidación.....	87
3.2.4 Diseño experimental para la oxidación.	87
3.3 RESULTADOS DEL AMBIENTE DE OXIDACIÓN	87
3.3.1 termodinámica de la oxidación.....	88
3.3.2 Oxidación del acero P91 a 450 °C	91
3.3.2.1 Análisis químicos	91
3.3.2.2 Análisis físicos	99
3.3.2.3 Cinética de oxidación	101
3.3.3 Oxidación del acero P91 a 550 °C	105
3.3.3.1 Análisis químicos	105
3.3.3.2 Análisis físicos	109
3.3.3.3 Cinética de oxidación a 550 °C	110
3.3.4 oxidación del acero P91 a 650 °C	113
3.3.4.1 Análisis químicos	113
3.3.4.2 Análisis físicos	119
3.3.4.3 Cinética de oxidación a 650 °C.	121
3.3.5 Oxidación del acero P91 a 750 °C	123
3.3.5.1 Análisis químicos	123
3.3.5.2 Análisis físicos	127
3.3.5.3 Cinética de corrosión.	129
3.3.6 Morfología de la superficie, <i>mapping</i> transversal y topografía de la capa de óxido formada sobre el acero P91.	131
3.3.7 Estudio de las constantes cinéticas y energía de activación.....	133
3.3.7 Mecanismo de oxidación propuesto para el acero P91.	136
4. NITRURACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA.....	142
4.1 ANTECEDENTES.....	142
4.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA NITRURACIÓN	144
4.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de nitruración.....	144
4.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	145

4.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la nitruración.	145
4.2.4 Diseño experimental para la nitruración.....	145
4.3 RESULTADOS DEL AMBIENTE DE NITRURACIÓN.....	146
4.3.1 Termodinámica de la nitruración.....	146
4.3.2. Análisis químicos	148
4.3.3 Cinética de oxidación en ambiente rico en nitrógeno.....	159
4.3.4 Análisis físicos.	163
4.3.4.1 Análisis de los cambios en la microestructura del acero.....	163
4.3.4.2 Dureza y Microdureza	165
4.4 MECANISMO DE NITRURACIÓN DEL ACERO P91 EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA	167
5. CARBURIZACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA	170
5.1 ANTECEDENTES.....	170
5.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CARBURIZACIÓN	174
5.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de carburización.	175
5.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	175
5.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la carburización.	176
5.2.4 Diseño experimental para la carburización.	176
5.3 RESULTADOS DE CARBURIZACIÓN	176
5.3.1 Termodinámica de la carburización.	176
5.3.2 Análisis químicos	180
5.3.2 Cinéticas de oxidación en un ambiente rico en CO ₂	188
5.3.3 Análisis físicos	192
5.3.3.1 Análisis de la microestructura del acero	192
5.3.3.2 Dureza y Microdureza	194
5.4 MECANISMO DE CARBURIZACIÓN DEL ACERO P91 EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA.....	195
6. SULFURACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA.....	199

6.1 ANTECEDENTES.....	199
6.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA SULFURACIÓN	203
6.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de sulfuración	203
6.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	204
6.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la sulfuración.	204
6.2.4 Diseño experimental para la sulfuración.	204
6.3 RESULTADOS DE SULFURACIÓN	205
6.3.1 termodinámica de la sulfuración.	205
6.3.2. Análisis químicos	208
6.3.3 Cinética de la oxidación/sulfuración simultanea.....	215
6.3.4 Análisis físicos	221
6.3.4.1 Microestructura del acero.....	221
6.3.4.2 Dureza y Microdureza	223
6.4 MECANISMO DE SULFURACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA.....	223
7. CORROSIÓN EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA LIBRE DE H ₂ S	227
7.1 ANTECEDENTES.....	227
7.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGN.....	229
7.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de CGN.....	229
7.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	229
7.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión en ambiente de CGN.	230
7.2.4 Diseño experimental para ambiente de CGN.....	230
7.3 RESULTADOS DE CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGN.....	230
7.3.1 Simulación de productos de corrosión.	230
7.3.2 Análisis químicos	232
7.4.2 Cinética de corrosión en ambiente de CGN.....	239
7.4.3 Análisis físicos	244
7.4.3.1 Microestructura del acero en ambiente de CGN	244

7.4.3.2 Dureza y Microdureza	246
7.5 MECANISMO DE CORROSIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL EN LA REFINERÍA COLOMBIANA	246
8. CORROSIÓN EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA CON H ₂ S.....	250
8.1 ANTECEDENTES.....	250
8.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGR.....	253
8.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de CGR.....	254
8.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	254
8.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión en ambiente de CGR.	254
8.2.4 Diseño experimental para ambiente de CGR.....	255
8.3 RESULTADOS DE CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGR.....	255
8.3.1 Simulación de productos de corrosión.	255
8.3.2 Análisis químicos	256
8.3.3 Cinética de corrosión en ambiente de CGR.....	263
8.3.4 Análisis físicos	269
8.3.4.1 Microestructura del acero P91 en el ambiente de CGR.....	269
8.3.4.2 Análisis de dureza y microdureza.	270
8.4 MECANISMO DE CORROSIÓN DEL ACERO P91 EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN CON H ₂ S SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA.....	270
9. CORROSIÓN EN EL AMBIENTE DE COMBUSTIÓN DE UNA CALDERA Y UN HORNO	274
9.1 ANTECEDENTES.....	274
9.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UNA CALDERA.....	276
9.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de combustión.	276
9.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras.	277
9.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión en el ambiente de combustión de una caldera.....	277

9.2.4 Diseño experimental para evaluación de la corrosión.....	278
9.3 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN UNA CALDERA ..	279
9.3.1 Resultados del análisis termodinámico.	279
9.3.2 Resultados experimentales en la caldera	280
9.3.2.1 Estudio cinético en ambiente de combustión de una caldera.	284
9.3.2.2 Microestructura del acero P91 en el ambiente de combustión de una caldera.	286
9.3.2.3 Análisis de las propiedades mecánicas de dureza y microdureza.	287
9.3.3 Ajustes con el mecanismo de corrosión propuesto para un ambiente de combustión simulado sin H ₂ S.	288
9.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE UNA MUESTRA DE P91 EXTRAÍDA DE UN HORNO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA	289
9.4.1 Ajustes mecanismo de corrosión propuesto en ambiente de combustión con H ₂ S.....	294
10. ESTUDIO DEL EFECTO DEL RECUBRIMIENTO Y ₂ O ₃ SOBRE LA OXIDACIÓN DEL ACERO P91	295
10.1 ANTECEDENTES.....	295
10.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE Y ₂ O ₃	296
10.2.1 Sinterización del blanco (Y ₂ O ₃).	297
10.2.2 Calibración del equipo de PLD.....	298
10.2.3 Preparación del sustrato.	299
10.2.4 Caracterización de películas de Y ₂ O ₃	299
10.3 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE UN RECUBRIMIENTO DE Y ₂ O ₃ SOBRE LA OXIDACIÓN DEL ACERO P91 A 650 °C.....	300
10.3.1 Velocidad de crecimiento de las películas de óxido de itrio.	300
10.3.2 Resultados de XRD para la determinación de la cristalinidad de la película de Y ₂ O ₃	301
10.3.3 Estudio de la composición elemental respecto a su crecimiento por medio de XPS.....	302

10.3.4. Resultados de caracterizaciones después de pruebas de oxidación isotérmica a alta temperatura.....	305
10.3.4 Resultados de XRD sobre las capas de óxidos formadas.	306
10.3.5 Cinética de oxidación del acero P91 con recubrimiento de óxido de itrio.	307
11. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES	310
12. NOVEDAD CIENTÍFICA	315
12.1 GENERACIÓN DE NUEVO CONOCIMIENTO	315
12.2 FORTALECIMIENTO DE LA CAPACIDAD CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA.....	316
12.3 APROPIACIÓN SOCIAL DEL CONOCIMIENTO.....	317
BIBLIOGRAFÍA.....	321
ANEXOS.....	337

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Horno de combustión y su arreglo de tubos	33
Figura 2. Diagrama termodinámico de Ellingham/Richarson para óxidos.....	41
Figura 3. Leyes de crecimiento de películas por corrosión	44
Figura 4. Esquema metodológico general	48
Figura 5. Diagrama del proceso de combustión simulado	50
Figura 7. Esquema experimental, donde: 1) cilindro con argón, 2) cilindro con gases secos, 3) válvula de flujo, 4) válvula de alivio, 5) regulador de presión, 6) medidor de flujo digital, 7) humidificador, 8) control de temperatura del humidificador, 9) cordón de calentamiento, 10) cilindro con H ₂ S, 11) cilindro con N ₂ 12) manómetro, 13) horno eléctrico tubular horizontal, 14) control de temperatura de los hornos, 15) corriente de salida de gas y vapor, 16) cupones, 17) porta cuponeras.....	58
Figura 8. Dimensiones de las muestras de acero P91 implementadas en los experimentos	61
Figura 9. SEM-EDS de la superficie del acero P91 recibido previo a estudios de corrosión a alta temperatura	70
Figura 10. Análisis de XRD de la superficie del acero P91 antes de los estudios de corrosión a alta temperatura	71
Figura 11. Deconvolución de la región Cr 2p para la superficie del acero P91 previa a estudio de corrosión.....	72
Figura 12. Deconvolución de la región Fe 2p para la superficie del acero P91 previa a estudio de corrosión.....	73
Figura 13. Micrografía del acero P91 recibido (100 X).....	76
Figura 14. a) Diagrama de transformación isotérmica del acero P91 y b) diagrama de fases Fe-Cr (0,1 %C)	78

Figura 15. Microestructura del acero P91 como se recibió (1500 X)	79
Figura 17. Metodología para evaluación de oxidación simulada en un ambiente de refinería.....	86
Figura 18. Equilibrio termodinámico para el acero P91 en el ambiente de oxidación entre 450 y 750 °C	89
Figura 19. Diagrama de fases Fe-Cr-Mo-O en <i>atm</i> a 750 °C.....	91
Figura 20. SEM-EDS capa de óxido después de 1 h a 450 °C.....	92
Figura 21. Morfología de las capas de óxido a 450 °C, después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h y d) 200 h.....	93
Figura 22. Perfil elemental de la capa de óxido formada sobre el acero P91 a 450 °C después de 200 h de exposición.....	94
Figura 23. XRD de la capa de óxido formada sobre el acero P91 a 450 °C después de 200 h de corrosión	96
Figura 24. Espectro de XPS de la región Mo 3d y Fe 2p, para la capa de óxido formada después de 200 h a 450 °C	97
Figura 25. Micrografía del acero P91 después de 200 h de oxidación a 450 °C (100 X)	99
Figura 26. Micrografía del acero P91 a) antes y b) después de ser oxidado durante 200 h a 450 °C, 1500 X.....	100
Figura 27. Velocidad de oxidación del acero P91 a 450 °C	101
Figura 28. Cinética de la capa de óxidos de hierro a 450 °C	102
Figura 29. Cinética de la capa de óxido de espinela a 450 °C.....	103
Figura 30. Velocidad de corrosión del acero P91 a 450 °C	104
Figura 31. SEM-EDS capas de óxidos formadas después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h, y d) 200 h a 550 °C.....	105
Figura 32. SEM-EDS de la capa de óxido interna y externa formada sobre el acero P91 a 550 °C / 200 h.....	106
Figura 33. XRD de la capa de óxido formada sobre el acero P91 a 550 °C, después de 200 h.....	107
Figura 34. XPS resultados para la oxidación del acero P91 a 550 °C	108

Figura 35. Micrografía del acero P91 después de 200 h de oxidación a 550 °C (100 X)	109
Figura 36. Micrografía del acero P91 a) antes y b) después de ser oxidado durante 200 h a 550 °C, 1500 X.....	110
Figura 37. Ganancia de masa y crecimiento de la capa de óxido para la oxidación del acero P91 a 550 °C	111
Figura 38. Crecimiento de la capa interna y externa formada a 550 °C sobre el acero P91	111
Figura 39. Velocidad de corrosión del acero P91 a 550 °C	112
Figura 40. SEM-EDS después de 1 h de oxidación a 650 °C	113
Figura 41. SEM-EDS capas de óxidos formadas después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h, y d) 200 h a 650 °C	114
Figura 42. Perfil elemental de la capa de óxido formada después de 200 h a 650 °C sobre el acero P91	116
Figura 43. XRD después de 200 h de oxidación a 650 °C	117
Figura 44. Región Mn 2p para espectro de XPS de la capa de óxido a 650 °C... ..	118
Figura 45. Micrografía del acero P91 después de ser expuesto a 650 °C / 200 h, 100 X	120
Figura 46. Micrografías: a) inicial del acero y b) después de 200 h a 650 °C en ambiente de oxidación, 1500 X.....	120
Figura 47. Ganancia de masa y velocidad de crecimiento de la capa de óxido a 650 °C	121
Figura 48. Velocidad de crecimiento de las capas externa e interna a 650 °C	122
Figura 49. Velocidad de corrosión del acero P91 a 650 °C en el ambiente de oxidación.....	122
Figura 50. SEM-EDS de la capa de óxido formada después de 1 h a 750 °C	124
Figura 51. SEM de las capas de óxidos formadas después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h y d) 200 h a 750 °C	125
Figura 52. XPS de la región Mn 2p en ambiente de oxidación a 750 °C y 200 h de exposición	126

Figura 53. Micrografía del acero P91 al ser oxidado durante 200 h a 750 °C.....	127
Figura 54. Micrografías: a) inicial del acero y b) después de 200 h a 750 °C en el ambiente de oxidación, 1500 X.....	128
Figura 55. Cinética de crecimiento de la capa de óxido y ganancia de masa a 750 °C en el ambiente de oxidación	129
Figura 56. Cinética de crecimiento de la capa externa e interna formada a 750 °C en el ambiente de oxidación	129
Figura 57. Velocidad de corrosión del acero P91 a 750 °C en el ambiente de oxidación.....	130
Figura 58. Superficie de la capa de óxido formada a 750 °C después de 200 h..	131
Figura 59. Topografía de la capa de óxido formada a 750 °C y 200 h.....	132
Figura 60. Mapping de la sección transversal de la capa de óxido formada a 750 °C después de 200 h	133
Figura 61. Constantes cinéticas parabólicas contra temperaturas evaluadas	133
Figura 62. Linealización de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación	135
Figura 63. Relación entre la capa externa e interna en la oxidación.....	136
Figura 64. ATP en la interfase óxido/aleación mostrando la presencia de a) Ni y b) Al en los nanocanales, así como c) el perfil unidimensional del óxido que crece al interior.....	139
Figura 65. Mecanismo de oxidación del acero P91 en un ambiente de refinería.	141
Figura 66. Ejemplo de nitruración interna y externa en una aleación	143
Figura 67. Metodología para evaluación de nitruración simulada en un ambiente de refinería.....	144
Figura 68. Termodinámica del ambiente de nitruración	147
Figura 69. Diagrama de estabilidad de fases en atm para la nitruración a 750 °C	148
Figura 70. SEM del acero P91 después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C en el ambiente de nitruración	149

Figura 71. Perfil elemental por EDS de la capa de óxido formada después de 200 h a 750 °C en ambiente de nitruración.....	150
Figura 72. Relación entre capas externa e interna generada en ambiente de nitruración	151
Figura 74. XPS del acero P91 en ambiente de oxidación a 650 °C después de 200 h de exposición.....	155
Figura 75. XPS del acero P91 en ambiente de nitruración a 750 °C después de 200 h de exposición.....	158
Figura 76. Comparación de ganancias de masa para las distintas temperaturas evaluadas en los ambientes de oxidación y nitruración	160
Figura 77. Comparación crecimiento de capa de óxido entre ambiente de oxidación y nitruración	161
Figura 78. Velocidad de corrosión en ambiente de nitruración	163
Figura 79. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de nitruración (1500 X)	165
Figura 80. Efecto simultaneo del tiempo y la temperatura sobre la microdureza y dureza del acero P91	166
Figura 81. Mecanismo de nitruración del acero P91 en un ambiente de refinería	169
Figura 82. Mecanismo de la formación de polvo metálico: (a) desarrollo de defectos locales en la capa de óxido (b) entrada de carbono en el metal ($M_{23}C_6$ y M_7C_3) (c) aumento de la actividad de carbono ($a_c > 1$) formando M_3C (d) deposición de grafito debido a la disminución de la actividad de carbono a uno provocando la (e) descomposición de M_3C en partículas de metal y carbono.....	172
Figura 83. Metodología para evaluación de carburización simulada en un ambiente de refinería.....	175
Figura 84. Equilibrio termodinámico y comportamiento del CO en el ambiente de carburización.....	177
Figura 85. Relación entre la actividad de carbono en el ambiente y acero P91 en ambiente de carburización	179

Figura 87. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de carburización	181
Figura 88. SEM de capa de óxido formada en acero P91 después de 1 h en ambiente de carburización a 750 °C.....	182
Figura 89. SEM-EDS con perfil elemental a lo largo de la capa de óxido formada después de 200 h a 750 °C en ambiente de carburización.....	183
Figura 90. XRD de la capa de óxido obtenida después de 200 h a 750 °C en ambiente de carburización	183
Figura 91. XPS de la capa de óxido formada a 650 y 750 °C después de 200 h en el ambiente de carburización	185
Figura 92. XPS de la región Si 2p + Fe 3s en a) la capa de óxido formada en oxidación 750 °C/200 h y b) la capa de óxido formada en ambiente de carburización a 750 °C/200 h	187
Figura 93. Comparación de ganancia de masa entre ambientes de oxidación y carburización.....	189
Figura 94. Comparación del crecimiento de la capa de óxido en los ambientes de carburización y oxidación.....	190
Figura 95. Velocidad de corrosión en ambiente de carburización.....	191
Figura 96. Relación entre el crecimiento de las capas de óxido con la temperatura (200 h)	192
Figura 97. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de carburización (1500 X)	194
Figura 98. Mecanismo de Carburización en ambiente simulado de la refinería colombiana.....	198
Figura 99. Mecanismo de crecimiento de capas de sulfuros en aceros ferríticos	201
Figura 100. Metodología para evaluación de sulfuración simulada en un ambiente de refinería.....	203
Figura 101. Diagrama de fases a 750 °C en ambiente de sulfuración en atm	205
Figura 102. Equilibrio termodinámico en ambiente de sulfuración.....	207

Figura 103. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de sulfuración	208
Figura 104. Sulfuros en capas de óxido formadas a 450 °C / 20 h	209
Figura 105. Sulfuración interna del acero P91 a 450 °C/ 20 h	210
Figura 106. XRD de la capa de óxido formada en ambiente de sulfuración a 750 °C / 200 h	211
Figura 107. XRD de la capa de óxido formada en ambiente de sulfuración a 650 °C/200 h	211
Figura 108. Deconvolución región S 2p a) 650 °C y b) 750 °C después de 200 h en ambiente de sulfuración	212
Figura 109. Región Fe 2p en capa de óxidos formada a 650 °C y 200 h en ambiente de sulfuración.....	214
Figura 110. Graficas de ganancia de masa en ambiente de sulfuración	216
Figura 111. Capa de óxido formada en ambiente de sulfuración a 750 °C y 100 h de corrosión	218
Figura 112. Grosor de las capas de óxidos formadas en ambiente de sulfuración	219
Figura 113. Velocidad de corrosión en ambiente de sulfuración	220
Figura 114. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de sulfuración (1500 X)	222
Figura 115. Mecanismo de sulfuración del acero P91 en un ambiente simulado de refinería.....	226
Figura 116. Ataque por <i>metal dusting</i> en la superficie del acero P91 durante su uso en horno de la industria petroquímica.....	228
Figura 117. Metodología para evaluación de la corrosión en ambiente de CGN	229
Figura 118. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de CGN.....	233
Figura 119. Perfil elemental obtenido por SEM-EDS en el ambiente de CGN a 750 °C después de 200 h de exposición.....	234

Figura 120. XRD de la capa de oxidó formada en ambiente de CGN a 450 °C y 200 h de corrosión	235
Figura 121. XRD de la capa de oxidó formada en ambiente de CGN a 650 °C y 200 h de corrosión	235
Figura 122. XPS de la región O 1s a 750 °C y 200 h de exposición en ambiente de CGN.....	236
Figura 123. XPS de la región C 1s en capa de óxido formada en ambiente de CGN a 650 °C	238
Figura 124. XPS de la región C 1s en capa de óxido formada en ambiente de CGN a 450 °C	239
Figura 125. Comportamiento cinético de la capa de óxido en ambiente de CGN	240
Figura 126. Comparación de constantes cinéticas obtenidas para la ganancia de masa entre el ambiente de CGN y oxidación.....	241
Figura 127. Comparación del crecimiento de las capas de óxido del ambiente de CGN con los efectos corrosivos sin H ₂ S	242
Figura 128. Relación entre capa externa e interna en ambiente de CGN.....	243
Figura 129. Velocidad de corrosión en ambiente de CGN.....	244
Figura 130. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de CGN (1500 X)	245
Figura 131. Mecanismo de corrosión del acero P91 en un ambiente simulado de combustión de gas natural.....	249
Figura 132. SEM de a) la capa de óxido en ambiente de CO ₂ -SO ₂ -H ₂ O y b) los sulfuros y carburos internos en aleación ferrítica del mismo ambiente.....	252
Figura 133. Metodología para evaluación de la corrosión en ambiente de CGR .	253
Figura 134. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de CGR.....	257
Figura 135. Perfil elemental de la capa de óxido formada a 500 °C después de 200 h de corrosión	258
Figura 136. SEM-EDS de la capa de óxido a 450 °C después de 20 h de corrosión	258

Figura 137. SEM-EDS de la superficie de la capa de óxido a 450 °C después de 200 h de corrosión	259
Figura 138. XRD de la capa de óxido formada a 650 °C después de 200 h en el ambiente de CGR	260
Figura 139. XPS de la superficie de la capa de óxido para a) 450 °C y b) 550 °C después de 200 h en ambiente de CGR.....	261
Figura 140. XPS de la superficie de la capa de óxido para a) 650 °C y b) 750 °C después de 200 h en ambiente de CGR.....	262
Figura 141. Comparación de la ganancia de masa obtenida en el ambiente de carburización, sulfuración y CGR.....	265
Figura 142. Comparación del mayor grosor de la capa de óxido alcanzado para cada temperatura evaluada en cada ambiente de estudio	266
Figura 143. Comparación del crecimiento de la capa interna en todos los ambientes de estudio	267
Figura 144. Metalografía de a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C y d) 750 °C para las muestras de 200 h	269
Figura 145. Mecanismo de corrosión del acero P91 en un ambiente simulado de combustión de gas de refinería.....	273
Figura 146. Estudio de la corrosión del acero ASTM A335 P5 en un horno de aromáticos de la refinería de Barrancabermeja	275
Figura 147. Metodología para evaluación de la corrosión en una caldera.....	276
Figura 148. Caldera pirotubular y porta muestras utilizado para estudio de corrosión	279
Figura 149. SEM después de: a) 12 h, b) 24 h, c) 60 h, d) 120 h y e) 180 h a 850 °C en el ambiente de combustión de la caldera.....	281
Figura 150. Perfil elemental de SEM-EDS en la capa de óxido formada en el ambiente de combustión de una caldera tras 180 h de corrosión.....	281
Figura 151. Relación entre la capa externa e interna del acero P91 en un ambiente de combustión de una caldera	282

Figura 152. XPS de la región Mn 2p en la superficie de la capa de óxido formada después de 180 h en ambiente de combustión de una caldera	283
Figura 153. Ganancia de masa obtenida en estudio de corrosión en una caldera vs los resultados obtenidos en el ambiente de CGN	285
Figura 154. Grosor de la capa de óxido en ambiente de CGN contra ambiente de combustión de una caldera	286
Figura 155. Velocidad de corrosión del acero P91 en una caldera	286
Figura 156. Micrografías del acero P91 en el ambiente de combustión de una caldera a 100 X (100 μm) y 1500 X (5 μm)	287
Figura 157. SEM-EDS de la superficie de una muestra de acero P91 extraída de la refinería de Barrancabermeja	290
Figura 158. XRD de muestra de acero P91 extraída de la refinería colombiana	291
Figura 159. Medición de las regiones Fe 2p y S 2p en la muestra de acero P91 de la refinería colombiana.....	292
Figura 161. Metodología empleada para la evaluación de un recubrimiento de Y_2O_3 sobre la oxidación del acero P91	297
Figura 162. Pastilla de óxido de itrio obtenida para estudio de recubrimiento del acero P91	297
Figura 163. Diagrama de funcionamiento de equipo de PLD	299
Figura 164. Porta sustrato con depósito de Y_2O_3 sobre el acero P91 y una porción de oblea de silicio, ambos sostenidos por un alambre soldado de Cr-Ni.....	300
Figura 165. Crecimiento del recubrimiento de óxido de itrio sobre el acero P91	301
Figura 166. Colores reflejados por los distintos recubrimientos: donde, el morado es el de 4 h, el azul el de 8 h y el amarillo corresponde al de 12 h de crecimiento ..	301
Figura 167. Espectro de XRD para el depósito de Y_2O_3 correspondiente a 12 h. Las líneas verdes responden al óxido de itrio y las azules a la magnetita.....	302
Figura 168. Crecimiento de película de óxido de itrio sobre el acero P91 durante sus primeros 21 min, donde la B representa la medición del acero sin depósito	303
Figura 169. Recubrimiento de óxido de itrio depositado en la superficie del acero P91	305

Figura 170. SEM-EDS de superficie de capa de óxido después de 1 h de oxidación a 650 °C, recubrimiento de 12 h	305
Figura 171. Morfología de la sección transversal de las capas de óxidos formada sobre el recubrimientos de 12 h después de 100 h a 650 °C.....	306
Figura 172. SEM-EDS de la capa de óxido formada en recubrimiento de a) 4 h b) 8 h y c) 12 h después de 100 h a 650 °C	306
Figura 173. XRD después de 100 h de oxidación del recubrimiento de 12 h a 650 °C	307
Figura 174. Textura superficial de las capas de óxidos formadas sobre los distintos recubrimientos tras 100 h de oxidación a 650 °C.....	308
Figura 175. Comparación entre la ganancia de masa obtenida para las muestras con y sin recubrimientos a 650 °C	308
Figura 176. Comparación del grosor de las capas de óxidos con y sin recubrimientos	309

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Composición en peso del acero P91 para aceros ferríticos empleados a altas temperaturas	35
Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero P91	36
Tabla 3. Leyes de crecimiento de capas de corrosión	43
Tabla 4. Composición en porcentaje molar de las mezclas de GR y de GN.....	49
Tabla 5. Porcentaje molar de los PTC	51
Tabla 6. Ambientes de corrosión evaluados sobre el acero P91	52
Tabla 7. Número de experimentos.....	60
Tabla 8. Composición en peso del acero P91, balance % Fe.....	69
Tabla 9. Propiedades mecánicas de dureza y microdureza inicial del acero	80
Tabla 10. Composición molar del ambiente simulado de oxidación.....	86
Tabla 11. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 450 °C	100
Tabla 12. Constante cinéticas de oxidación del acero P91 a 450 °C.....	104
Tabla 13. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 550 °C.....	110
Tabla 14. Constantes cinéticas para la oxidación del acero P91 a 550 °C.....	112
Tabla 15. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 650 °C	121
Tabla 16. Constantes cinéticas y velocidad de corrosión a 650 °C después de 200 h de oxidación.....	123
Tabla 17. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 750 °C	128
Tabla 18. Constantes cinéticas y velocidad de corrosión a 750 °C después de 200 h de oxidación.....	131

Tabla 19. Resumen de las constantes cinéticas de oxidación obtenidas en todas las temperaturas evaluadas.....	134
Tabla 20. Composición molar del ambiente simulado de nitruración	145
Tabla 21. Constantes cinéticas y velocidad de corrosión en el ambiente de nitruración	162
Tabla 22. Composición molar del ambiente simulado de carburización	175
Tabla 23. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de carburización.....	191
Tabla 24. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de carburización.....	195
Tabla 25. Composición molar del ambiente simulado de sulfuración	204
Tabla 26. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de sulfuración.....	220
Tabla 27. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de sulfuración	223
Tabla 28. Composición molar del ambiente simulado de sulfuración	229
Tabla 29. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de CGN.....	244
Tabla 30. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de CGN.....	246
Tabla 31. Composición molar del ambiente simulado de CGR.....	254
Tabla 32. Potenciales de corrosión en ambiente de CGR	255
Tabla 33. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de CGR.....	268
Tabla 34. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de CGR.....	270
Tabla 35. Composición del gas natural utilizado por la caldera en estudio.....	277
Tabla 36. Composición molar del ambiente simulado de combustión en una caldera	277
Tabla 37. Condiciones de operación de la caldera	278
Tabla 38. Dureza y microdureza del acero P91 después de 180 h en el ambiente de combustión de una caldera	288

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Determinación de flujos, ambientes de estudio y calibraciones del diseño experimental.....	337
Anexo B. Otros resultados del capítulo de oxidación y tablas de datos.....	341
Anexo C. Otros resultados del capítulo de nitruración y tablas de datos.....	346
Anexo D. Otros resultados del capítulo de carburización y tablas de datos.....	355
Anexo E. Otros resultados del capítulo de sulfuración y tablas de datos.....	362
Anexo F. Otros resultados del capítulo de CGN y tablas de datos.....	369
Anexo G. Otros resultados del capítulo de CGR y tablas de datos.....	376
Anexo H. Otros resultados del capítulo de estudio de corrosión en una caldera y tablas de datos.....	383
Anexo I. Otros resultados del capítulo de estudio de corrosión en un recubrimiento y tablas de datos.....	385

RESUMEN

Título: Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería a altas temperaturas*

Autor: Aníbal Alviz Meza**

Palabras claves: Corrosión isotérmica a alta temperatura, simulación, termodinámica, cinética, combustión, oxidación, carburización, nitruración, sulfuración, recubrimiento.

Descripción

Este trabajo de investigación surgió de una necesidad de la industria petroquímica colombiana entorno a la generación de procesos de combustión cada vez más eficientes. La estrategia implementada consiste en la reutilización de gases residuales para reducir el consumo de gas natural como la fuente de energía típica de los hornos de las refinerías de petróleo. Esta problemática se decantó en un estudio relacionado, cuyo objetivo general fue comprender los mecanismos de deterioro de una aleación de importante uso en procesos desarrollados a altas temperaturas.

Producto de este esfuerzo investigativo se determinaron los mecanismos corrosivos que tienen lugar en un ambiente de combustión sobre el acero ferrítico ASTM A335 P91. Más aún, se logró reducir el deterioro de esta aleación gracias a la evaluación de un recubrimiento.

Una mezcla modelo de la refinería colombiana fue el punto de partida de la metodología empleada, de la cual se obtuvieron sus productos teóricos de combustión, para luego ser clasificados en sus diferentes efectos corrosivos: oxidación (O_2-H_2O), nitruración ($O_2-N_2-H_2O$), carburización ($O_2-CO_2-H_2O$) y sulfuración ($O_2-H_2S-H_2O$). Con la información recopilada de los distintos ambientes, en el rango de temperatura comprendido entre 450 y 750 °C, y tiempos de hasta 200 h de evaluación, se construyeron finalmente los mecanismos de corrosión en ambientes de combustión con y sin H_2S .

La metodología empleada en este trabajo resulta útil para la evaluación de otras aleaciones importantes expuestas a ambientes corrosivos severos y de alta complejidad, en tanto que se puede llegar a comprender muchos de los problemas que genera la corrosión en los distintos sectores productivos, motivando por convección a la mejora continua de la ciencia de los materiales.

* Tesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química Doctorado en Ingeniería Química Directores: Viatcheslav Kafarov PhD. en Ciencias Técnicas, Darío Yesid Peña Ballesteros PhD. en Corrosión Francisco Javier Pérez Trujillo PhD. en Química

SUMMARY

Title: Continuous corrosion evaluation on ASTM A335 P91 steel in a typical combustion atmosphere from a refinery furnace at high temperatures*

Author: Aníbal Alviz Meza**

Key words: Isothermal corrosion at high temperature, simulation, thermodynamics, kinetics, combustion, oxidation, carburization, nitridation, sulfidation, coating.

Description

This research work arose from a need of the Colombian petrochemical industry about the generation of more efficient combustion processes. The implemented strategy consists in reusing waste gases to reduce the consumption of natural gas as the typical energy source from oil refinery furnaces. This problem resulted in a related study; whose general objective was to understand the deterioration mechanisms of an important alloy used in processes developed at high temperatures.

As a result of this investigative effort, the corrosive mechanisms that take place in a combustion environment on ASTM A335 P91 ferritic steel were determined. Moreover, it was possible to reduce the corrosion velocity of this alloy by implementing an yttrium oxide coating.

A model Colombian refinery mixture of gases was the starting point from the methodology proposed, from which its theoretical combustion products were obtained to later be classified in their different corrosive effects: oxidation (O_2 - H_2O), nitridation (O_2 - N_2 - H_2O), carburization (O_2 - CO_2 - H_2O) and sulfidation (O_2 - H_2S - H_2O). With the information gathered from the different environments in the temperature range between 450 and 750 °C, and times up to 200 hours of evaluation, the corrosion mechanisms were finally obtained in combustion environments with and without H_2S .

Finally, the methodology implemented is useful for the evaluation of other important alloys exposed to severe corrosive environments of high complexity. Therefore, it is feasible to understand many of the problems generated by corrosion in the different productive sectors, motivating by convection the continuous improvement of materials science.

* Thesis

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Química Doctorado en Ingeniería Química Directores: Viatcheslav Kafarov PhD. en Ciencias Técnicas, Darío Yesid Peña Ballesteros PhD. en Corrosión Francisco Javier Pérez Trujillo PhD. en Química

INTRODUCCIÓN

Teniendo en cuenta la problemática mundial en torno a la creciente demanda energética y el continuo descenso de las fuentes energéticas tradicionales provenientes de los combustibles fósiles¹, se han venido planteado distintas estrategias de mitigación, entre las cuales es posible mencionar: el fortalecimiento de la gestión energética, el cambio de las fuentes de energía y la recuperación y posterior reutilización de residuos energéticos².

Actualmente, el proceso de combustión de la refinería colombiana emplea la recuperación y posterior reutilización de residuos energéticos, ya que la fuente de energía de sus hornos y calderas consiste en una mezcla de gas natural (GN) y gas residual de proceso o gas de refinería (GR).

Los gases residuales son recuperados de los distintos procesos de la refinería, tales como: la unidad de cracking catalítico, la unidad de desulfuración y la unidad de reformado catalítico. Una vez recuperados son reutilizados como sustitutos o complementos al gas natural. Dichos gases presentan una composición que varía ampliamente dependiendo del proceso del que provengan, con altos contenidos de hidrógeno, etileno, propano y propileno³.

La alta variabilidad en la composición de los GR genera una alta variación en el poder calorífico de las mezclas, lo que influye no solo en la eficiencia de los hornos

¹ HU J. L. and KAO C. H., "Efficient energy-saving targets for APEC economies," *Energy Policy*, vol. 35, no. 1, pp. 373–382, Jan. 2007

² LUNghi P. and BURZACCA R., "Energy recovery from industrial waste of a confectionery plant by means of BIGFC plant," *Energy*, vol. 29, no. 12, pp. 2601–2617, 2004

³ CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., "Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión," vol. 12, no. 23, pp. 101–111, 2013

y sus emisiones contaminantes⁴, sino que también afecta su infraestructura metálica, generando su corrosión acelerada.

En definitiva, la problemática causada por la reutilización de gases residuales se traduce en daño sobre las distintas metalurgias que componen un horno de combustión. Este problema llama la atención, ya que los efectos de la corrosión sobre instalaciones y equipos industriales producen anualmente pérdidas que llegan a cifras muy importantes; por lo que en países industrializados como UK, Japón y los EE.UU. el costo económico es próximo al 5% del Producto Interno Bruto (PIB)⁵
⁶.

El problema de corrosión en un horno está ubicado principalmente en los serpentines, donde las diferentes aleaciones se ven expuestas a la composición de los gases de combustión y elevadas temperaturas⁷, tal y como se muestra en la Figura 1.

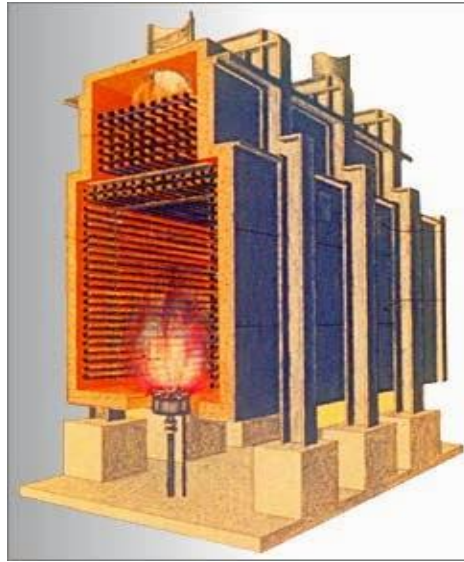
⁴ *Ibíd.*

⁵ GIL DE FUENTES L., "Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección," 2013, p. 2.

⁶ BIEZMA M. V. and SAN CRISTÓBAL J. R., "Methodology to study cost of corrosion," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 4, pp. 344–352, 2005

⁷ PÉREZ L., "Operaciones petroleras," 2015. [Online]. Available: <http://operadorpetrolero.blogspot.com.co/2015/01/hornos-y-combustion.html>. [Accessed: 06-Mar-2019].

Figura 1. Horno de combustión y su arreglo de tubos



Fuente: PÉREZ L., “Operaciones petroleras,” 2015. [Online]. Available: <http://operadorpetrolero.blogspot.com.co/2015/01/hornos-y-combustion.html>. [Accessed: 06-Mar-2019].

Entre las aleaciones utilizadas en los procesos de generación de energía se encuentra el acero ferrítico ASTM A335 P91 (P91), el cual debe su uso a sus buenas propiedades estructurales, aportadas en parte por la presencia de Nb y V, entre otros elementos que lo conforman, aportándole un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento⁸. Sin embargo, a pesar de su buen comportamiento a altas temperaturas, también ha presentado fallas previas a lo que su vida útil estimada sugiere durante su implementación en equipos de la industria petroquímica^{9 10}.

Los avances investigativos en la corrosión a alta temperatura comprenden estudios de los diferentes efectos que se pueden presentar en un ambiente de combustión,

⁸ HURTADO C. and BRUZZONI P., “Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr-1%Mo steel,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 3, pp. 410–416, 2010

⁹ JU G., WU W., and DAI S., “Failure of 9Cr-1Mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit,” vol. 74, no. 1997, pp. 199–204, 1998

¹⁰ FABRICIUS A. and JACKSON P., “Premature Grade 91 failures — worldwide plant operational experiences,” *Eng. Fail. Anal.*, pp. 1–9, 2016

es decir: oxidación, carburización, nitruración, sulfuración, efecto de vapor de agua, etc. No obstante, existe escasa información de estudios sobre el acero P91 que contemplen todos los efectos corrosivos antes mencionados y que sean propios de una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería.

En virtud de lo anterior, por la novedad que representa el estudio de la corrosión en una atmósfera típica de un horno de refinería, este trabajo pretende contribuir a la comprensión de los fenómenos corrosivos que tienen lugar en la cara externa de las aleaciones, tomando como caso de estudio el acero ferrítico P91 en un ambiente de combustión.

1. MARCO GENERAL

1.1 MARCO CONCEPTUAL Y ESTADO DEL ARTE DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN DE UNA REFINERÍA Y DEL ACERO P91

1.1.1 Composición y propiedades del acero ASTM A335 P91 El acero ferrítico P91 de composición mostrada en la Tabla 1, se caracteriza por tener entre sus elementos mayoritarios Cr y Mo, los cuales le dan resistividad en ambientes corrosivos complejos. El Cr ayuda a la formación de una capa de cromita o espinela que genera un efecto protector contra agentes químicos corrosivos. Por su parte, el Mo ayuda al endurecimiento de la solución sólida, al tiempo que, al igual que el Nb y V, contribuye con la estabilización de carburos, tales como MC y $M_{23}C_6$.

Tabla 1. Composición en peso del acero P91 para aceros ferríticos empleados a altas temperaturas

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr	Mo
% Peso	0,08- 0,12	0,30- 0,60	0,02	0,01	0,20- 0,50	8,00- 9,50	0,85- 1,05
Elemento	V	N	Ni	Al	Nb	Ti	Zr
% Peso	0,18- 0,25	0,03- 0,07	0,40 max	0,02 max	0,06- 0,10	0,01 max	0,01 max

Fuente: ASTM International, "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature: A335/A335M – 15a," 2003

Los distintos beneficios que aportan los elementos que conforman la solución sólida al acero P91 se describen a continuación. Altos contenidos de C disminuyen la soldabilidad y ductilidad, aunque aumentan la dureza del acero y su resistencia a la tensión en frío. La presencia de S facilita la conformación en caliente o mecanizado. Contenidos de Si superiores al 1,5 % en peso disminuyen la tenacidad del acero en caliente. El V aumenta la resistencia a la fluencia dando lugar a carburos tipo V_3C ,

mientras que el Nb además de aportar resistencia a la fluencia previene el engrosamiento de granos y precipitados.

Otros elementos como el Mn y Ni mejoran la termofluencia pero disminuyen la resistencia última a la tensión, por lo que se deben controlar sus contenidos máximos en la aleación. Por último, el Al ayuda a mejorar la tenacidad del acero y el N es otro de los elementos que contribuye con una mejor termofluencia en las aleaciones, a partir de la formación de nitruros.

Por otra parte, el acero P91 recibe tratamientos como el normalizado y revenido que contribuyen a mejorar su estructura (reorganización de tensiones internas) y tenacidad respectivamente. Una vez realizado el normalizado, el acero homogeniza sus propiedades mecánicas, permitiendo seguir con el tratamiento del revenido; a través del cual se aumenta la tenacidad de la aleación, se alivian las tensiones residuales del normalizado y se disminuye un poco su dureza.

El normalizado del acero se realiza típicamente entre 1040 y 1080 °C, mientras que el revenido se realiza entre los 730 y 800 °C¹¹. Estos procesos le otorgan las propiedades mecánicas mostradas en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades mecánicas del acero P91

Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)	Elongación (%)	Energía de impacto (J)	Dureza (HB)
585-760	≥ 415	≥ 20	≥ 35	≤ 250

Fuente: ASTM International, "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature: A335/A335M – 15a," 2003

1.1.2 Generalidades del acero ASTM A335 P91 y sus fallas en procesos a altas temperaturas El acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo y sus últimos derivados, tales como

¹¹ ASTM International, "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature: A335/A335M – 15a," 2003

P92 o E911, pertenecen al grupo de materiales de avanzada resistencia a la corrosión y al *creep*, que se utilizan en equipos que trabajan típicamente entre 550 y 650 °C^{12 13}. La aplicabilidad de este acero en la industria de generación de energía y petroquímica es debido a su bajo coeficiente de expansión térmica, buena transferencia de calor y alta resistencia a la corrosión bajo tensión en presencia de vapor de agua.

Sin embargo, por encima de los 700 °C las buenas propiedades mecánicas del acero P91 comienzan a disminuir con el tiempo, producto de la continua aparición de múltiples espacios intersticiales. Lo anterior, se traduce en disminución de su dureza, de los esfuerzos de fluencia y de su resistencia última a la tensión¹⁴.

Respecto a la microestructura del acero P91, a pesar de la estabilización de sus carburos y la estabilización de la ferrita que genera el alto porcentaje de Cr que posee^{15 16 17}, largos periodos de exposición tienden a modificar este estado ideal. Por ejemplo, la precipitación de fases secundarias y su engrosamiento tienden a contribuir con la degradación de las propiedades mecánicas del acero dando cabida a la aparición de fracturas¹⁸.

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

¹² LE MAY I., "Creep and fracture of engineering materials and structures," Mater. Charact., vol. 33, p. 79, 2003

¹³ NOBLE F., SENIOR B., and EYRE B., "The effect of phosphorus on the ductility of 9Cr-1Mo steels," Acta Metall. Mater., vol. 38, no. 5, pp. 709–717, May 1990

¹⁴ SERNA J., "Oxidacion, Carburacion y Sulfidacion de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 C," Tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Bucaramanga, Colombia, 2003

¹⁵ HURTADO C. and BRUZZONI P., Op. Cit.

¹⁶ JEMIAN P., WEERTMAN J., LONG G., and SPAL R., "Characterization of 9Cr-1MoVNb steel by anomalous small-angle X-ray scattering," Acta Metall. Mater., vol. 39, no. 11, pp. 2477–2487, 1991

¹⁷ SCHÜTZE M., SCHORR M., RENUSCH D., DONCHEV A., and VOSSEN J., "The Role of Alloy Composition, Environment and Stresses for the Oxidation Resistance of Modern 9 % Cr Steels for Fossil Power Stations," Mater. Res., vol. 7, no. 1, pp. 111–123, 2004

¹⁸ JEMIAN P., WEERTMAN J., LONG G., and SPAL R., Op. Cit.

por picadura y fracturas hasta producir su remplazo en menos del tiempo de su vida útil^{19 20 21 22}.

Fabricius y Jackson²³ recientemente reportaron diversos casos de fallas prematuras de esta aleación durante su funcionamiento en calentadores, super-calentadores y generadores de vapor. Los principales diagnósticos fueron: aparición de esfuerzos locales y reducción de la resistencia a la fluencia. Estas pérdidas en las propiedades mecánicas fueron relacionadas con diseños pobres o con el uso del acero P91 fuera de las especificaciones técnicas recomendadas. Estos resultados, también indicaron que el acero P91 se aproxima a su límite de fluencia y resistencia a la tracción alrededor de los 700 °C.

En lo relacionado con la composición química de las mezclas de gases a la que se ve sometido con regularidad el acero P91, principalmente alcanos e hidrogeno, se han reportado casos de carburización y ataque por hidrogeno respectivamente²⁴. Ante estos argumentos, surge la necesidad investigativa de estudiar el daño corrosivo que producen gases complejos como los GR en procesos desarrollados a altas temperaturas sobre el acero ferrítico P91.

1.1.3 Corrosión continua a alta temperatura en ambientes de combustión.

Metales y aleaciones reaccionan con el medio ambiente circundante en los procesos a alta temperatura, resultando en corrosión a alta temperatura (CAT). Estas reacciones se hacen más severas a temperaturas superiores a los 500 °C,

¹⁹ FABRICIUS A. and JACKSON P., Op. Cit.

²⁰ JU G., WU B., YU X., and WU W., "Preliminary analysis on failure of f301 furnace tubes in a linear alkylbenzene plant," J. Nanjing Univ. Chem. Technol., vol. 18, no. 4, pp. 2–7, 1996

²¹ SHANKAR V., VALSAN M., BHANU K., KANNAN R., MANNAN S., and PATHAK S., "Low cycle fatigue behavior and microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo ferritic steel," Mater. Sci. Eng. A, vol. 437, no. 2, pp. 413–422, 2006

²² SHIBLI A. and STARR F., "Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91," Int. J. Press. Vessel. Pip., vol. 84, no. 1–2, pp. 114–122, 2007

²³ FABRICIUS A. and JACKSON P., Op. Cit.

²⁴ JU G., WU W., and DAI S., Op. Cit.

dependiendo de la composición de la mezcla de gases²⁵. Por otro lado, se denomina corrosión continua a aquella que ocurre en condiciones isotérmicas; es decir, sin recibir perturbaciones de temperatura durante el desarrollo de las reacciones químicas que tengan lugar.

Según el ambiente químico en el que se encuentre inmerso la aleación, es posible que se presente: oxidación, carburización, nitruración, sulfuración, 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 combustión típica de un horno de refinería, con presencia de gases típicos como: CH₄, CO, CO₂, O₂, N₂, H₂S y H₂O, son más comunes mezclas de los primeros cinco tipos de corrosión mencionados.

Sin embargo, el proceso actual de suministro de energía por parte de las corrientes de gases a los hornos y calderas de la refinería colombiana se parece más al proceso de combustión completa, debido al alto porcentaje de aire en exceso que implementan para hacer la quema de los hidrocarburos presentes en los GR^{26 27 28}.

En cuanto a los efectos corrosivos que causan los distintos compuestos que conforman una atmósfera de combustión completa (CO₂, O₂, N₂, H₂S y H₂O), los agentes químicos CO₂, H₂O y O₂ contribuyen con el fenómeno de oxidación; de los cuales el CO₂ puro se considera un ambiente reductor (por la poca presencia de O₂ libre que libera) mientras que el H₂O y O₂ dan lugar a atmósferas altamente oxidantes. Por su parte, la especie CO₂ también contribuye con el fenómeno de carburización, mientras que el N₂ puede causar nitruración (por la formación de NO_x) y el H₂S sulfuración.

²⁵ LAI G., High Temperature Corrosion and Materials Applications, 1st ed. ASM Internacional, 2007
²⁶ CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., Op. Cit.
²⁷ SAAVEDRA J., MERINO L., and KAFAROV V., "Computer aided evaluation of eco-efficiency of refinery combustion process," Chem. Eng. Trans., vol. 32, pp. 217–222, 2013
²⁸ KAFAROV V., TOLEDO M., and MERINO L., "Numerical Simulation of Combustion Process of Fuel Gas Mixtures at Refining Industry," vol. 43, pp. 1351–1356, 2015

Los ambientes reductores se han reportado como atmósferas propicias para la aparición de efectos corrosivos diferentes a la oxidación, tales como: carburización, nitruración y sulfuración. Mientras que, la presencia de vapor de agua también favorece las reacciones directas entre las aleaciones y los gases CO₂, N₂ y H₂S, a través de las imperfecciones causadas sobre las capas de óxido formadas^{29 30}.

En otras palabras, tanto en ambientes reductores como en ambientes no reductores, pero con presencia de vapor de agua, es posible obtener la participación de los efectos corrosivos de carburización, nitruración y sulfuración. Sin embargo, existe mayor interés en que se estudien todos estos efectos corrosivos en presencia del vapor de agua, ya que este es un producto de combustión inevitable que hace más severo el fenómeno de oxidación en las aleaciones³¹.

1.1.4 Termodinámica y cinética de la corrosión a alta temperatura. Hasta este punto se han mostrado las propiedades del acero P91, así como algunas de sus fallas en procesos desarrollados a altas temperaturas en distintos ambientes químicos, principalmente en ambientes de combustión. La termodinámica y cinética también juegan un papel importante en los estudios de corrosión, ya que estas permiten evaluar los posibles compuestos que tienden al equilibrio de formación y el grado de corrosión respectivamente.

La termodinámica de la corrosión por gases se fundamenta en las presiones parciales de los compuestos que conforman la mezcla; de forma que, si la presión parcial de un elemento en el ambiente es mayor que su valor sugerido por el equilibrio teórico entonces es factible que se dé la formación de un determinado compuesto corrosivo a las condiciones de temperatura y presión establecidas. Todo

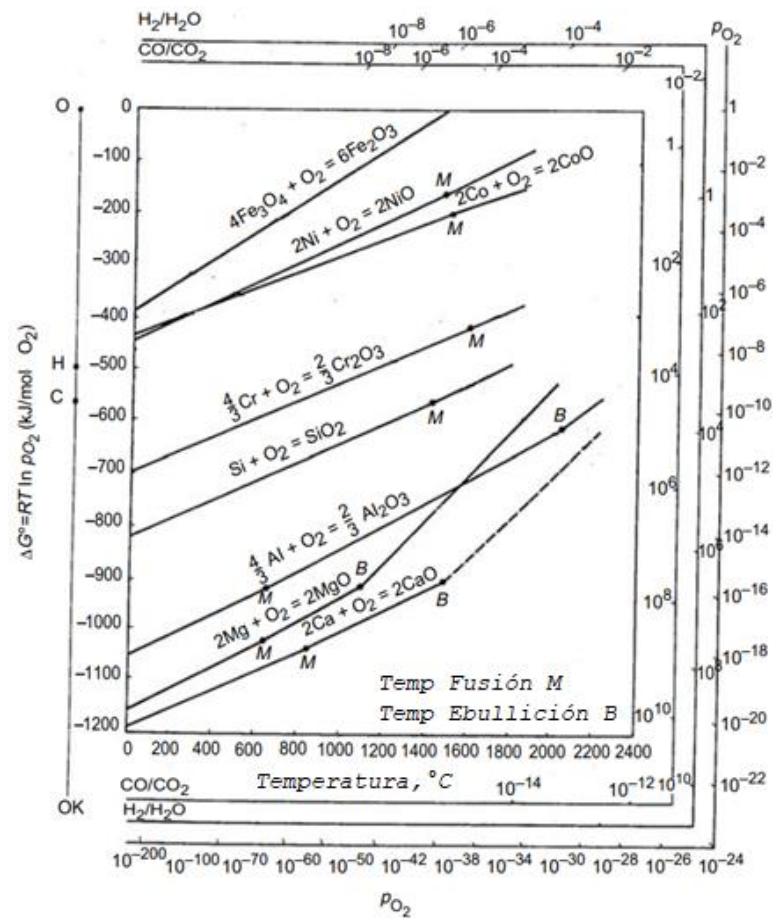
²⁹ LAI G. Op. Cit.

³⁰ YOUNG D., High temperature oxidation and corrosion of metals, 1st ed. Cambridge: Department of Materials Science and Metallurgy, University Cambridge, 2008.

³¹ SAUNDERS S., MONTEIRO M., and RIZZO F., "The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review," Prog. Mater. Sci., vol. 53, no. 5, pp. 775–837, 2008

esto está relacionado con la energía libre de Gibbs, la cual mientras más negativa sea implica una mayor posibilidad de que ocurra una transformación química. Con base a esta variable se construyen los diagramas de Ellingham/Richarson (Figura 2) y los diagramas de estabilidad de fases, permitiendo predecir los productos de corrosión factibles en un ambiente corrosivo³².

Figura 2. Diagrama termodinámico de Ellingham/Richarson para óxidos



Fuente: LAI G., High Temperature Corrosion and Materials Applications, 1st ed. ASM Internacional, 2007

Conocer los productos teóricos de corrosión y la termodinámica del ambiente a evaluar resulta de mucha utilidad a la hora de validar los resultados experimentales

³² LAI G., Op. Cit.

obtenidos, así como para conocer las reacciones y la composición molar de la mezcla de gases a evaluar. En virtud de lo anterior, los estudios termodinámicos tienden a ir acompañados de trabajos experimentales desarrollados en laboratorio

También se debe tener en cuenta que los productos de corrosión teóricos pueden no formarse, aún en las condiciones de presión y temperaturas favorables. El caso más frecuente en los trabajos con P91 se da con los óxidos de hierro (FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4) espinelas y cromita (Cr_2O_3), los cuales a pesar de ser predichos teóricamente pueden no encontrarse en los ensayos experimentales, principalmente algunas espinelas, el FeO y Cr_2O_3 . Dichas incongruencias se relacionan con la no idealidad del proceso corrosivo, fluctuaciones químicas del ambiente, cambio de los potenciales de corrosión entre las capas y métodos empleados para la caracterización de los productos corrosivos formados^{39 40 41}.

En lo que corresponde a la cinética, la velocidad de corrosión que experimenta un material brinda una idea de cuánto daño ha recibido, así como del comportamiento de las películas de óxido depositadas. Este estudio se realiza mediante la ganancia

³³ SERNA J. Op. Cit.

³⁴ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., "Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes," Rev. Metal., vol. 48, no. 2, pp. 97–106, 2012

³⁵ NEMOJON, D. and TOVAR P., "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," Tesis de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2015

³⁶ LAVERDE D., GÓMEZ T., and CASTRO F., "Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam," Corros. Sci., vol. 46, pp. 613–631, 2004

³⁷ NAGESHA A., VALSAN M., KANNAN R., BHANU K., and MANNAN S., "Influence of temperature on the low cycle fatigue behaviour of a modified 9Cr–1Mo ferritic steel," Int. J. Fatigue, vol. 24, no. 12, pp. 1285–1293, Dec. 2002

³⁸ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., "Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and CVD-FBR coated by Al in contact with Ar + 40% H₂O at 650 °C by TG-mass spectrometry," Surf. Coat. Technol., vol. 201, pp. 6239–6246, 2007

³⁹ SERNA J. Op. Cit.

⁴⁰ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

⁴¹ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

o pérdida de masa que sufre el material como consecuencia de la oxidación o cualquier otra reacción entre el metal y el medio circundante⁴².

El cálculo de la cinética de corrosión se basa en la cantidad de metal que se consume o la cantidad películas de óxido, sulfuros, nitruros o carburos formadas en función del tiempo transcurrido. De esta manera, es factible encontrar tres comportamientos característicos del crecimiento de capas de corrosión: lineal, parabólico y logarítmico⁴³.

En la Tabla 3 se observan las tres posibles ecuaciones que pueden describir la cinética de oxidación, donde k , kp y kl representan las constantes cinéticas, t el tiempo transcurrido y x la ganancia o pérdida de masa por unidad de área.

Tabla 3. Leyes de crecimiento de capas de corrosión

Lineal	Parabólica	Logarítmica
$x = k * t$	$x^2 = kp * t$	$x = kl * \log(at + 1)$

Fuente: LAI G., High Temperature Corrosion and Materials Applications, 1st ed. ASM Internacional, 2007

La ecuación lineal es típica cuando la superficie del metal no se encuentra protegida por una buena capa óxido, por lo que la velocidad de corrosión permanece constante con el tiempo. La ecuación parabólica es propia de capas de óxidos adherentes, donde la difusión de elementos del metal a través de las capas presenta dificultades relacionadas con la ausencia de grandes grietas, vacíos o poros. Finalmente, la ecuación logarítmica se cumple cuando a bajas temperaturas se ha formado sobre la superficie metálica una pequeña capa de óxido menor a los 100 nm⁴⁴. Ver comportamientos típicos en Figura 3.

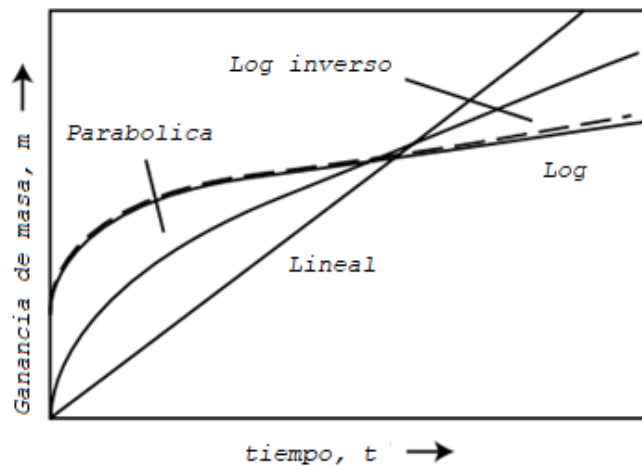
⁴² SHIBLI A. and STARR F.

⁴³ Ibíd

⁴⁴ BOLIVAR F., "Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de AL, Si y de A1 modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros Ferricos-Martensíticos (9-12% Cr)," Memoria para optar al grado de Doctor, Universidad Complutense De Madrid, Madrid, España, 2007

Respecto a los tiempos de experimentación necesarios para predecir el carácter protector de las capas de óxidos formadas sobre el acero P91 en atmósferas con presencia de vapor de agua, se ha encontrado que en la mayoría de estudios se alcanza a las 500 h⁴⁵ 46 47. Sin embargo, hay estudios que reportan estabilidad de crecimiento después de 50 horas⁴⁸ y 800 horas⁴⁹, todo esto dependiendo de la composición de los gases y la temperatura de exposición.

Figura 3. Leyes de crecimiento de películas por corrosión



Fuente: LAI G., High Temperature Corrosion and Materials Applications, 1st ed. ASM Internacional, 2007

Teniendo en cuenta entonces que la termodinámica sugiere los productos teóricos de corrosión y que la cinética proporciona información de cuán protectora es la película depositada, es posible ver la importancia de estos dos análisis en los estudios de corrosión.

⁴⁵ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

⁴⁶ BOLIVAR F., Op. Cit.

⁴⁷ SWAMINATHAN S., MALLIKA C., GOPALA N., THINAHARAN C., JAYAKUMAR T., and MUDALI K., "Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9Cr – 1Mo steel," Corros. Sci., vol. 79, pp. 59–68, 2014

⁴⁸ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

⁴⁹ ZUREK J. et al., "Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650 °C," Corros. Sci., vol. 46, pp. 2301–2317, 2004

1.2 CONCLUSIONES DEL MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE DEL PROCESO DE COMBUSTIÓN ACTUAL DE LA REFINERÍA Y DEL ACERO P91

Después de caracterizar las condiciones actuales bajo las cuales se realiza el proceso de combustión en los hornos de refinería y algunas generalidades del acero P91 se pueden resaltar los siguientes puntos:

- El actual proceso de combustión de una refinería da lugar a la conformación de mezclas combustibles de poder calorífico fluctuante, incrementando el potencial corrosivo sobre las aleaciones de los hornos.
- El acero P91 constituye una importante aleación para su uso en procesos a alta temperatura, sin embargo en varios reportes científicos se ha dado constancia de su falla en un periodo inferior a su vida útil estimada. Estas fallas, relacionadas en gran medida con la química de ambientes de combustión.
- Existe la necesidad investigativa de comprender como se comporta el acero P91 en ambientes no reductores, con composiciones similares a las encontradas durante la combustión de una mezcla modelo de GR.

En los siguientes capítulos del libro se muestran los aportes realizados por varios autores a la comprensión de los diferentes efectos corrosivos que se pueden presentar sobre el acero P91 en condiciones de combustión industriales.

1.3 HIPÓTESIS

Es posible establecer un mecanismo de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas en una atmósfera de combustión de un horno de refinería, a través del estudio separado y en conjunto de los efectos de oxidación,

carburación, sulfuración y nitruración, contemplados según la composición de una mezcla modelo de gases combustibles y sus productos teóricos de ignición.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general. Evaluar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería a altas temperaturas.

1.4.2 Objetivos específicos

- Evaluar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de oxidación con vapor de agua a altas temperaturas.
- Evaluar aisladamente la corrosión continua por nitruración, carburización y sulfuración sobre el acero ASTM A335 P91 en atmósferas de oxidación con vapor de agua a altas temperaturas.
- Evaluar en conjunto la corrosión continua por nitruración, carburación y sulfuración sobre el acero ASTM A335 P91 en atmósferas de oxidación con vapor de agua a altas temperaturas.
- Determinar la cinética de corrosión del acero ASTM A335 P91 para cada una de las atmósferas estudiadas.
- Proponer mecanismos de crecimiento y formación de capas de corrosión sobre el acero ASTM A335 P91 para cada atmósfera de estudio.

1.5 METODOLOGÍA

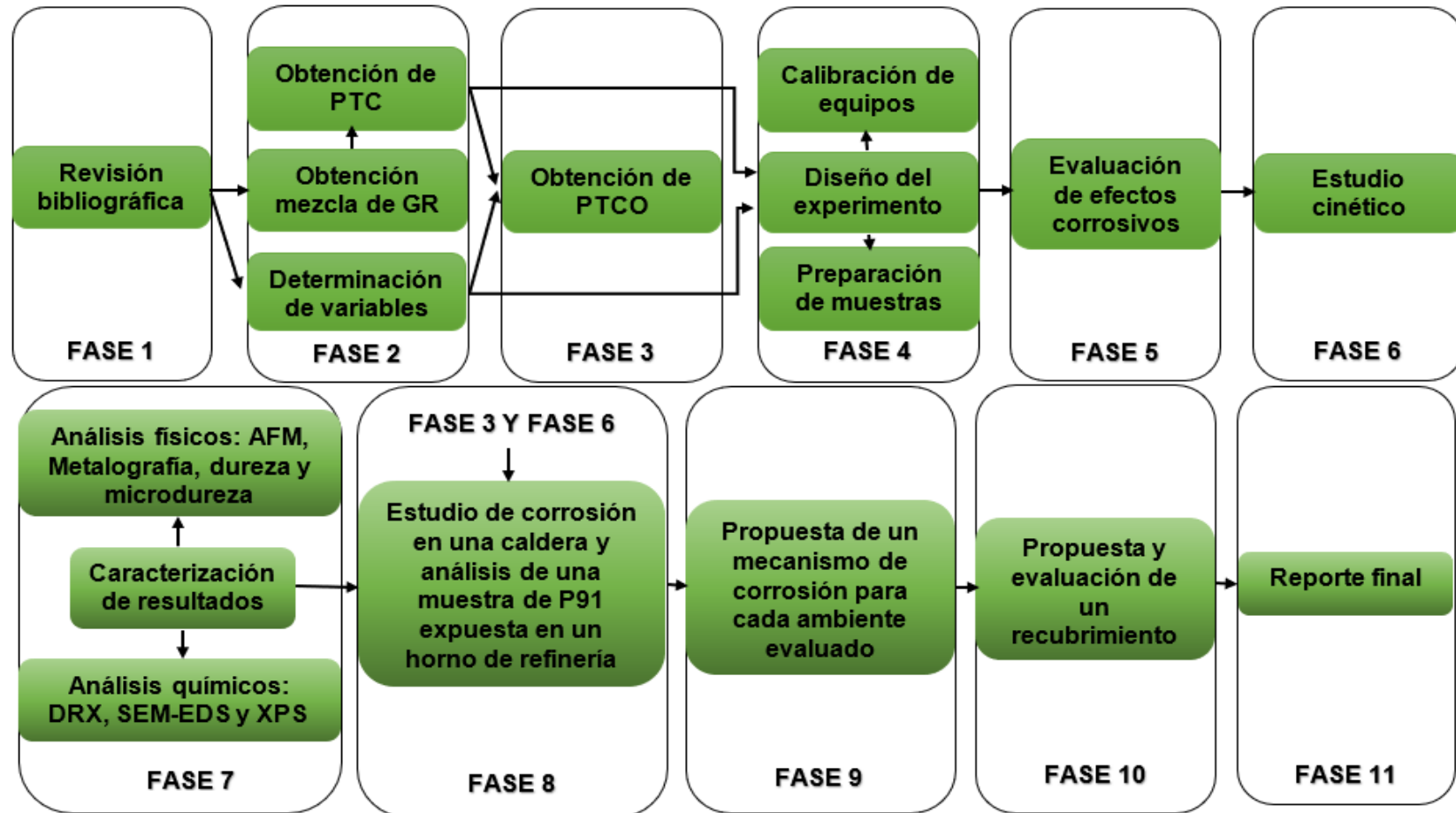
La metodología se dividió en fases y actividades para hacer más entendible el camino tomado para cumplir con los objetivos específicos planteados. En general, la metodología consistió en obtener la composición molar de una mezcla modelo de GR, para luego simular sus productos teóricos de combustión (PTC).

Luego, con la composición de los PTC se obtuvieron las composiciones molares de los distintos ambientes de corrosión a estudiar: oxidación, nitruración, carburización y sulfuración, por separado y en conjunto.

A continuación, se definieron las variables como temperatura, presión, tiempos de exposición, flujos másicos y volumétricos a emplear. En el paso siguiente se realizó la simulación de los productos teóricos de corrosión (PTCO), los análisis químicos y los análisis físicos de las muestras corroídas.

Esta tesis doctoral se desarrolló en tres niveles: con datos de laboratorio, datos de experimentos en planta piloto y datos de campo. Adicional al estudio de los distintos efectos corrosivos simulados en laboratorio, se realizó una investigación *in situ* en un ambiente de combustión de una caldera y se evaluó una muestra de acero extraída de un horno de la refinería de Barrancabermeja. Lo anterior, permitió comparar los resultados obtenidos en el laboratorio y ajustar los mecanismos de corrosión del acero P91 en un ambiente de combustión. Por último, se logró plantear y evaluar un recubrimiento que mejorara la resistencia a la oxidación del acero P91.

Figura 4. Esquema metodológico general



1.5.1 Fase 1: Revisión bibliográfica. Para el desarrollo del presente trabajo, al igual que para cualquier otro producto de investigación, fue necesario hacer una revisión del marco teórico y del estado del arte referente al tema de la corrosión a altas temperaturas. Esta revisión permitió establecer la ruta metodológica seleccionada, así como la discusión de los resultados. Finalmente, como una contribución adicional al objetivo general planteado, se realizó una revisión de la literatura científica que permitió plantear y evaluar un recubrimiento que mejorara la resistencia a la corrosión del acero P91 en un ambiente de combustión.

1.5.2 Fase 2: Selección de las atmósferas de estudio y condiciones experimentales. Gracias a la revisión bibliográfica realizada en la Fase 1 se obtuvo una mezcla modelo de gas de refinería. Lo anterior, se hizo tomando como base un trabajo previo desarrollado por Cala *et al.*⁵⁰, donde se reportaron 4 mezclas de GR a partir de un estudio estadístico de 120 cromatografías de GR procedentes de diferentes procesos de la refinería de Barrancabermeja. La Tabla 4 muestra las mezclas modelos obtenidas en el anterior estudio.

Tabla 4. Composición en porcentaje molar de las mezclas de GR y de GN.

	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	GN
CH ₄	55	70	25	35	97
C ₂ H ₆	10	0	8	3	1
C ₃ H ₈	0	16	25	35	1
C ₄ H ₁₀	4	5	10	12	0
C ₂ H ₄	5	3	10	7	0,5
C ₃ H ₆	2	0	5	8	0,5
H ₂ S	4	1	2	0	0
H ₂	20	5	15	0	0
IW (BTU/FT ³)	1273,7	1437,7	1607,6	1742,4	1271,9

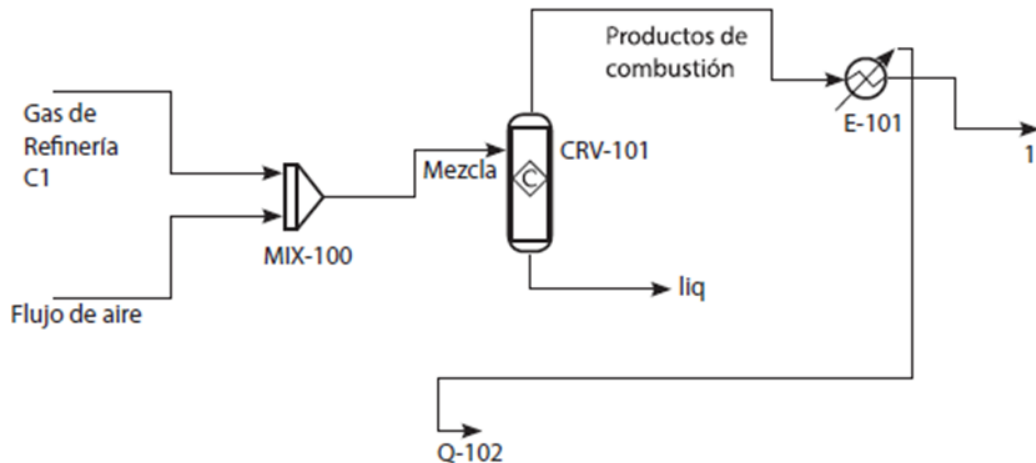
Fuente: CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., "Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión," vol. 12, no. 23, pp. 101–111, 2013

⁵⁰ CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., Op. Cit.

La selección de la mezcla de gases se realizó teniendo en cuenta el Índice de Wobbe (IW), el cual permite determinar la intercambiabilidad de un GR por la fuente de energía de uso típico basada en GN. De acuerdo con lo anterior se seleccionó la mezcla C₁, considerando que la refinería colombiana, actualmente, está haciendo esfuerzos por reutilizar los GR eco-eficientemente como complemento o sustituto al GN. Por lo tanto, al contemplar el aspecto de seguridad del proceso es importante que se cumpla con el parámetro de intercambiabilidad^{51 52 53}. A los anteriores argumentos se le suma el hecho de que la corriente de gases C₁ cuenta con la mayor presencia de H₂S, efecto de interés para el presente trabajo por ser uno de los fenómenos corrosivos más agresivos.

Una vez seleccionada la mezcla modelo de gases se procedió a obtener los PTC, para lo cual se realizó una simulación en el *software Aspen Hysys 8.6*, implementando una metodología similar a la empleada por Cala *et al.*⁵⁴, tal y como se aprecia en la Figura 5.

Figura 5. Diagrama del proceso de combustión simulado



Fuente: CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., “Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión,” vol. 12, no. 23, pp. 101–111, 2013

⁵¹ CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., Op. Cit.

⁵² SAAVEDRA J., MERINO L., and KAFAROV V., p. Cit.

⁵³ KAFAROV V., TOLEDO M., and MERIÑO L., p. Cit.

⁵⁴ CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., Op. Cit.

Para la simulación del proceso de combustión se empleó un reactor de conversión tipo *batch* (CRV-101), a continuación se describe el proceso simulado. En la primera etapa la corriente de gas C₁ y el flujo de aire ingresan a un mezclador (MIX-100) mejorando la homogeneidad de la mezcla antes de que se desarrollen las reacciones de combustión. Una vez desarrollado el proceso de combustión los gases abandonan el reactor a la temperatura adiabática de llama, para seguidamente ser enfriados hasta 320 °C (E-101), que es la temperatura de chimenea de los hornos de la refinería de Barrancabermeja⁵⁵.

Por otro lado, las propiedades de los gases fueron simuladas a partir de la ecuación de estado de *Peng Robinson* y la relación molar utilizada de Aire/ C₁ fue de 10/1, tomando como base los datos de aire en exceso de los hornos de la refinería de Barrancabermeja⁵⁶. Dicho lo anterior, la composición calculada de los PTC se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5. Porcentaje molar de los PTC

Compuesto	Porcentaje molar
CO ₂	9,10
O ₂	1,74
N ₂	72,15
H ₂ O	16,67
H ₂ S	0,34

Obtenidos los PTC se determinaron los ambientes a ser evaluados. Para ello, el principal efecto a estudiar fue el fenómeno de oxidación, ya que de su comportamiento depende la participación de los demás efectos. Teniendo en cuenta lo anterior y que la oxidación sobre el acero P91 es más severa en presencia de vapor de agua⁵⁷, el ambiente de oxidación seleccionado fue de O₂-H₂O.

⁵⁵ *Ibíd.*

⁵⁶ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

⁵⁷ SAUNDERS S., MONTEIRO M., and RIZZO F., Op. Cit.

Para estudiar por separado la participación de los demás fenómenos sobre el efecto de oxidación se agregaron independientemente los compuestos CO₂, H₂S y N₂. Finalmente, se evaluaron los ambientes de combustión sin y con H₂S, producto del proceso de combustión completa del gas natural (CGN) y de los gases de refinería (CGR) respectivamente. La Tabla 6 muestra los ambientes evaluados en el presente trabajo.

Tabla 6. Ambientes de corrosión evaluados sobre el acero P91

	O ₂	H ₂ O	N ₂	CO ₂	H ₂ S
Oxidación	✓	✓			
Nitruración	✓	✓	✓		
Carburización	✓	✓		✓	
Sulfuración	✓	✓			✓
CGN	✓	✓	✓	✓	
CGR	✓	✓	✓	✓	✓

La comparación del ambiente de CGN con el de CGR permite conocer los dos ambientes de combustión que se pueden presentar en la refinería, considerando que la presencia del H₂S es fluctuante en las cromatografías estudiadas por Cala y colaboradores. Finalmente, las composiciones molares de cada una de las mezclas fueron calculadas guardando la proporción molar de los compuestos presentes en los PTC.

Por otra parte, en cuanto a las condiciones experimentales, se realizó una revisión bibliográfica para seleccionar las variables: temperatura, velocidad de flujo y tiempos de exposición. Dicha revisión se presenta en los antecedentes de cada capítulo de este libro.

En cuanto a la presión de experimentación, se seleccionó 1 atm, teniendo en cuenta las condiciones reales del proceso de combustión en la refinera. A continuación, se presentan los valores o rangos seleccionados para las demás variables:

1.5.2.1 Temperatura: El rango de temperaturas en las que se ha evaluado el acero P91 en distintos ambientes corrosivos es variable entre los autores, aunque la temperatura máxima de uso recomendado del acero P91 es de 650 °C^{58 59}. Serna y colaboradores trabajaron en condiciones isotérmicas en un rango de temperaturas entre 550 y 750 °C^{60 61 62}, los demás autores reportados en el estado del arte (que se ve a lo largo de todo el documento) trabajaron principalmente con temperaturas de 550 °C y 650 °C.

Adicional a las temperaturas utilizadas para estudios desarrollados en laboratorio, el acero P91 también ha sido evaluado *in situ*⁶³ en hornos de la refinera colombiana, mostrando un rango de trabajo en su zona de radiación entre 450 y 750 °C. Por lo tanto, se decidió evaluar las temperaturas de 450, 550, 650 y 750 °C, siguiendo la norma para experimentación con corrosión en procesos isotérmicos *JIS Z 2281*⁶⁴. La Figura 6 muestra una termografía de un horno de aromáticos de la refinera de Barrancabermeja.

⁵⁸ ASTM International Op. Cit.

⁵⁹ SERNA J., Op. Cit.

⁶⁰ *Ibíd.*

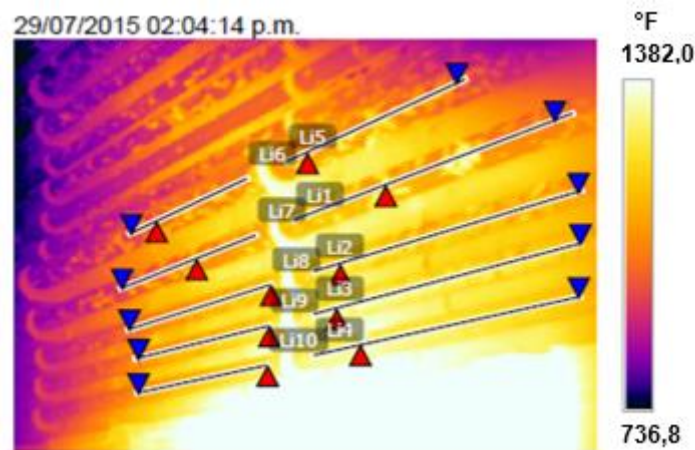
⁶¹ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

⁶² DORADO C., LAVERDE D., and SERNA A., "Modelamiento y Simulación del Fenomeno de Carburación en Aleaciones sometidas a ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas," in II congreso internacional de materiales - VII congreso nacional de corrosion y proteccion, 2003, pp. 1–11

⁶³ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

⁶⁴ JSA, "Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials," Tokio, Norma JIS Z 2281, 1993

Figura 6. Termografía de horno de aromáticos de la refinera de Barrancabermeja



Fuente: NEMOJON, D. and TOVAR P., “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,” Tesis de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2015

1.5.2.2 Velocidad de flujo: Las velocidades de experimentación reportadas sobre el acero P91 en diversos estudios están típicamente entre 0,03 y 22 cm/s^{65 66 67 68 69 70 71}. En este caso, para el flujo de los gases secos de combustión se trabajó con una velocidad de 0,17 cm/s. Para obtener el valor de la velocidad de flujo se supuso un flujo másico de 0,02 kg/h, lo que, junto con las propiedades como densidad y peso molecular de los PTC permitió determinar los flujos volumétricos y másicos a utilizar en cada ambiente (ver Anexo A). La velocidad seleccionada estuvo dentro

⁶⁵ SERNA J., Op. Cit.

⁶⁶ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

⁶⁷ LAVERDE D., GÓMEZ T., and CASTRO F., Op. Cit.

⁶⁸ ROUILLARD F. and FURUKAWA T., “Corrosion of 9-12Cr ferritic – martensitic steels in high-temperature,” Corros. Sci., vol. 105, pp. 120–132, 2016

⁶⁹ MARTINELLI L., DESGRANGES C., ROUILLARD F., GINESTAR K., TABARANT M., and ROUSSEAU K., “Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °C: detailed analysis of the inner oxide layer,” Corros. Sci., vol. 100, pp. 253–266, 2015

⁷⁰ EHLERS J. et al., “Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments,” Corros. Sci., vol. 48, no. 11, pp. 3428–3454, 2006

⁷¹ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., “Study by means of the mass spectrometry of volatile species in the oxidation of Cr, Cr₂O₃, Al, Al₂O₃, Si, SiO₂, Fe and ferritic/martensitic steel samples at 923 K in Ar+(10 to 80%)H₂O vapor atmosphere for new-materials design,” Oxid. Met., vol. 66, no. 5–6, pp. 231–251, 2006

del rango utilizado por otros autores, contemplando tiempos de residencia no tan largos para no contribuir apreciablemente con la variación de la composición de la mezcla de gases, teniendo en cuenta que se utilizó una disposición de hornos en serie para ser eficiente con los recursos disponibles.

1.5.2.3 Tiempos de exposición: En lo relacionado a los tiempos de exposición, se han utilizado desde horas, días, hasta años. La decisión depende factores de disponibilidad de recursos, así como de paradas de planta en ambientes reales⁷². No obstante, los estudios de laboratorio típicamente se manejan en horas, donde se han reportado mínimo 1 hora⁷³ y máximo 5035 horas⁷⁴.

En este punto también se tuvieron en cuenta los tiempos de estabilidad cinética reportados, de los cuales se puede decir que la mayoría de estudios reportan estabilidad cinética a las 500 h de exposición^{75 76 77}. Aunque, algunos estudios reportan estabilidad tras 50 h⁷⁸ y otros tras 800 h de exposición⁷⁹.

Finalmente, se implementaron cinco tiempos de exposición que permitieron determinar el comportamiento cinético de las películas depositadas sobre el acero P91: 1, 20, 50, 100 y 200 h.

1.5.3 Fase 3: Simulación de los productos teóricos de corrosión. Los productos teóricos de corrosión fueron de gran utilidad para tener una guía de los compuestos termodinámicamente predominantes en cada ambiente de corrosión evaluado. En este trabajo se realizaron dos simulaciones que permitieron conocer variables como:

⁷² NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

⁷³ SERNA J., Op. Cit.

⁷⁴ ROUILLARD F. and FURUKAWA T., Op. Cit.

⁷⁵ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

⁷⁶ BOLIVAR F., Op. Cit.

⁷⁷ SWAMINATHAN S., MALLIKA C., GOPALA N., THINAHARAN C., JAYAKUMAR T., and MUDALI K., Op. Cit.

⁷⁸ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

⁷⁹ ZUREK J. et al., Op. Cit.

la presión parcial de oxígeno, de nitrógeno y de azufre, así como la actividad de carbono. Adicionalmente, también fue posible determinar el comportamiento de los gases de combustión en los rangos de temperatura evaluados.

La primera simulación fue de los diagramas de estabilidad de fases, la cual recibe los datos de: presión, temperatura y parte de la composición del acero y del ambiente químico. En este caso, los elementos del acero P91 seleccionados para los diagramas fueron el Fe, Cr y Mo por ser los más representativos de la aleación. Respecto a la composición química del ambiente, se seleccionó el oxígeno, por ser el ambiente sobre el cual se evalúan los demás efectos, y se seleccionaba el otro elemento gaseoso de interés: nitrógeno para nitruración, carbono para carburización y azufre para sulfuración.

La segunda simulación fue del equilibrio termodinámico, para la cual se utilizaron los datos de: temperatura, presión y composición completa tanto del ambiente químico como del acero P91, así como su relación molar. Esta simulación es más completa que la anterior, no obstante cada una aporta algo a la discusión de los resultados; la primera, respecto a las presiones parciales y esta última respecto a las reacciones en estado gaseoso y al grado de precisión entre lo encontrado experimentalmente y lo sugerido por la termodinámica según las condiciones evaluadas.

1.5.4 Fase 4: Diseño del experimento, calibración de equipos y preparación de muestras. Para el diseño experimental se tuvieron en cuenta las variables seleccionadas de temperatura, presión, tiempos de exposición, flujos máscicos y volumétricos. Además, teniendo en cuenta que fueron seis ambientes de estudio, se decidió realizar la experimentación implementando hornos eléctricos tubulares en serie, para hacer un uso eficiente de los reactivos gaseosos.

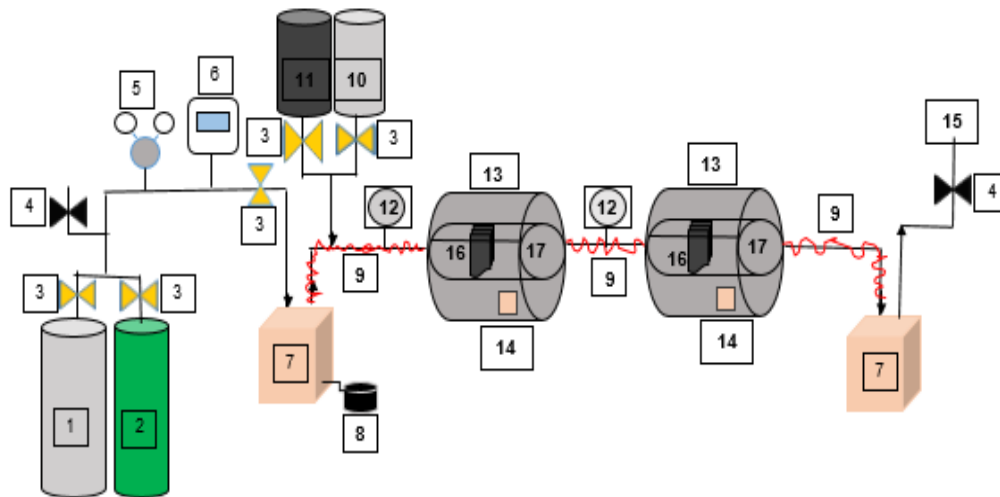
Considerando la cantidad de variables a controlar, se realizaron las calibraciones y pruebas preliminares pertinentes. La calibración inicial se les realizó a los hornos, ya que al estar conectados en serie la transferencia de energía debía ser contemplada (ver Anexo A).

Otra calibración fue la del flujo másico de vapor de agua, para la cual se utilizó una trampa de vapor basada en un recipiente con esferas de sílice confinadas, permitiendo el paso de las mezclas de gases secos de la Tabla 6, pero absorbiendo la humedad arrastrada por los mismos. Las diferentes temperaturas de humidificación utilizadas para mantener el mismo flujo másico de agua en cada una de las mezclas fueron determinadas por ensayo y error (ver Anexo A).

En la Figura 7 se muestra un esquema general del montaje experimental implementado en los estudios de sulfuración⁸⁰ [38]. El diseño permite seleccionar al inicio entre argón y la mezcla de gases a trabajar, dependiendo si se deseaba inertizar el ambiente o empezar reacción. Regularmente, el argón se utilizaba antes y después de las pruebas de corrosión. Luego se encontraba el humidificador y el punto de mezcla con H₂S, este último podía ser o no requerido, dependiendo si el ambiente era o no de sulfuración. Además, para mantener el vapor en el sistema se emplearon varios cordones de calentamiento.

⁸⁰ AGUILAR C. and GOMEZ L., "Estudio de la corrosión continua del Acero ASTM A335 P91 en un Ambiente simulado de refinería de sulfuración a altas temperaturas," Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2018

Figura 7. Esquema experimental, donde: 1) cilindro con argón, 2) cilindro con gases secos, 3) válvula de flujo, 4) válvula de alivio, 5) regulador de presión, 6) medidor de flujo digital, 7) humidificador, 8) control de temperatura del humidificador, 9) cordón de calentamiento, 10) Cilindro con H₂S, 11) cilindro con N₂ 12) manómetro, 13) horno eléctrico tubular horizontal, 14) control de temperatura de los hornos, 15) corriente de salida de gas y vapor, 16) cupones, 17) porta cuponeras



Fuente: AGUILAR C. and GOMEZ L., “Estudio de la corrosión continua del Acero ASTM A335 P91 en un Ambiente simulado de refinería de sulfidación a altas temperaturas,” Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2018

Por su parte, la disposición de los hornos se realizó de forma que se cumpliera que $T_2 > T_1$, para que el gradiente de temperatura fuese favorable a la dirección de flujo. Los cupones fueron dispuestos por duplicado en el centro de los hornos, lugar donde se efectuó la calibración de su temperatura.

En cuanto a la regulación de otras variables, el flujo volumétrico se controló a través de un flujómetro digital y la presión a partir de un regulador de presión y una válvula de alivio. Finalmente, al salir los gases del último horno fueron llevados a otro humidificador, para entrar en contacto con una solución acuosa de hidróxido de

sodio (NaOH) de concentración 1 M, para así neutralizar las mezclas con contenido de H₂S.

Respecto a la preparación de las muestras de P91, se empleó la técnica de corte de hilo para obtener los 250 cupones de P91 utilizados; con dimensiones de 15 mm de alto, 10 mm de largo y 2 mm de ancho. A continuación, la superficie del acero se preparó con papel abrasivo de carburo de silicio, utilizando los siguientes tamaños de grano: 180, 320, 400 y 600, de manera que la superficie tuviera un acabado fino.

Posteriormente a la preparación superficial, los cupones fueron desengrasados y descontaminados mediante baño ultrasónico en acetona durante 10 minutos. Al final, los cupones fueron secados y pesados en una balanza por triplicado. Toda la preparación anterior se realizó teniendo en cuenta la norma ASTM G1-03⁸¹.

Para finalizar con esta etapa previa a la experimentación, a los cupones de P91 se les realizaron los análisis de dureza Rockwell A, microdureza Vickers, metalografía, XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy with X-Ray Microanalysis*) y XRD (*X Ray Diffraction*), con el objetivo de tener estos resultados como punto de referencia para la discusión de los diferentes fenómenos corrosivos evaluados.

1.5.4.1 Diseño experimental: En la Tabla 7 se puede observar un total de 120 experimentos, resultado de la combinación de seis mezclas, cuatro temperaturas y cinco tiempos, correspondientes a un diseño factorial estándar.

⁸¹ ASTM international, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens: G1-03," 2011

A las pruebas anteriores, se le suman los experimentos realizados en condiciones reales en una caldera industrial y el estudio de los recubrimientos depositados sobre el acero P91.

Tabla 7. Número de experimentos

	Temperaturas (°C)	Tiempos (h)	Número de experimentos
Mezcla 1- 6	450	1	120
	550	20	
	650	50	
		100	
	750	200	

1.5.5 Fase 5: Evaluación de efectos corrosivos. Los ambientes corrosivos fueron estudiados en el siguiente orden: primero oxidación (blanco de comparación), seguido de nitruración, carburización, el ambiente de CGN (nitruración y carburización) y finalmente los ambientes de sulfuración y CGR (todos lo efectos).

Los ambientes de CGR y sulfuración se evaluaron al final teniendo en cuenta que el fenómeno de sulfuración es muy agresivo con los materiales de los equipos, por tal razón, con la idea de no contaminar y no comprometer los otros ambientes, se realizaron cuidadosamente los experimentos con estas mezclas.

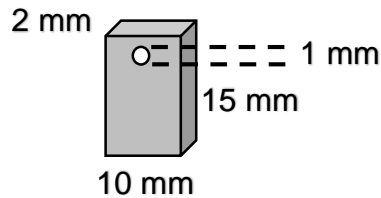
La identificación de cada efecto fue posible durante la caracterización de las distintas muestras corroídas, lo que al ser contrastado con los estudios realizados en ambientes reales permitió ajustar el mecanismo de corrosión propuesto para cada ambiente de combustión (CGN y CGR).

Finalmente, se realizó la evaluación del fenómeno de oxidación nuevamente, esta vez sobre películas de óxido de itrio (Y_2O_3) depositadas sobre el acero P91, con el objetivo de reducir su velocidad de corrosión. La metodología empleada para el

depósito y evaluación de dicho recubrimiento se describe con detalle en el capítulo 10.

1.5.6 Fase 6: Estudio cinético. Como se muestra en la Figura 8, el área expuesta de las muestras al ambiente corrosivo fue de $4,11 \text{ cm}^2$. Para obtener este valor se tuvo en cuenta tanto el área interna que crea el orificio por el cual eran suspendidos los cupones de P91, así como las demás caras de la geometría rectangular seleccionada.

Figura 8. Dimensiones de las muestras de acero P91 implementadas en los experimentos



El área de los cupones fue necesaria para determinar las constantes cinéticas de corrosión por gravimetría discontinua en las diversas atmósferas evaluadas. Para tal propósito, las masas de los cupones fueron registradas por triplicado (para mejorar la precisión) antes y después de cada experimentación.

Otro estudio cinético que se realizó fue con base al seguimiento del grosor de las capas de óxidos. Típicamente, en los experimentos fue posible hacer seguimiento a dos capas de óxidos; una interna y otra externa, debido al comportamiento dúplex de la capa de óxido que se formó en todos los ambientes evaluados. En ese sentido, el análisis de SEM (en la sección transversal de los cupones) fue fundamental para poder ajustar la ley de crecimiento de las capas de óxido formadas.

Finalmente, se realizó una interpretación cualitativa de los resultados obtenidos de la velocidad de corrosión, para ello se hizo seguimiento a través de SEM a la

profundidad de la capa de óxido en el metal, es decir la longitud de material consumido por la corrosión. Lo Anterior permitió conocer la gravedad de la corrosión en cada ambiente según la norma internacional de la NACE RP0775-2005⁸².

1.5.7 Fase 7: Análisis de resultados. Para la caracterización de los resultados obtenidos se realizaron análisis físicos y químicos, como se detallan a continuación. Los cálculos y respectivas desviaciones estándar se organizaron en los anexos de este documento.

1.5.7.1 Análisis químicos: Se entiende en este trabajo como análisis químico, todos aquellos resultados que brindan una idea de la composición química de las capas de óxido formadas en los diferentes ambientes de estudio, cuyas técnicas contempladas fueron: SEM-EDS, XRD y XPS, cada una utilizada con un propósito diferente.

SEM-EDS: El análisis de SEM-EDS permitió determinar la morfología de las capas de óxidos depositadas y una parte de la cinética de corrosión en cada ambiente. Para este estudio se emplearon los cupones que presentaron una mayor ganancia de masa en cada una de las pruebas realizadas. Los cupones se montaron en resina de forma transversal con el objetivo de visualizar las diferentes capas depositadas.

Respecto a la preparación superficial de las muestras en la resina, se procedió de acuerdo con la norma ASTM E35-95⁸³. Inicialmente, se realizó un devastado con papel abrasivo de SiC, desde el número 180 hasta el tamaño de grano de 1200, para luego llevar la superficie a espejo a través de paños de una solución de óxido de alúmina de 0,01 micras de diámetro.

⁸² NACE International, "Standard Recommended Practice: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operation," Houston, RP 0775, 2005

⁸³ ASTM Internacional, "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens: ASTM E-35," 1995

A través de SEM-EDS se realizaron mediciones de los grosores de las capas de óxidos depositadas, así como de su composición elemental. Adicionalmente, se realizaron mediciones puntuales en las capas de óxido, así como perfiles elementales a través de cada capa depositada. Otra parte de los cupones fueron analizados sin realizar montaje en baquelita, por ejemplo, en el caso de *mapping* o EDS en la superficie de las capas.

XRD: A través, de este análisis se pudieron determinar las fases cristalinas presentes en cada ambiente evaluado, principalmente después de 200 h de corrosión.

Se realizaron análisis rasantes y convencionales de DRX; el análisis convencional permitió la determinación de compuestos ubicados a mayor profundidad en la capa de óxido, mientras que el análisis rasante fue empleado para determinar fases más cercanas a la superficie. Para el análisis convencional el rango de registro utilizado estuvo entre 3,5 y 70 °2Theta, mientras que para el análisis rasante se implementaron ángulos de incidencia entre 1 y 0,1 °Theta para un rango del detector entre 10 a 70 °2Theta.

Los análisis de los patrones medidos se realizaron en el software *X'Pert HighScore Plus* (XHP), donde gracias a la base de datos PDF-2 (2014) del *International Centre of Diffraction Data* (ICDD) se pudieron identificar las fases cristalinas correspondientes.

XPS: Para estas mediciones se utilizó una fuente de rayos X monocromática Al $k\alpha$ operada a 100 W con un *Energy Pass* de 60 eV y un *step* de 0,05. Las regiones estudiadas fueron: C 1s, O 1s, Fe 2p, Cr 2p, Mo 3d, Mn 2p, S 2p y Y 3d. Las regiones fueron ajustadas con base al pico de carbono adventicio C 1s en 284,8 eV. Para la deconvolución de picos e identificación de los estados de oxidación presentes en cada región, así como para obtener la información cuantitativa, se empleó el

software *CasaXPS*. Con la limitante de que los parámetros de sensibilidad para los análisis cuantitativos no estaban ajustados, sino que se tomaron los valores por defecto asignados por el software.

Este análisis superficial fue de gran importancia para la caracterización de los cupones expuestos a todos los ambientes. Por otra parte, las mediciones se realizaron principalmente a las muestras corroídas durante 200 h en cada atmósfera evaluada.

1.5.7.2 Análisis físicos: Entiéndase por análisis físicos en este trabajo a aquellos que brindaron información sobre los cambios en las propiedades mecánicas y estructurales tanto del acero como de la capa de óxido. Los análisis que corresponden a esta clasificación son: *Atomic Force Microscope* (AFM), metalografía, dureza y microdureza.

AFM: A Través de este análisis fue posible conocer la topografía de capa externa de óxido depositada sobre el acero P91. No obstante, solo fue factible realizar este análisis a capas cuyo comportamiento fuera uniforme en la superficie. Lo anterior, debido a que la medición en si misma requiere superficies lo menos rugosas posibles y poco propensas al desprendimiento.

Metalografía: Para realizar este análisis fue necesario preparar la superficie de los cupones después de diversos tiempos de corrosión en cada atmósfera evaluada. El objetivo en este caso fue hacer seguimiento a la microestructura del acero, evidenciando los efectos inducidos por las distintas atmósferas y temperaturas de estudio.

Para la preparación de las superficies de los cupones se emplearon las normas ASTM E-407⁸⁴ y ASTM E35-95⁸⁵, para el ataque químico con *Vilella* (100 ml etanol, 1 g de ácido pícrico y 5 ml de ácido clorhídrico) y la preparación superficial del acero hasta acabado espejo respectivamente. El ataque con el reactivo se realizó durante 15 segundos posterior al acabado de la superficie, permitiendo revelar la microestructura del acero.

Se tomaron diversas imágenes de cada muestra en diferentes aumentos. A través del método de comparación visual establecido en la norma ASTM E-112⁸⁶ se determinó el tamaño de los granos en las metalografías tomadas a 100 aumentos.

Dureza: Esta prueba fue realizada por triplicado con un durómetro Rockwell-A (HRA), aplicando una carga tolerada por el material de 60 kgf. El objetivo de esta prueba fue determinar si para los tiempos, temperaturas y ambientes evaluados había cambios apreciables en esta propiedad mecánica del material.

Estos análisis fueron realizados a diversas muestras en cada atmósfera y para ello se hizo una preparación de la superficie de los cupones de acuerdo con la norma ASTM E35-95⁸⁷ hasta alcanzar un acabado tipo espejo.

Microdureza: Para esta última prueba se utilizó un durómetro Vickers (HV), aplicando una carga de 50 gf. La microdureza es un análisis que se complementa con los resultados metalográficos, ya que a través de las micrografías se seleccionan los puntos donde se desea realizar la examinación de un comportamiento particular de la aleación. En este sentido, es posible hacer

⁸⁴ ASTM International, "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys: ASTM E407 - 99," 1999

⁸⁵ ASTM E- 35," 1995 Op. Cit.

⁸⁶ ASTM Internacional, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size: E112 - 10," 2004

⁸⁷ ASTM E- 35," 1995 Op. Cit.

seguimiento a la precipitación y/o movimiento de carburos, nitruros y carbonitruros en el acero.

Al igual que con el análisis de dureza, para esta prueba se seleccionaron muestras de cada atmósfera y se realizó una preparación de la superficie de los cupones de acuerdo con la norma ASTM E35-95⁸⁸ hasta alcanzar un acabado tipo espejo. Adicionalmente, fue necesario atacar con reactivo de *Vilella* durante 15 segundos la superficie del material previo a la medición.

1.5.8 Fase 8: Estudio de la corrosión en una caldera y análisis de una muestra de acero P91 extraída de un horno de refinería. Con la finalidad de contrastar los resultados obtenidos en laboratorio se realizó un estudio de corrosión en una caldera y la caracterización de una muestra de acero P91 extraída de un horno de la refinería de Barrancabermeja.

Para los experimentos en la caldera se realizó el diseño de un dispositivo para sostener los cupones de P91 en su zona de combustión. Adicionalmente, la única variable de estudio fueron los tiempos de exposición. La limitante de estos experimentos estuvo en que no se pudo evaluar más de una temperatura y que la corrosión fue cíclica y no isotérmica.

A la muestra extraída de condiciones de uso industrial se le realizaron todas las caracterizaciones mostradas en la fase metodológica anterior, con el objetivo de poder rectificar las hipótesis establecidas en el laboratorio alrededor del mecanismo de corrosión de la aleación.

1.5.9 Fase 9: Propuesta de un mecanismo de corrosión para cada ambiente evaluado. Con la información recopilada en la realización de cada una de las fases

⁸⁸ *Ibíd.*

anteriores fue posible proponer mecanismos de corrosión en los diversos ambientes de estudio. Dichos mecanismos de corrosión son válidos para las primeras 200 h de exposición del acero ferrítico P91 en un ambiente de combustión de la refinera colombiana.

1.5.10 Fase 10: Propuesta y evaluación de un recubrimiento. Teniendo en cuenta que la aleación P91 es tipo ferrítica, ya que posee alrededor de un 90 % de Fe en su composición, su comportamiento en ambientes de corrosión no es tan bueno como el de la familia de los aceros inoxidable. No obstante, los aceros ferríticos son más económicos, por lo que mejorar sus propiedades anticorrosivas representa una alternativa para cubrir la carencia de una mayor cantidad de elementos aleantes.

En este trabajo se evaluó el comportamiento de un recubrimiento perteneciente a la familia de los elementos altamente reactivos a la oxidación, como lo es el caso del itrio (Y). Para el crecimiento de películas de Y_2O_3 se implementó la técnica de *Pulsed Laser Deposition* (PLD), a partir de la cual se obtuvieron recubrimientos de diferentes grosores. Finalmente, estas películas fueron estudiadas en el ambiente de oxidación para evaluar su comportamiento.

1.5.11 Fase 11: Reportes y publicaciones de la investigación. En la ejecución de este proyecto se desarrollaron 8 tesis de pregrado, 6 en la escuela de ingeniería química y 2 en la escuela de ingeniería metalúrgica. En adición, también hubo participación de un estudiante de maestría en ingeniería química. Por otra parte, fue posible realizar la publicación de 6 artículos en revistas indexadas por COLCIENCIAS.

Este libro está conformado por 12 capítulos. El segundo capítulo comprende los análisis previos del acero recibido. Del tercero al octavo capítulo se estudian por separado y en conjunto los distintos fenómenos corrosivos que tienen lugar en un

ambiente de combustión. En el capítulo nueve se presentan los resultados de un estudio corrosivo en el ambiente de combustión de una caldera. El capítulo 10 representa un trabajo adicional, cuyo objetivo fue mejorar el comportamiento de las capas de óxidos formadas sobre el acero P91 en los ambientes estudiados. Finalmente, en los dos últimos capítulos se decantan las conclusiones y recomendaciones generales, así como la novedad científica y los productos de investigación.

2. CARACTERIZACIÓN INICIAL DEL ACERO P91

2.1 COMPOSICIÓN DEL ACERO P91 EMPLEADO EN LOS EXPERIMENTOS

El acero con el que se realizaron los experimentos fue suministrado por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), con la siguiente composición que se observa en la Tabla 8 (obtenida por la técnica de espectroscopia de emisión atómica).

Tabla 8. Composición en peso del acero P91, balance % Fe

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cr
% Peso	0,106	0,316	0,013	0,003	0,768	8,439
Elemento	V	N	Ni	Al	Nb	Mo
% Peso	0,024	0,015	0,271	0,006	0,008	0,989

Fuente: ICP

2.2 ANÁLISIS QUÍMICOS PREVIOS

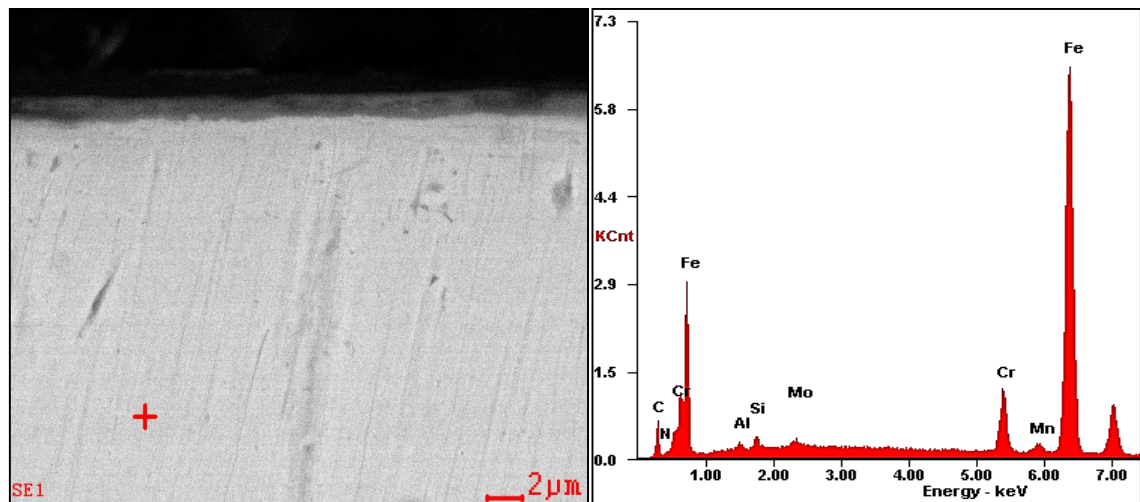
Para conocer la química inicial del acero y los óxidos que se pueden depositar a temperatura ambiente sobre la aleación, se realizaron los análisis de SEM-EDS, XRD y XPS. A continuación, se muestran los resultados obtenidos.

2.2.1 Composición elemental obtenida por SEM-EDS. Para realizar este análisis se preparó la superficie del acero P91 hasta llegar a paños, como se explica en la fase 7, con el fin de evitar la presencia de impurezas superficiales durante la medición.

Como se puede apreciar en la Figura 9, los resultados de EDS muestran la presencia mayoritaria de Fe y Cr en la superficie del acero. También, se identificaron

el Mo y Mn, este último mostrando una tendencia hacia la difusión superficial a pesar de estar en pequeñas cantidades en el acero. Finalmente, se encontraron los elementos Al, Si y C, los cuales, además de ser parte de la solución sólida del acero también pudieran proceder del proceso de preparación de las muestras; a causa de la solución de Al y del papel abrasivo de carburo de silicio.

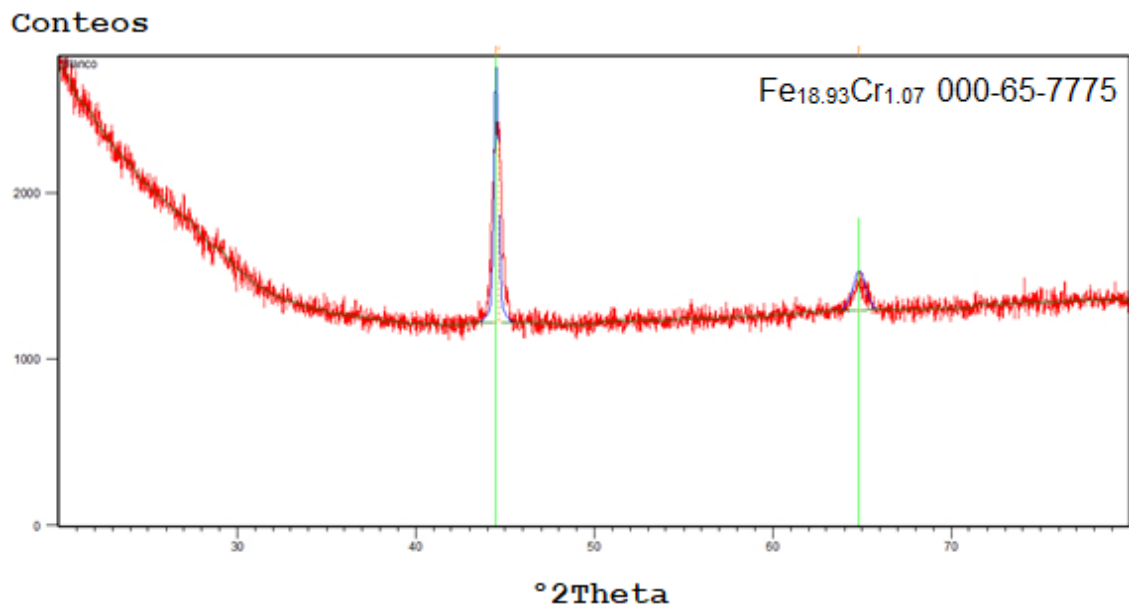
Figura 9. SEM-EDS de la superficie del acero P91 recibido previo a estudios de corrosión a alta temperatura



2.2.2 Fases del acero P91 recibido. Con el propósito de determinar la existencia de compuestos cristalinos depositados a temperatura ambiente, se implementó un análisis rasante de XRD. La medición se realizó entre los rangos 20 y 70 ° 2Theta, con un ángulo de incidencia de 0,1 °Theta.

Gracias al uso del software XHP fue posible hacer *match* con la siguiente ficha 000-65-7775 de la base de datos de la ICDD, tal y como se puede observar en la Figura 10. Esta ficha corresponde a la composición de un acero Fe-Cr, con la relación $\text{Fe}_{18.93}\text{Cr}_{1.07}$. Estos resultados implican que la capa de óxido que se forma en condiciones ambientales sobre el acero P91 es de crecimiento nanométrico, o que los óxidos formados son amorfos.

Figura 10. Análisis de XRD de la superficie del acero P91 antes de los estudios de corrosión a alta temperatura



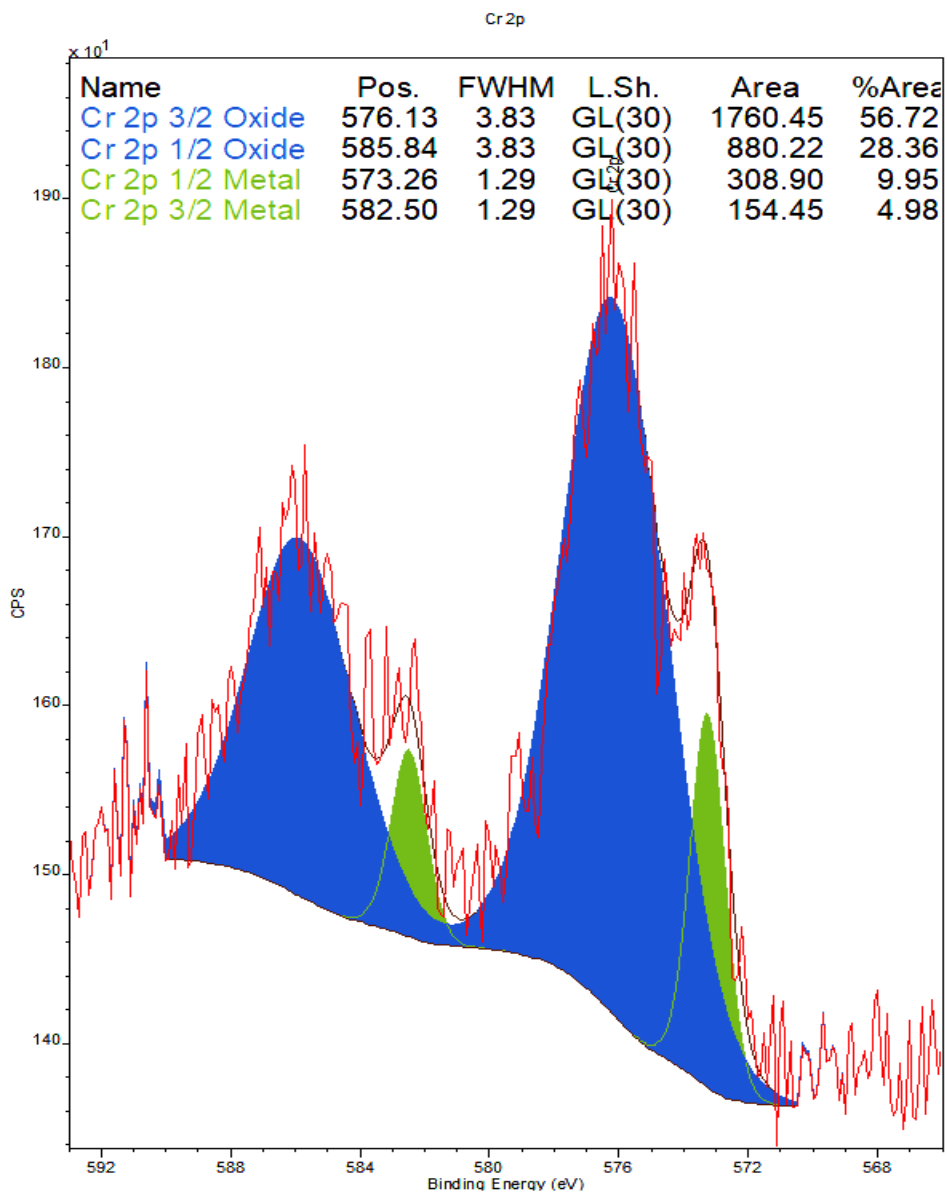
2.2.3 Capa nanométrica de óxido del acero recibido. Ante los resultados obtenidos por el análisis de XRD, se realizó una última revisión de la química de la superficie del acero por XPS, teniendo en cuenta que la capa de óxido crecida a temperatura ambiente podía ser de unos pocos nanómetros.

Para esta medición se utilizó una fuente de rayos X monocromática Al $k\alpha$ operada a 100 W, para un *step* de 0,1, un *Energy Pass* de 15 eV y un *fwhm* instrumental estimado de 0,75 eV. Adicionalmente, la superficie se preparó con papel abrasivo de SiC hasta el tamaño de grano número 600, para luego ser sumergida en baño ultrasónico de acetona durante 10 minutos, retirando así las impurezas presentes.

Tal y como se muestra en la Figura 11, fue posible determinar la presencia de óxido de cromo (III) y Cr metálico en la superficie nativa del acero P91. Las posiciones energéticas en las que se ubicaron los picos fueron: Cr 2p-3/2 ~576,13 eV y Cr 2p-3/2 ~573,26 eV para el óxido y el metal respectivamente, de acuerdo con en el

*Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*⁸⁹. Finalmente, la lectura de los anteriores datos mostró una mayor presencia de Cr en estado oxidado que en estado metálico.

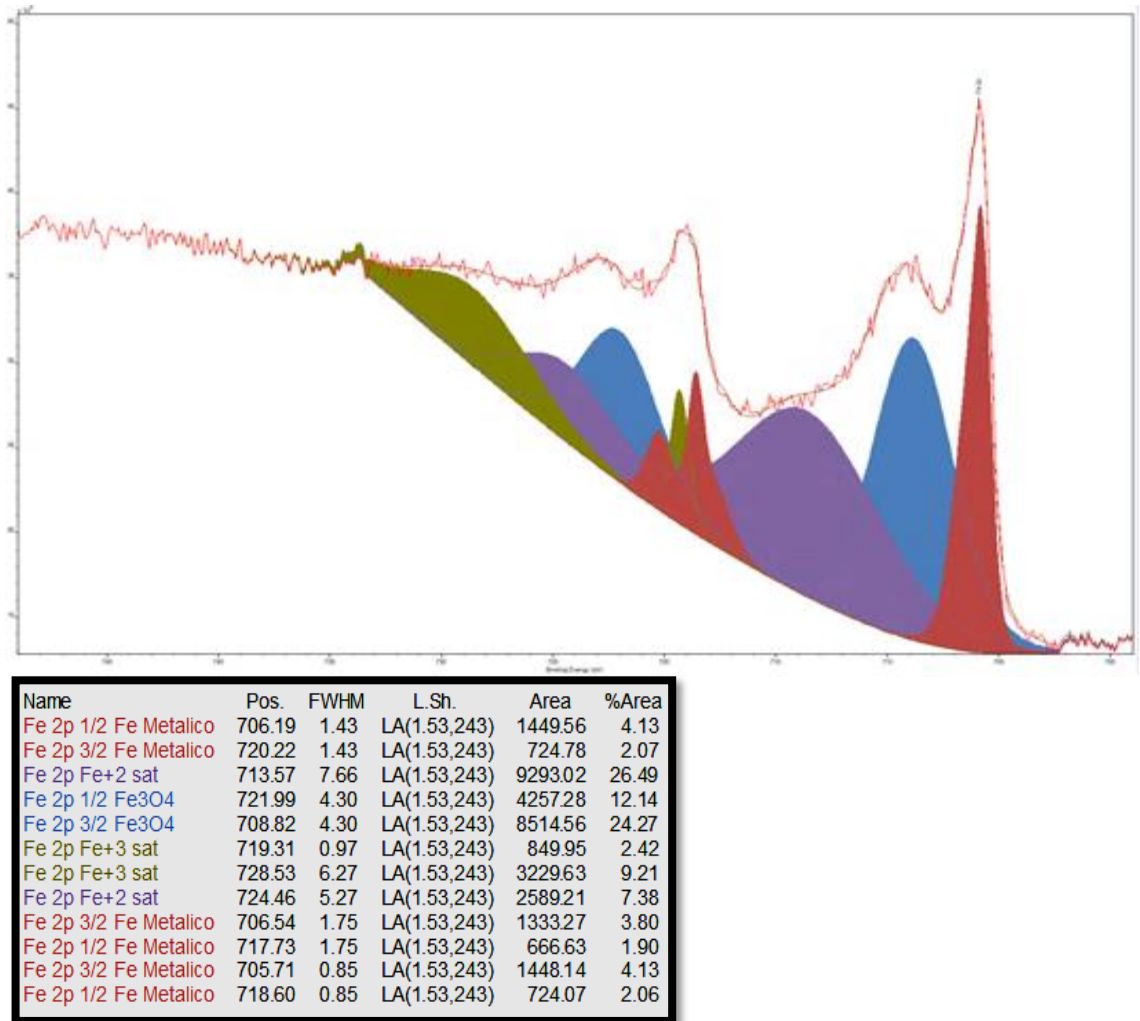
Figura 11. Deconvolución de la región Cr 2p para la superficie del acero P91 previa a estudio de corrosión



⁸⁹ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, United States of America: Perkin- Elmer Corporation, 1992

La otra región analizada fue la de Fe 2p (ver Figura 12), esta región tiene una deconvolución más compleja que la del Cr 2p. Los picos obtenidos fueron de comportamiento asimétrico⁹⁰, cuya energía de mayor intensidad se identificó como Fe metálico.

Figura 12. Deconvolución de la región Fe 2p para la superficie del acero P91 previa a estudio de corrosión



⁹⁰ Ibíd.

El Fe metálico se ubicó en la posición Fe 2p-3/2 ~706 eV de acuerdo a lo sugerido por el manual de XPS⁹¹. Este pico fue arreglado por multipletes, que es una estrategia que se emplea con frecuencia en la región Fe 2p, dada su compleja deconvolución⁹². Como se aprecia en la Figura 12, se emplearon tres pares de picos (en color rojo) para resolver aceptablemente esta parte de la región del Fe 2p.

Respecto a la determinación de la especie encontrada a ~2,8 eV de la energía del Fe metálico, específicamente en la posición Fe 2p-3/2 ~708,8 eV, se concluyó la participación, de al menos, un óxido de hierro⁹³. No obstante, la identificación exacta de los estados de oxidación presentes no es tarea fácil.

Según el manual de XPS⁹⁴, así como diversos trabajos reportados alrededor de la región Fe 2p^{95 96 97 98 99 100}, en la posición energética ~708,8 eV no es posible encontrar la hematita (Fe₂O₃) ni la wustita (FeO) en estados puros, los cuales regularmente se ubican en posiciones superiores a ~709 eV según la base de datos de XPS NITS¹⁰¹.

⁹¹ *Ibíd.*

⁹² BRAVO M., HUERTA J., CABRERA D., and HERRERA A., "Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum," *Surf. Interface Anal.*, vol. 49, no. 4, pp. 253–260, 2016

⁹³ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., *Op. Cit.*

⁹⁴ *Ibíd.*

⁹⁵ *Ibíd.*

⁹⁶ BRAVO M., HUERTA J., CABRERA D., and HERRERA A., *Op. Cit.*

⁹⁷ YANG X., SUN H., ZHANG L., ZHAO L., LIAN J., and JIANG Q., "High Efficient Photo-Fenton Catalyst of α -Fe₂O₃/MoS₂ Hierarchical Nanoheterostructures: Reutilization for Supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. August, pp. 1–12, 2016

⁹⁸ GOTA S., GUIOT E., HENRIOT M., and GAUTIER M., "Atomic-oxygen-assisted MBE growth of α -Fe₂O₃ on α -Al₂O₃(0001): Metastable FeO(111) -like phase at subnanometer thicknesses," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 20, pp. 14387–14395, 1999

⁹⁹ MOUSSY J. B., "From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 14, 2013v. B, vol. 60, no. 20, pp. 14387–14395, 1999

¹⁰⁰ MARTÍN L. et al., "Unconventional properties of nanometric FeO(111) films on Ru(0001): Stoichiometry and surface structure," *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 9, pp. 1850–1859, 2016

¹⁰¹ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., "X-ray Photoelectron Spectroscopy Database," NIST, 2012. [Online]. Available: https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx. [Accessed: 04-Oct-2018].

Otro indicativo de los óxidos presentes en la región Fe 2p lo dan los *shake up* (satélites) identificados. Por ejemplo, es ampliamente reportado que la hematita posee satélites característicos en las posiciones ~ 719 eV y ~ 733 eV^{102 103 104 105}. Por su parte, la wustita posee sus *shake up* característicos en las posiciones ~ 715 eV y ~ 730 eV^{106 107 108 109}. Sin embargo, el satélite principal de la hematita se encuentra solapado por la posición Fe 2p 1/2 del Fe metálico, y el de la wustita no se resuelve con claridad en el espectro del Fe 2p.

Ante los anteriores argumentos se llegó a la conclusión que la especie química presente en la posición Fe 2p-3/2 $\sim 708,8$ eV es la magnetita (Fe₃O₄). La magnetita está conformada por los estados de oxidación Fe⁺² y Fe⁺³, los cuales muestran su presencia en la deconvolución, ya que cada uno posee sus satélites característicos, tal y como se muestra en la Figura 12. En este caso, los satélites estuvieron desplazados, lo que se explica por la relación en la que los cationes Fe⁺² y Fe⁺³ se determinaron en la magnetita¹¹⁰.

Finalmente, se puede decir también que hay más presencia del estado de oxidación Fe⁺² que del Fe⁺³, ya que los satélites típicos del Fe⁺² son más notables. La posición de estos estados se ubica en conjunto, en la energía Fe 2p $\sim 708,82$ eV con un *fwhm* de 4,3 eV, sugerido para la identificación de la magnetita^{111 112}. Por lo tanto, la capa

¹⁰² YANG X., SUN H., ZHANG L., ZHAO L., LIAN J., and JIANG Q., Op. Cit.

¹⁰³ GOTA S., GUIOT E., HENRIOT M., and GAUTIER M., Op. Cit.

¹⁰⁴ MOUSSY J. B., Op. Cit.

¹⁰⁵ MARTÍN L. et al., Op. Cit.

¹⁰⁶ ASTM E112 - 10," 2004. Op. Cit.

¹⁰⁷ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

¹⁰⁸ YANG X., SUN H., ZHANG L., ZHAO L., LIAN J., and JIANG Q., Op. Cit.

¹⁰⁹ GOTA S., GUIOT E., HENRIOT M., and GAUTIER M., Op. Cit.

¹¹⁰ KONG H., SONG J., and JANG J., "One-step fabrication of magnetic gamma-Fe₂O₃/polyrhodanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties.," R. Soc. Chem., vol. 46, pp. 1–12, 2010

¹¹¹ YANG X., SUN H., ZHANG L., ZHAO L., LIAN J., and JIANG Q., Op. Cit.

¹¹² BEJI Z., SUN M., SMIRI L., HERBST F., MANGENEY C., and AMMAR S., "Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn-Zn ferrite nanocrystals: Structural /microstructural characterization and catalytic application," RSC Adv., vol. 5, pp. 1–40, 2015

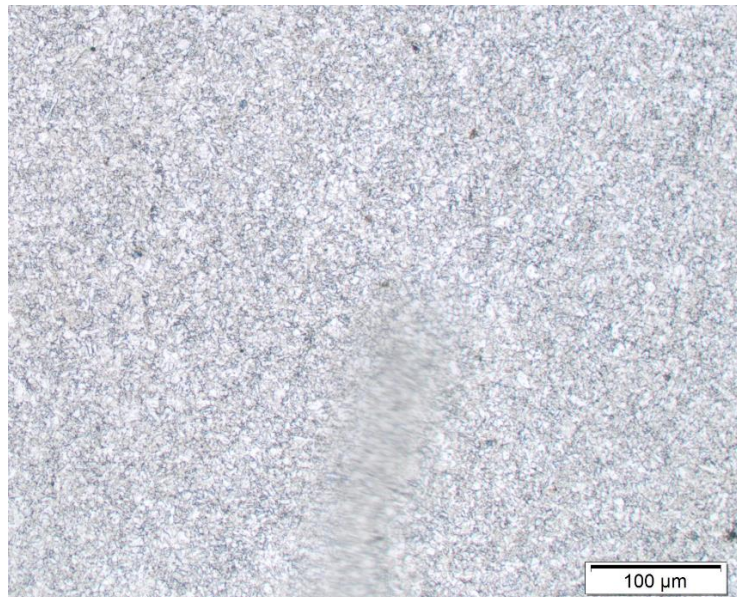
estudiada puede corresponder a una espinela Fe, Cr; producto de la participación del óxido de cromo (III) y la hematita.

2.3 ANÁLISIS FÍSICOS PREVIOS

Los análisis físicos previos realizados sobre la superficie nativa del acero P91 fueron: metalografía, dureza y microdureza.

2.3.1 Metalografía. Después del tratamiento de normalizado y revenido del acero se encontró la microestructura que se muestra en la Figura 13. Recordando para su interpretación que el acero P91 posee 9 % en Cr y solo un 0,1 % de su porcentaje de peso en C.

Figura 13. Micrografía del acero P91 recibido (100 X)



Usando el método de comparación sugerido por la norma ASTM E112¹¹³ para aceros inoxidable (considerando el alto porcentaje de Cr de la aleación), el tamaño de grano (G) que se puede apreciar en la Figura 13 es de 8, el más pequeño, lo que implica una buena estabilidad de los granos y por lo tanto de la microestructura de la aleación.

Por otra parte, teniendo en cuenta el diagrama Fe-Cr-C y el de transformación isotérmica que se muestran en la Figura 14, se logró confirmar que la matriz del acero P91 está compuesta por ferrita más carburos, como se discute a continuación.

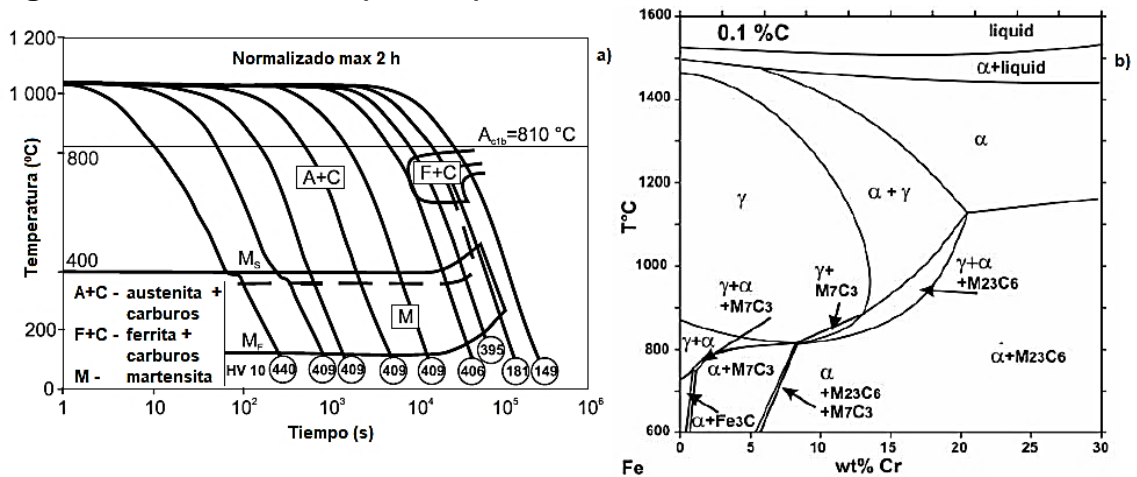
Tomando como punto de partida el tratamiento térmico inicial recibido por el acero; el normalizado de la aleación puede realizarse sosteniendo su temperatura hasta por 2 h, para luego permitir su enfriamiento a una tasa de 130 °C/h en aire, explicando así la formación de la fase ferrita en la micrografías¹¹⁴. En otras palabras, estas condiciones, además de la metalografías mostradas en la Figuras 13 y 15, soportan la obtención de una matriz ferrítica rica en carburos.

Los carburos formados en este caso se fundamentan en el diagrama de estabilidad de fases propio del acero P91 (Figura 14b), el cual indica la formación de carburos tipo $M_{23}C_6$, cuyo carburo más estable responde a la presencia de Cr, sin descartar los carburos de Fe, Mn, Mo, Nb y V.

¹¹³ ASTM E112 - 10," 2004. Op. Cit.

¹¹⁴ GELPI A., "Evaluation of the Modified 9Cr-1Mo Steel Forging by French Laboratories," in Steel Forgings, ASTM STP 903, E. Nisbeltr and A. Melilli, Eds. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1986, pp. 328–345

Figura 14. a) Diagrama de transformación isotérmica del acero P91 y b) diagrama de fases Fe-Cr (0,1 %C)



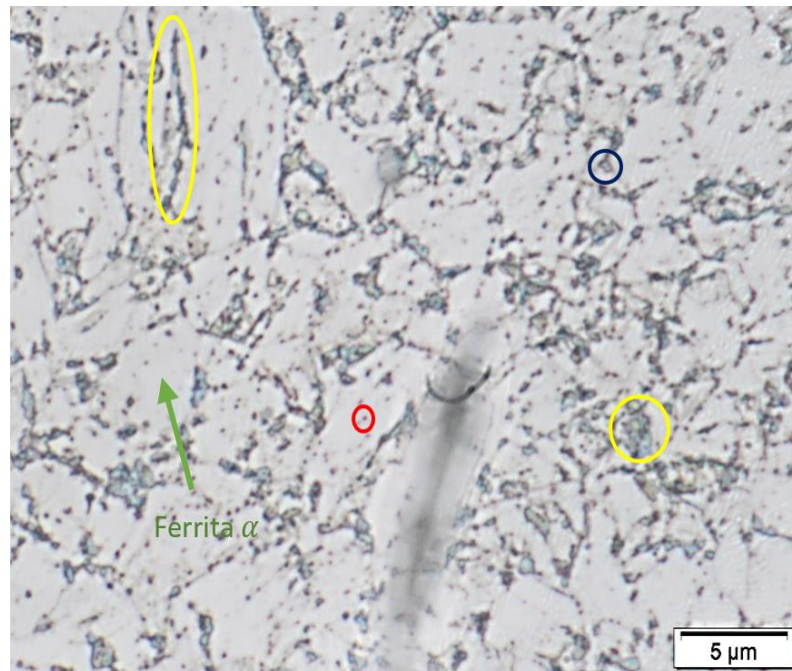
Fuente: a) DUNDER M., SAMARDZIC I., and VUHERER T., “Weldability investigation steel P91 by weld thermal cycle simulation,” *Metalurgija*, vol. 54, no. 3, pp. 539–542, 2015 y b) DURAND-CHARRE M., “The basic phase diagrams,” in *The Microstructure of Steels and Cast Irons*, Springer, Ed. pp. 51–73

Los carburos segregados en la microestructura no fueron caracterizados, para lo cual se requiere un análisis de TEM-XRD, no obstante, comúnmente se reportan carburos primarios del tipo $M_{23}C_6$. Por su parte, también se han reportado carbonitruros del tipo Nb, V (C, N), de fórmula molecular MX y M_2X ; con M como Nb, V y X como C, N¹¹⁵.

En la Figura 15 se observa con mayor claridad la estructura ferrítica del acero P91, en la cual los granos de ferrita se identifican por las zonas claras. La ferrita es una fase que admite solo un 0,02 % de C, por lo que los carburos generalmente se precipitan en los límites de grano (como muestran las formas geométricas en amarillo), donde se da su coalescencia. Estos precipitados pueden aglomerarse dado lugar a carburos globulares, como se señala en la Figura 15 por la zona encerrada en azul.

¹¹⁵ ZAVALA N. E., DE CICCIO H., and DANÓN C., “Influencia del tiempo de revenido a 780 o C sobre la resistencia al creep del acero ASTM A335 P91,” *Materia*, vol. 23, no. 2, pp. 1–8, 2018

Figura 15. Microestructura del acero P91 como se recibió (1500 X)



Por otro lado, los carbonitruros pueden precipitarse tanto en los límites de los granos de ferrita como en forma intragranular. En la Figura 15 se señalan por la zona encerrada en rojo; la cual se encuentra en la parte interna de un grano. También, se ha demostrado que estos precipitados tienden a ser más finos (5-20 nm) que los de los carburos (100-300 nm en bordes de grano y 50-70 nm en los intergranos) ¹¹⁶.

Finalmente, aunque algunos autores han sugerido la presencia de martensita en la microestructura de este acero, en este caso no fue identificada. Lo anterior, se relaciona con los procesos de enfriamientos que tuvo el acero después de su normalizado, ya que al ser lento se evitó la formación de las agujas típicas que representan a la martensita o bainita¹¹⁷.

¹¹⁶ ABE F., "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–15, 2008

¹¹⁷ FURNESS J., "Steels -- An Introduction to Heat Treatment," Azo Materials, 2001. [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=313>. [Accessed: 06-Mar-2019]

2.3.2 Microdureza y dureza inicial del acero. Tal y como se explicó en la fase 7, se obtuvieron los resultados para la dureza y microdureza inicial del acero P91. Los valores obtenidos estuvieron de acuerdo con las magnitudes reportadas por la hoja de fabricación del acero P91 (ver en Tabla 9) ¹¹⁸, para una desviación estándar en la dureza de 0,5 y de 5,8 para la microdureza (teniendo en cuenta las tres mediciones realizadas).

Tabla 9. Propiedades mecánicas de dureza y microdureza inicial del acero

	Temperatura ambiente
HRA	47,0
HV	229,4

¹¹⁸ ASTM: A335/A335M – 15a,” 2003 Op. Cit.

3. OXIDACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA

3.1 ANTECEDENTES

La oxidación a alta temperatura es la reacción de corrosión más importante que sufren los materiales en la industria. Metales o aleaciones se oxidan de manera importante cuando se calientan a temperaturas elevadas en el aire o cualquier ambiente rico en oxígeno. Muchos de los componentes metálicos, tales como: piezas en hornos de tratamiento térmico, serpentines de hornos, bobinas de plantas químicas y petroquímicas, tubos de calderas, cámaras de combustión y conductos de transporte de turbinas de gas están expuestos a este efecto corrosivo¹¹⁹.

En procesos de combustión con exceso de aire, 10% en muchos casos, es posible la formación de una atmósfera gaseosa compuesta de CO₂, O₂, N₂, H₂O y H₂S, con poca o nula presencia de esta última especie¹²⁰. En tales condiciones, la formación de capas de óxidos es muy común. El acero P91 puede dar lugar a una capa de óxido de cromo Cr₂O₃ (cuando la oxidación es en aire), que cuando es compacta y adherente constituye la principal defensa contra los otros tipos de corrosión¹²¹.

La capa de óxido de cromo (III) ha reportado buenos comportamientos en ambientes libre de vapor de agua¹²² y en el rango de temperaturas comprendido entre 540 y 1090 °C¹²³. Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el ambiente acelera la

¹¹⁹ LAI G., Op. Cit.

¹²⁰ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

¹²¹ EFFERTZ P., SCHULLER H., and WIUME D., "High Temperature Corrosion," *Prakt. Metallogr.*, vol. 13, pp. 409–425, 1976

¹²² EHLERS J. et al., Op. Cit.

¹²³ LAI G., Op. Cit.

formación de múltiples poros y grietas en la capa de óxido, generando a la aparición de esfuerzos o fatigas que inducen fallas en las distintas aleaciones^{124 125}.

La oxidación de los aceros Fe-Cr en vapor de agua, aire y agua supercrítica ha sido estudiada por diversos autores^{126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143}, en todos los casos se ha reportado la formación de una capa de óxido dúplex; compuesta en su mayoría por óxidos de Fe y Cr: Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe_{3-x}Cr_xO₄ y Cr₂O₃. La capa exterior es predominante en óxidos de hierro, mientras que la capa más interna contiene una cantidad significativa de cromo.

¹²⁴ SHANKAR V., VALSAN M., BHANU K., KANNAN R., MANNAN S., and PATHAK S., Op. Cit.

¹²⁵ NAGESHA A., VALSAN M., KANNAN R., BHANU K., and MANNAN S., Op. Cit.

¹²⁶ SCHÜTZE M., SCHORR M., RENUSCH D., DONCHEV A., and VOSSSEN J., Op. Cit.

¹²⁷ SAUNDERS S., MONTEIRO M., and RIZZO F., Op. Cit.

¹²⁸ LAVERDE D., GÓMEZ T., and CASTRO F., Op. Cit.

¹²⁹ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

¹³⁰ SWAMINATHAN S., MALLIKA C., GOPALA N., THINAHARAN C., JAYAKUMAR T., and MUDALI K., Op. Cit.

¹³¹ MARTINELLI L., DESGRANGES C., ROUILLARD F., GINESTAR K., TABARANT M., and ROUSSEAU K., Op. Cit.

¹³² EHLERS J. et al., Op. Cit.

¹³³ ZAVALETA N. E., DE CICCIO H., and DANÓN C., Op. Cit.

¹³⁴ ABE F.,

¹³⁵ FURNESS J.,

¹³⁶ EFFERTZ P., SCHULLER H., and WIUME D., "High Temperature Corrosion," *Prakt. Metallogr.*, vol. 13, pp. 409–425, 1976

¹³⁷ YIN K., QIU S., TANG R., ZHANG Q., and ZHANG L., "Corrosion behavior of ferritic/martensitic steel P92 in supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 50, no. 3, pp. 235–239, 2009

¹³⁸ AMPORNAT P. and WAS G. S., "Oxidation of ferritic–martensitic alloys T91, HCM12A and HT-9 in supercritical water," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1, pp. 1–17, 2007

¹³⁹ TAN L., REN X., and ALLEN T. R., "Corrosion behavior of 9–12% Cr ferritic–martensitic steels in supercritical water," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 1520–1528, 2010

¹⁴⁰ GUZONAS D. A. and COOK W. G., "Cycle chemistry and its effect on materials in a supercritical water-cooled reactor: A synthesis of current understanding," *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 48–66, 2012

¹⁴¹ SCHULZ W., NOFZ M., FEIGL M., DÖRFEL I., SALIWAN R., and KRANZMANN A., "Corrosion of uncoated and alumina coated steel X20CrMoV12-1 in H₂O–CO₂–O₂ and air at 600°C," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 44–50, 2013

¹⁴² OTHMAN N., OTHMAN N., ZHANG J., and YOUNG D., "Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ atmospheres," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 3039–3049, 2009

¹⁴³ SHI Q., LIU J., WANG W., YAN W., SHAN Y., and YANG K., "High Temperature Oxidation Behavior of SIMP Steel," *Oxid. Met.*, vol. 83, no. 5–6, pp. 521–532, 2015

Adicionalmente, el vapor de agua trae consigo un efecto perturbador sobre las capas de óxido, dando lugar a la formación de óxidos volátiles, tales como: $\text{CrO}_2(\text{g})$, $\text{CrOOH}(\text{g})$, $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$, $\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{g})$, $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{g})$, $\text{FeOOH}(\text{g})$, $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{g})$ y $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$ ¹⁴⁴ ¹⁴⁵. Estos compuestos incrementan la aparición de poros, grietas y desprendimiento de las capas, favoreciendo así el ingreso de agentes corrosivos como el H_2S , CO_2 y N_2 hacia la matriz metálica, induciendo daños más severos en las aleaciones.

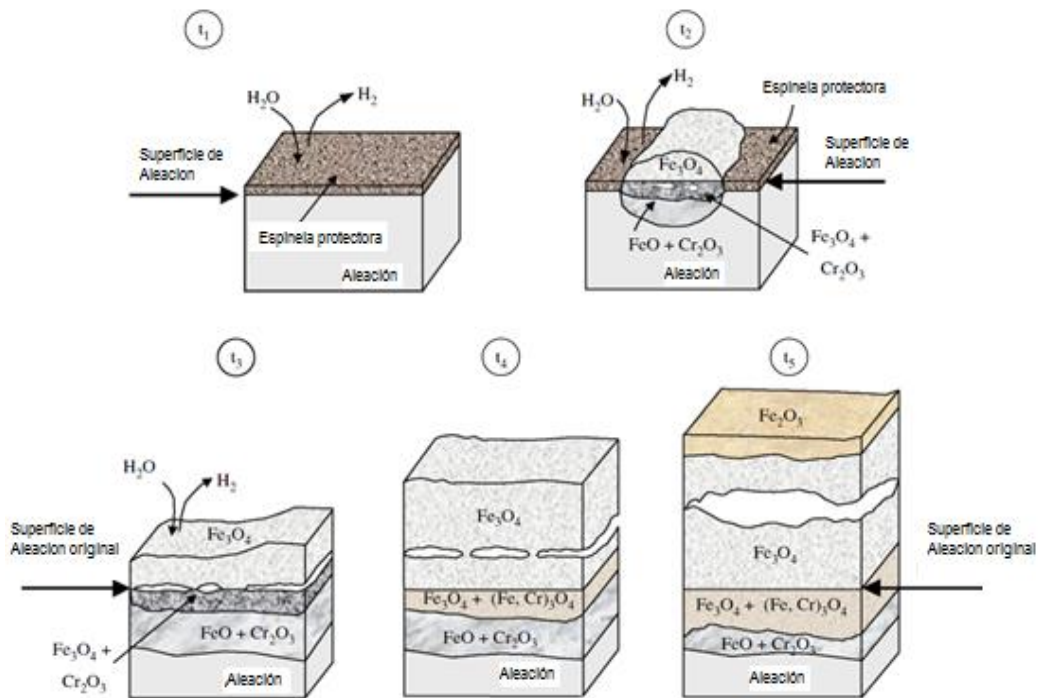
En la Figura 16 se muestra secuencialmente como se da la formación de las capas óxido sobre aceros Fe-Cr en un ambiente con vapor de agua, de acuerdo con Quadakkers y colaboradores¹⁴⁶. Este mecanismo de corrosión fue propuesto para tiempos de oxidación entre 2 y 5 h, indicando la presencia de una capa de óxido dúplex; compuesta de una capa interna de Fe-Cr-O y una externa de Fe-O, esta última con múltiples imperfecciones.

¹⁴⁴ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

¹⁴⁵ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

¹⁴⁶ QUADAKKERS W. J., ENNIS P. J., ZUREK J., and MICHALIK M., "Steam oxidation of ferritic steels - Laboratory test kinetic data," Mater. High Temp., vol. 22, no. 1–2, pp. 47–60, 2005

Figura 16. Formación de capas de corrosión sobre aceros 9-12 % Cr en mezclas Ar-H₂O en el rango de temperaturas de 550-650 °C



Fuente: QUADAKKERS W. J., ENNIS P. J., ZUREK J., and MICHALIK M., "Steam oxidation of ferritic steels - Laboratory test kinetic data," Mater. High Temp., vol. 22, no. 1-2, pp. 47-60, 2005

El comportamiento dúplex de una capa de óxido no corresponde precisamente a un comportamiento protector. En tanto que, autores como Ostwald y Grabke¹⁴⁷ demostraron que las capas de óxido formadas en aceros 9-12% en Cr, en ambientes con bajos potenciales de oxidación, suministran un efecto protector sobre las aleaciones. No obstante, para altas concentraciones de oxígeno el elemento de oxidación selectiva de la aleación (9 %Cr) no es suficiente y en cambio se obtienen capas de óxidos del metal más abundante (Fe), las cuales poseen altas velocidades de crecimiento y menor adherencia (caso que también se refleja en la conformación de capas de estructura dúplex).

¹⁴⁷ OSTWALD C. and GRABKE H., "Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9-20% Cr steels," Corros. Sci., vol. 46, no. 5, pp. 1113-1127, 2004

En otras palabras, 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 a su vez depende del contenido de cromo en la solución sólida. Así, por ejemplo se ha reportado que la oxidación del acero Fe-2,25Cr, a 600 °C en oxígeno seco, forma una pobre capa protectora, mientras que una aleación Fe-10Cr da lugar a una capa delgada y pasivadora, similar a una película de óxido de cromo puro ¹⁴⁸.

Dicho todo lo anterior, se puede afirmar que el comportamiento de una capa de óxido depende de la composición elemental de acero, así como de las condiciones de oxidación, tales como: temperatura, tiempo, presión y composición de la mezcla de gases¹⁴⁹. De manera que, identificar el comportamiento del acero P91 en un ambiente de oxidación simulado de la refinería colombiana constituye un aporte para la comprensión de su mecanismo de corrosión en las condiciones típicas del proceso de combustión.

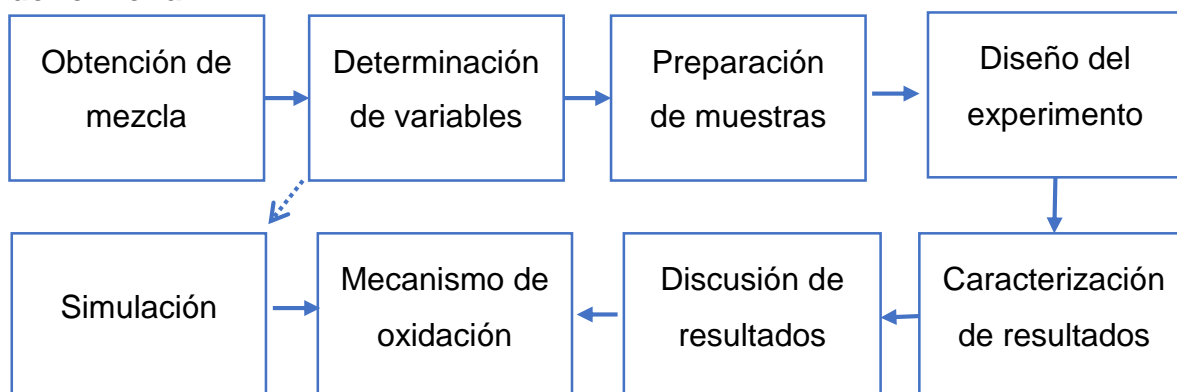
3.2 METODOLOGÍA PARA EL ESTUDIO DE OXIDACIÓN

Es claro, que la metodología presentada en el marco general contiene una buena aproximación de lo que representó el diseño experimental en cada ambiente evaluado. No obstante, en este capítulo se presenta una explicación específica para la evaluación del fenómeno de oxidación, ver en Figura 17.

¹⁴⁸ JONSSON T. et al., "Oxidation of Fe-10Cr in O₂ and in O₂+H₂O environment at 600°C: A microstructural investigation," *Corros. Sci.*, vol. 75, pp. 326–336, 2013

¹⁴⁹ SWAMINATHAN S., MALLIKA C., GOPALA N., THINAHARAN C., JAYAKUMAR T., and MUDALI K.,

Figura 17. Metodología para evaluación de oxidación simulada en un ambiente de refinería



3.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de oxidación. Teniendo en cuenta los antecedentes de oxidación sobre el acero P91, así como la composición de los PTC calculados y presentados en la Tabla 5, se seleccionó un ambiente de O₂-H₂O rico en vapor de agua, el cual, como se muestra en la Tabla 10, se encuentra en una relación de O₂/H₂O aproximada de 1/10.

Tabla 10. Composición molar del ambiente simulado de oxidación

	O ₂	H ₂ O
% Molar	9,47	90,53

3.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. Las variables evaluadas se presentaron en la metodología general como temperatura y tiempo, para una presión atmosférica y un flujo másico de los PTC de 0,02 kg/h.

Para obtener los flujos utilizados de O₂ y H₂O se calibró previamente la temperatura de humidificación del flujo volumétrico de O₂ en H₂O (ver Anexo A). Así, con las propiedades físicas de los gases a 298,15 K y su temperatura de almacenado, se calculó un flujo volumétrico de 5,01 cm³/min para el O₂ y 35,83 mg/min para el flujo másico de vapor de agua.

La preparación de los cupones de acero P91 se realizó siguiendo los lineamientos planteados en la fase 7 de la metodología del marco metodológico general.

3.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la oxidación. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones experimentales seleccionadas previamente. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente, así como de los productos volátiles de interés y las presiones parciales de oxígeno.

3.2.4 Diseño experimental para la oxidación. El diseño experimental empleado en la evaluación de todos los ambientes es presentado en el marco general, ver en Figura 7. En este caso puntual, el cilindro de gases secos estuvo compuesto de oxígeno puro, el cual se humidificó en agua para una temperatura de 96 °C en el burbujeador. Al final, los gases fueron liberados directamente al medio ambiente.

Finalmente, las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

3.3 RESULTADOS DEL AMBIENTE DE OXIDACIÓN

En este apartado se muestran los resultados de la simulación de los PTCO y los resultados experimentales de las cuatro temperaturas en las que se evaluó la oxidación del acero P91. Se presentan con detalle los resultados químicos y cinéticos obtenidos en cada temperatura, para luego ser discutidos en conjunto. Dicha evaluación exhaustiva fue vital para comprender como se da la acción de los demás efectos corrosivos a través de las capas de óxidos, por lo tanto, este es el capítulo más extenso e importante del libro.

Los análisis físicos se discuten al final de los análisis químicos y cinéticos para cada temperatura de estudio. No obstante, para el caso de este ambiente en particular, los cambios en las propiedades mecánicas y en la microestructura de la aleación se discutieron con base a las variables tiempo y temperatura.

Al final, con toda la información recopilada y a manera de conclusión, se realizó la propuesta de un mecanismo de oxidación del acero P91 en un ambiente simulado de la refinería colombiana del petróleo, misma estrategia empleada para los demás efectos corrosivos en los siguientes capítulos.

3.3.1 termodinámica de la oxidación. Inicialmente, se obtuvieron los productos de corrosión que tienden al equilibrio termodinámico. En la Figura 18 se muestran los óxidos termodinámicamente estables bajo las condiciones de estudio implementadas.

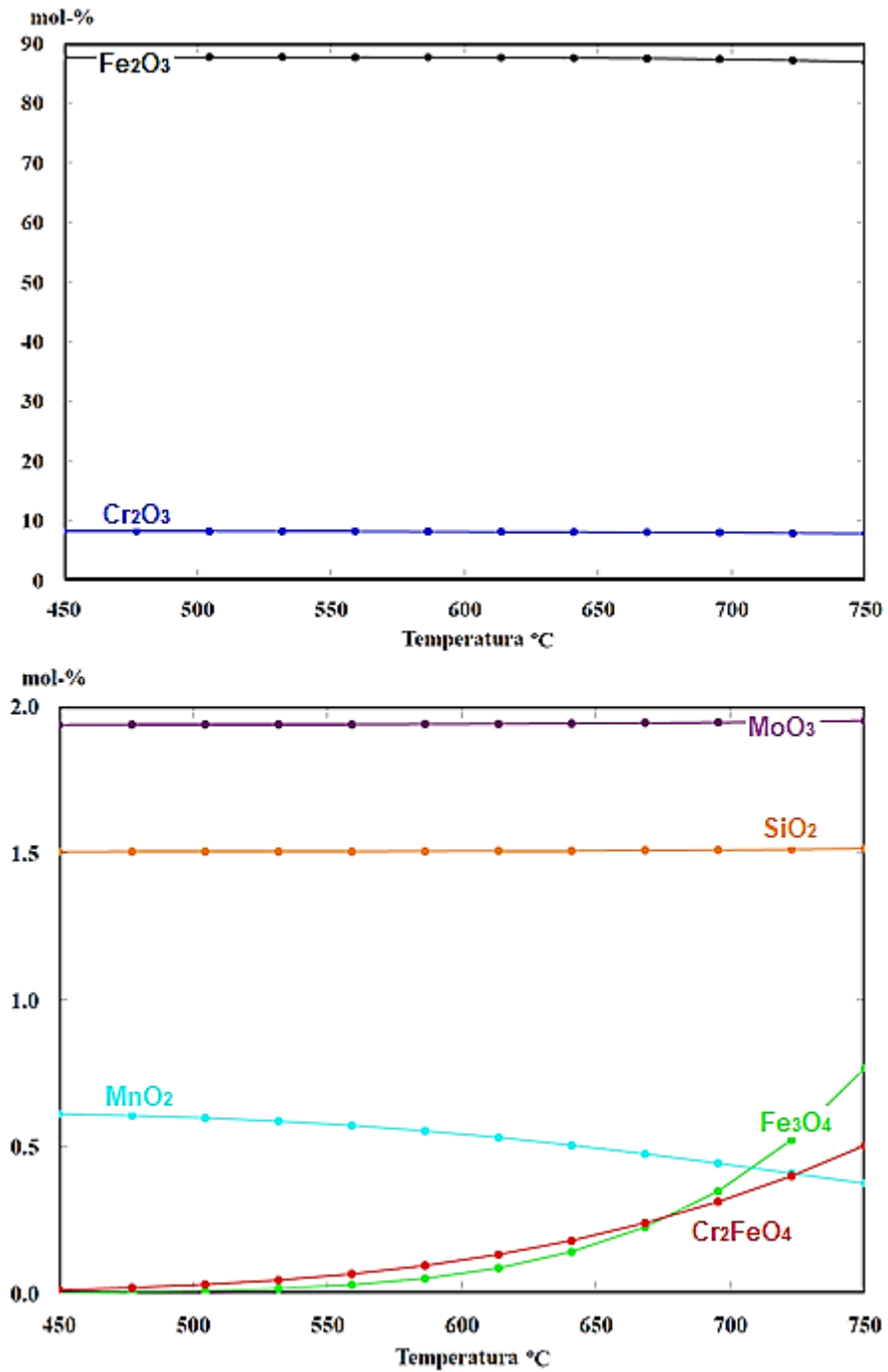
El equilibrio termodinámico del ambiente de oxidación seleccionado sugirió principalmente la presencia de los óxidos Cr_2O_3 y Fe_2O_3 . Adicionalmente, se observó como la aparición de la cromita (FeCr_2O_4) y magnetita fue favorecida termodinámicamente a altas temperaturas. Estos resultados son coherentes con los resultados discutidos en el capítulo 2, sin embargo, las condiciones simuladas de oxidación son diferentes a las condiciones ambientales estándar.

Por otro lado, los compuestos más estables para el Mn, Mo y Si, fueron en su orden: MnO_2 , MoO_3 y SiO_2 . Aunque, en la Figura 18 el MnO_2 muestra un decrecimiento con el aumento de la temperatura, producto de su transformación en las especies Mn_2O_3 y MnO .

El compuesto MnO_2 es de especial cuidado dado su bajo punto de fusión, lo mismo que sucede con el óxido de vanadio V_2O_5 ; cuyos puntos de fusión son $535\text{ }^\circ\text{C}$ y 690

°C respectivamente, por lo que son compuestos potenciales para la aparición de la *corrosión catastrófica* sobre el acero P91.

Figura 18. Equilibrio termodinámico para el acero P91 en el ambiente de oxidación entre 450 y 750 °C



El equilibrio termodinámico también sugirió la formación de las especies volátiles más importantes del acero P91: $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ^{150 151}, señalando un incremento en su concentración con la temperatura; con un máximo a 750 °C de $6,9 \times 10^{-6}$ y $3,7 \times 10^{-10}$ %M respectivamente. Es decir, que la pérdida de masa inducida por los productos volátiles a las temperaturas evaluadas se considera despreciable.

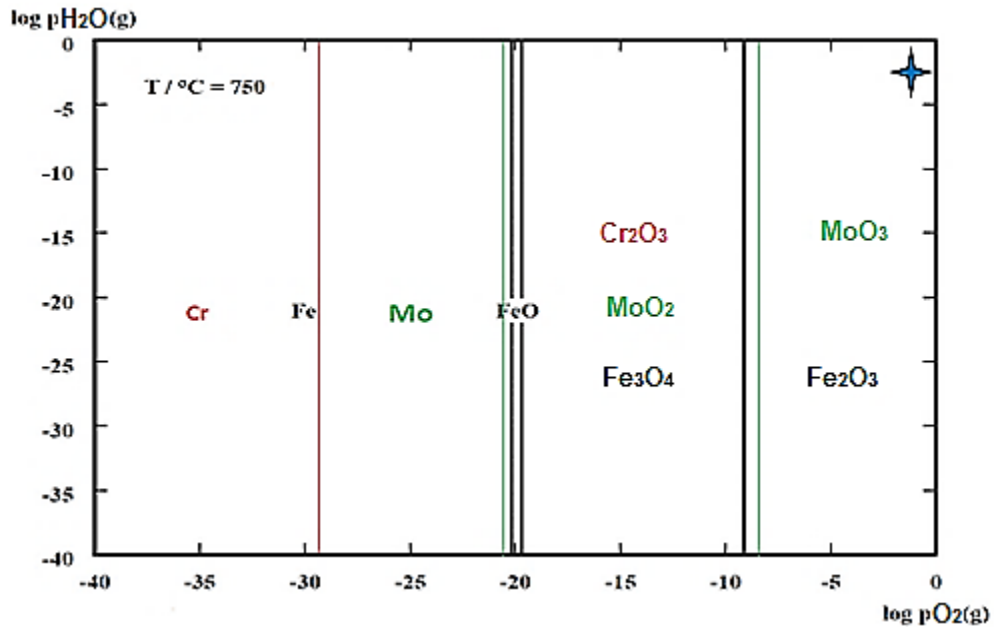
Finalmente, también se obtuvieron las presiones parciales de oxígeno y vapor de agua en el ambiente simulado, las cuales fueron $P_{\text{O}_2} = 9,40 \times 10^{-2} \text{ atm}$ y $P_{\text{H}_2\text{O}} = 9,06 \times 10^{-1} \text{ atm}$ respectivamente. Estos valores permanecieron constantes para las cuatro temperaturas de estudio.

Con las presiones parciales de P_{O_2} y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ se realizó la interpretación del diagrama de fases que se muestra en la Figura 19, en el cual, la línea roja representa la división de las regiones del Cr, las verdes de las regiones del Mo y las negras las regiones del Fe.

¹⁵⁰ YOUNG D., Op. Cit.

¹⁵¹ PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

Figura 19. Diagrama de fases Fe-Cr-Mo-O en atm a 750 °C



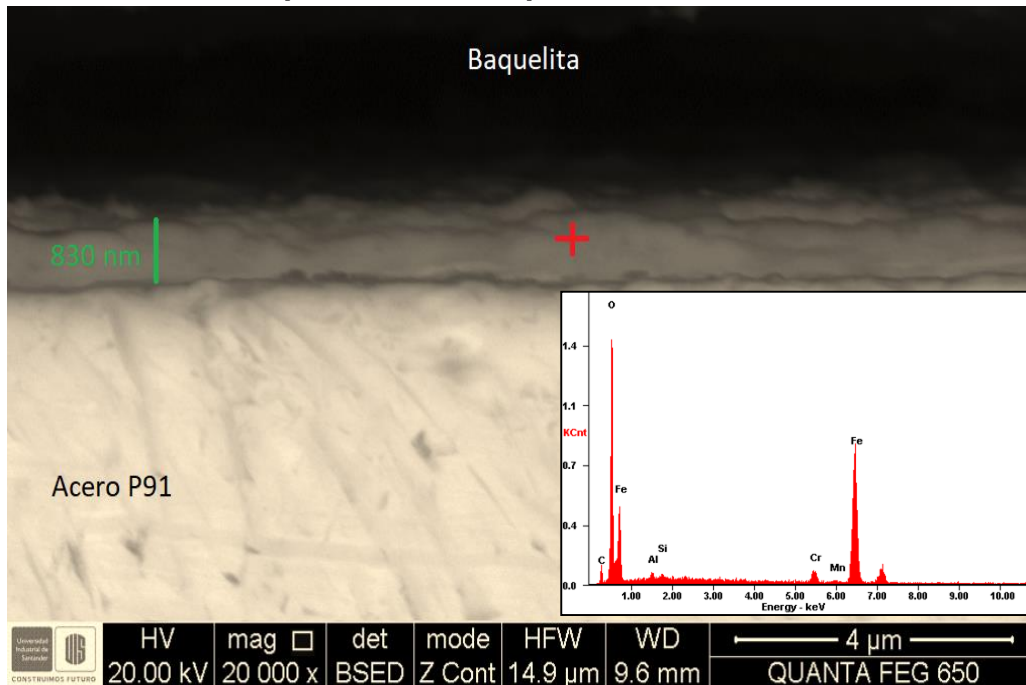
Los altos valores en las presiones parciales de oxígeno y vapor de agua dan lugar a las siguientes magnitudes: $\log P_{O_2} = -1 \text{ atm}$ y $\log P_{H_2O} = -4 \times 10^{-2} \text{ atm}$. Dichos valores indican a la formación de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 y MoO_3 , de acuerdo con el diagrama de fases de la Figura 19. Adicionalmente, de este diagrama se identificó que la formación de compuestos como el Fe_3O_4 y MoO_2 , en las condiciones de estudio, requieren bajas cantidades de oxígeno en el ambiente.

3.3.2 Oxidación del acero P91 a 450 °C

3.3.2.1 Análisis químicos

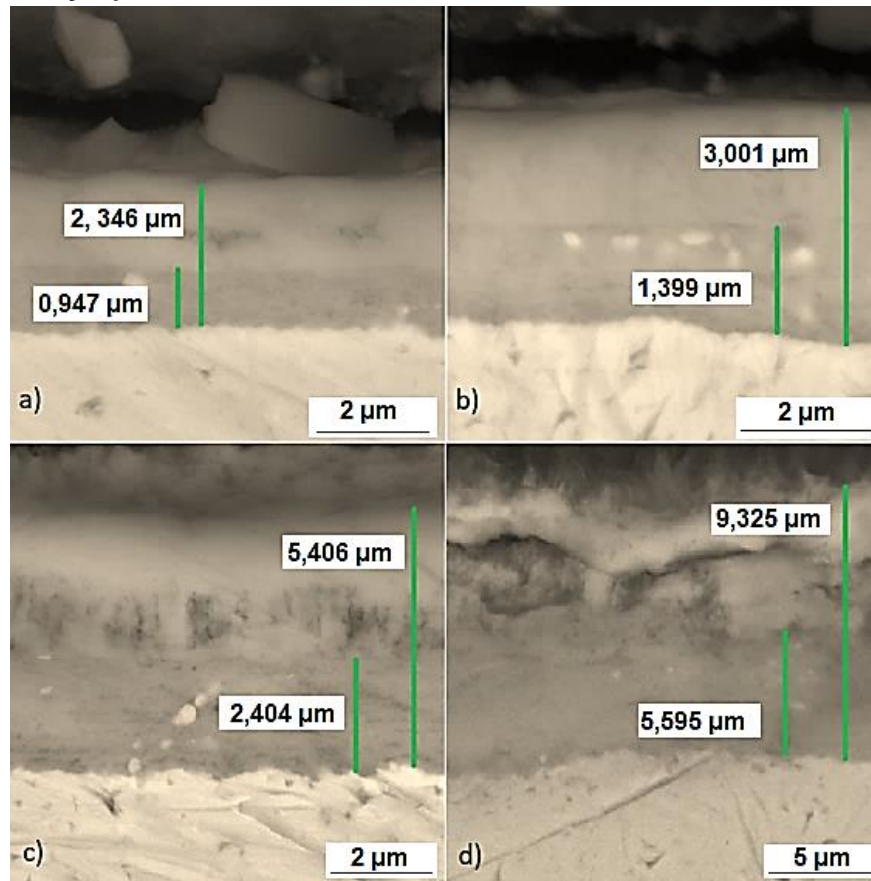
Morfología y composición elemental de las capas formadas: Como se muestra en la Figura 20, incluso para 1 h de corrosión a 450 °C, la rápida nucleación de los nódulos de óxido dio lugar a una capa delgada de un grosor cercano a 1 μm , cuya composición fue principalmente de Cr y Fe.

Figura 20. SEM-EDS capa de óxido después de 1 h a 450 °C



La oxidación del acero P91 a 450 °C promovió la formación de capas de óxidos de crecimiento uniforme y de tipo dúplex para todos los tiempos de estudio. La capa externa mostró un mayor grosor que la capa interna, sugiriendo así una mayor velocidad de crecimiento de la misma. Es decir, que los iones de oxígeno que alimentan el crecimiento de la capa interna presentan mayores dificultades para alcanzar la interfase metálica, que los cationes de hierro que migran desde el acero hacia la interfase gaseosa.

Figura 21. Morfología de las capas de óxido a 450 °C, después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h y d) 200 h



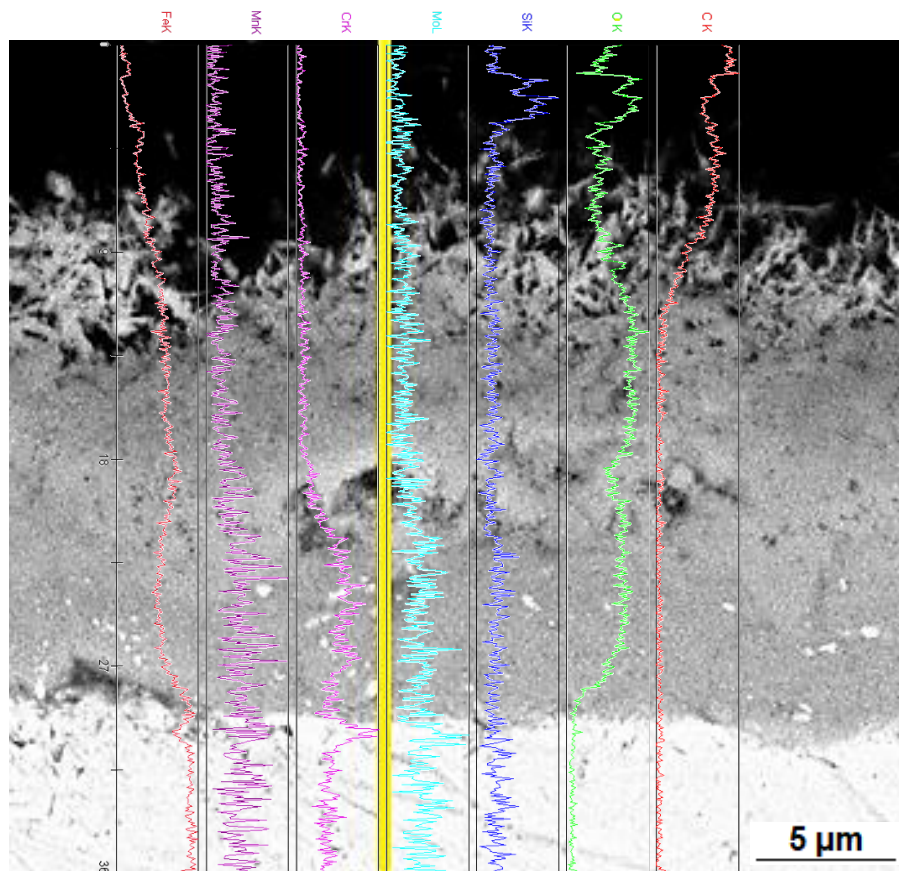
Por otro lado, como se logra observar en la Figura 21, la capa interna contiene abundantes trazas blancas del acero, indicando que la capa interna se formó dentro de la aleación. Esta afirmación es también reportada por autores como Quadakkers *et al.*¹⁵² y Martinelli *et al.*¹⁵³, quienes afirmaron que la capa interna es rica en óxidos de hierro y cromo, mientras que la externa esta fundamentalmente conformada por óxidos de hierro (ver en Figura 16).

¹⁵² ENNIS P. and QUADAKKERS W., "Mechanisms of oxidation and the influence of steam oxidation on service life of steam power plant components," in Creep Resistant Steels, IV., F. Abe, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2008, pp. 519–535

¹⁵³ MARTINELLI L., DESGRANGES C., ROUILLARD F., GINESTAR K., TABARANT M., and ROUSSEAU K., Op. Cit.

A continuación, en la Figura 22 se puede apreciar la composición elemental de las capas de óxidos tras 200 h de exposición. La línea amarilla que se muestra en esta figura corresponde al lugar en el cual se realizó la medición del perfil elemental, mientras que los elementos en cada caja aumentan su concentración de izquierda a derecha.

Figura 22. Perfil elemental de la capa de óxido formada sobre el acero P91 a 450 °C después de 200 h de exposición



En la Figura 22 no se encuentra perfectamente definida la división de las dos capas, sin embargo, el perfil de composición elemental brinda una buena guía para identificarla. Al hacer seguimiento al perfil del Cr se observa que a partir de cierto punto desaparece su contribución, lo cual se relaciona con el comienzo de la capa externa de óxidos de hierro. Por otra parte, respecto al comportamiento de los

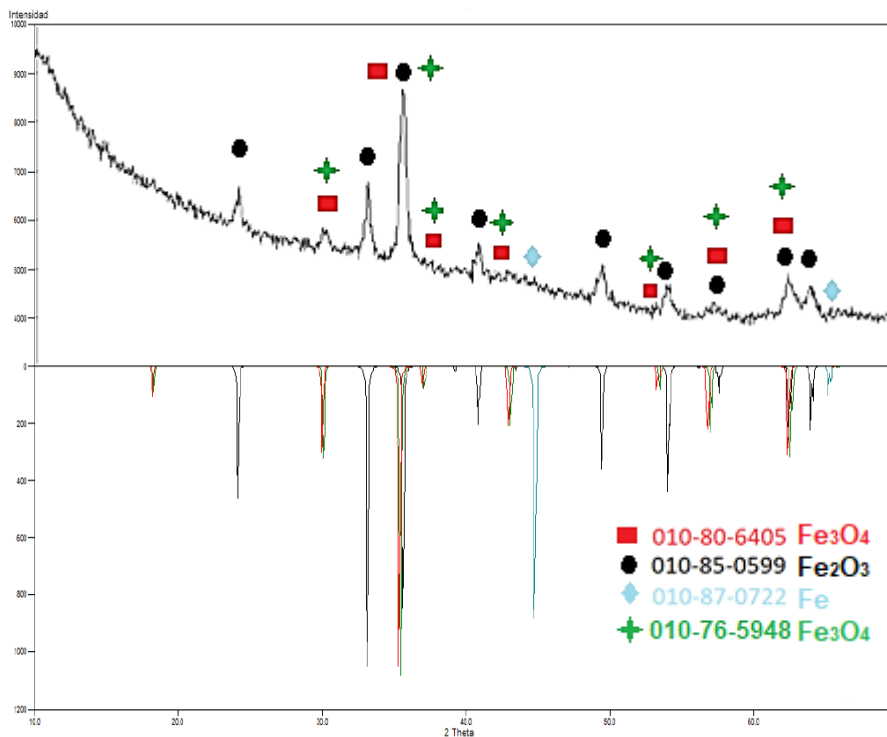
elementos Mn, Si y Mo, se concluye que es más factible encontrarlos en la capa interna, precisamente porque su composición en el acero no es muy elevada.

En los siguientes resultados, se identifican los compuestos presentes entre las capas de óxidos formadas. A través del análisis de XRD se obtuvieron los compuestos cristalinos en el cuerpo de la capa y a partir de XPS los compuestos presentes a unos nanómetros de la superficie.

Fases identificadas en las capas: Se realizaron diversas mediciones de XRD entre 1 y 200 h obteniendo la presencia de las fases cristalinas hematita y magnetita en todas. Los análisis realizados fueron de tipo convencional entre los ángulos 10 y 70 °2Theta (ver Figura 23).

De estos resultados se puede inferir que las capas de óxidos de hierro formadas sobre el acero P91 a 450 °C son de un importante grosor, teniendo en cuenta que incluso para el análisis de XRD de 1 h fue posible obtener la formación de hematita y magnetita (ver Anexo B).

Figura 23. XRD de la capa de óxido formada sobre el acero P91 a 450 °C después de 200 h de corrosión



Composición superficial de las capas: La Figura 24 muestra los espectros de XPS obtenidos para las regiones Fe 2p y Mo 3d. La deconvolución realizada para la región del Mo permitió identificar un solo estado de oxidación, el cual fue determinado como MoO₃ en la posición Mo 3d-5/2 ~232,2 eV de acuerdo con el manual de XPS¹⁵⁴. Este resultado fue reafirmado con la base de datos del NITS¹⁵⁵ y otras bases de datos^{156 157}, descartando la presencia del óxido Mo₂O₅, que es un compuesto que requiere la presencia del estado (VI) del Mo para ser considerado¹⁵⁸.

¹⁵⁴ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1981

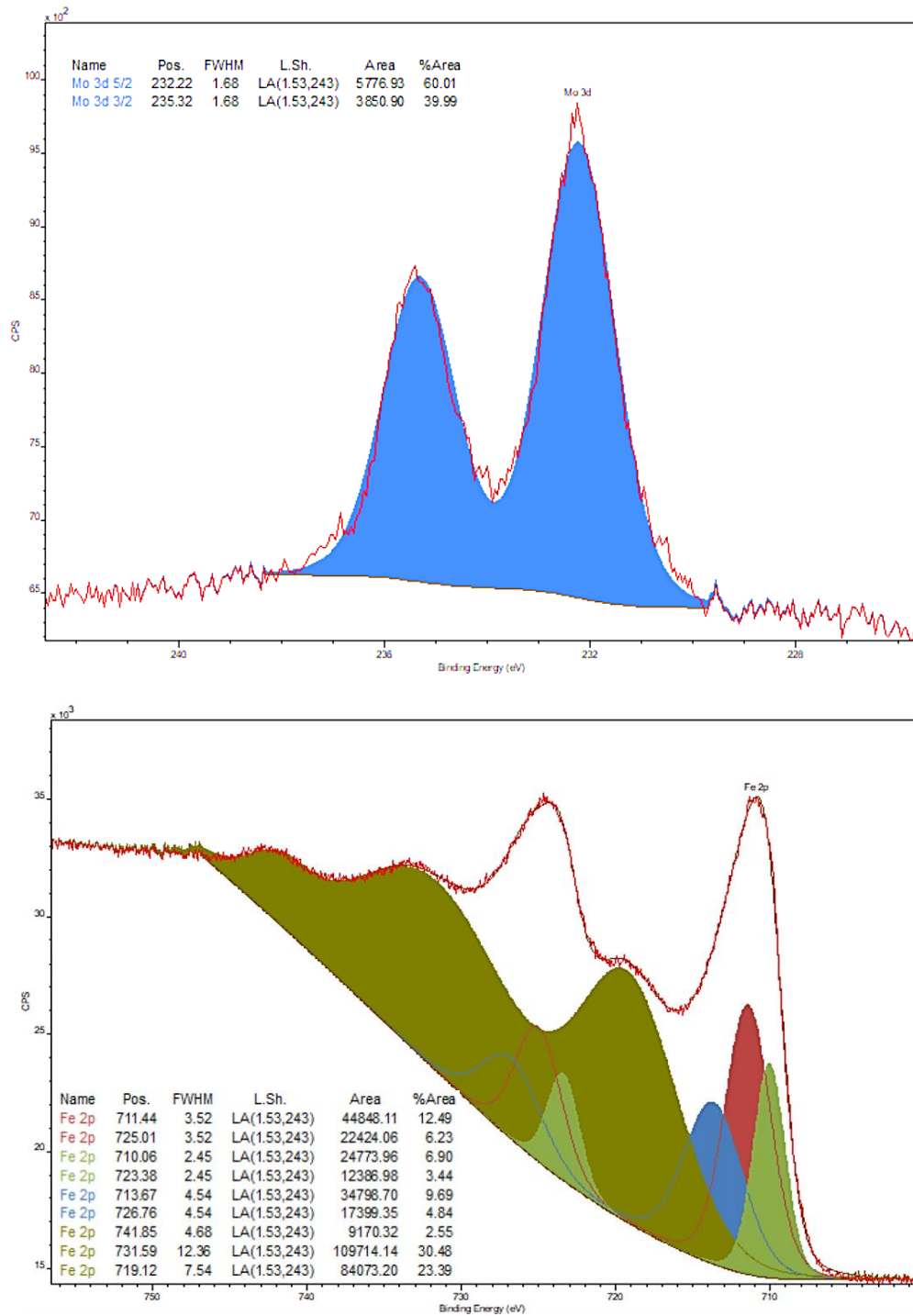
¹⁵⁵ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., Op. Cit.

¹⁵⁶ FISHER T., "Thermo Scientific XPS Aluminium," ThermoFisher Scientific, 2013. [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/molybdenum.php>. [Accessed: 06-Mar-2019].

¹⁵⁷ BIESINGER M., "X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages," 2009. [Online]. Available: <http://www.xpsfitting.com>. [Accessed: 06-Mar-2019].

¹⁵⁸ BALTRUSAITIS J. et al., "Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model," Appl. Surf. Sci., vol. 326, pp. 151–161, Jan. 2015

Figura 24. Espectro de XPS de la región Mo 3d y Fe 2p, para la capa de óxido formada después de 200 h a 450 °C



En lo que corresponde al pico Fe 2p, con la posición energética de la región ubicada en $\sim 710,85$ eV y con las huellas dactilares de los satélites (*shake up*) en las posiciones Fe 2p $\sim 719,2$ eV, $\sim 731,59$ eV y $\sim 741,83$ eV, se confirmó la presencia de la Hematita (Fe_2O_3) en la superficie de la capa^{159 160 161 162 163}.

Una vez identificada la presencia de un solo estado de oxidación del Fe se realizó la deconvolución de la región Fe 2p implementando múltiples picos. Así, se utilizaron tres picos para los satélites identificados y tres parejas de picos adicionales para los orbitales 2p-1/2 y 2p-3/2.

Finalmente, la cuantificación realizada de los elementos en el software *CasaXPS* arrojó 45 %C, 33 %O, 21 %Fe y 1 %Mo, indicando un alto porcentaje de carbono adventicio superficial.

La diferencia entre los resultados obtenidos por XPS y XRD se debe a la naturaleza de cada análisis. Por ejemplo, la magnetita no se encontró por XPS por ser un óxido intermedio en la capa de óxido (es decir, que no está en superficie), mientras que el óxido de molibdeno no se encontró por XRD por ser amorfo o por estar localizado en puntos específicos.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en la simulación se encontró congruencia en los compuestos MoO_3 y Fe_2O_3 . No obstante, no se identificaron las especies SiO_2 , MnO_2 , Cr_2O_3 y Cr_2FeO_4 . Por lo tanto, se concluye que existe una buena difusión del Mo entre las capas, mientras que los elementos Mn, Si y Cr pudieron no ser determinados por encontrarse en puntos discretos y cercanos a la superficie metálica.

¹⁵⁹ BRAVO M., HUERTA J., CABRERA D., and HERRERA A., Op. Cit.

¹⁶⁰ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., Op. Cit.

¹⁶¹ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

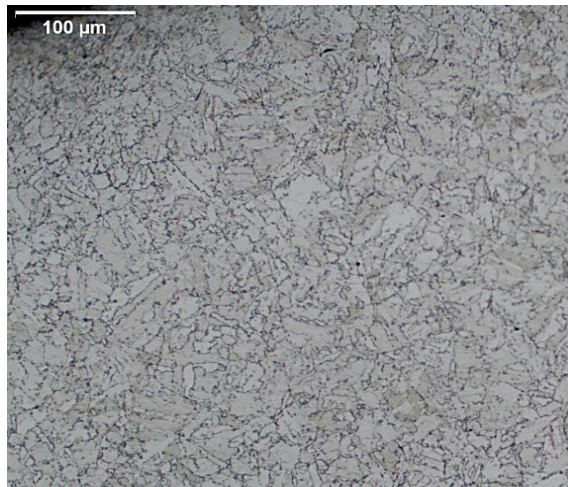
¹⁶² FISHER T., Op. Cit.

¹⁶³ BIESINGER M., Op. Cit.

3.3.2.2 Análisis físicos: A continuación, se presentan los resultados de metalografía, dureza y microdureza después de 200 h de oxidación. Los cambios de estas propiedades mecánicas requieren de tiempos largos de exposición en las condiciones corrosivas evaluadas, razón por la cual se decidieron realizar estos análisis solo para los tiempos más largos.

A través, del método de comparación de la norma ASTM E112¹⁶⁴ se encontró que el tamaño de grano del acero aumento de 8 a 7, incluso se pueden apreciar algunos granos de tamaño cercano a 6 después de 200 h de oxidación a 450 °C. Este resultado implica que la microestructura ha perdido un poco de estabilidad, ya que a mayor tamaño de grano mayor sensibilidad a la fragilidad tiene la aleación (ver Figura 25).

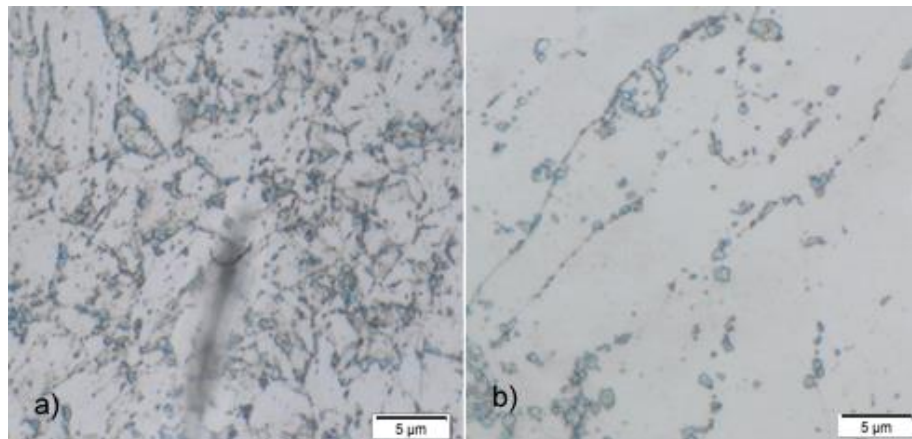
Figura 25. Micrografía del acero P91 después de 200 h de oxidación a 450 °C (100 X)



El aumento en el tamaño de los granos de ferrita en la aleación también se aprecia en la Figura 26b; dicho comportamiento se explica por la coalescencia de granos, que a su vez se relaciona con una migración de carburos.

¹⁶⁴ ASTM E112 - 10," 2004.

Figura 26. Micrografía del acero P91 a) antes y b) después de ser oxidado durante 200 h a 450 °C, 1500 X



Adicionalmente, en coherencia a lo observado en la Figura 25 los precipitados segregados en la matriz ferrítica se observaron en menor cantidad y aglomerados, tanto en los límites de los granos como en su interior. Por su parte, la identificación de estos precipitados típicamente responde a la presencia de carburos primarios ($M_{23}C_6$), carbonitruros y óxidos, tal y como se discutió en el capítulo 2.

Las magnitudes de las propiedades mecánicas de dureza y microdureza después de 200 h mostraron un comportamiento constante y un ligero aumento respectivamente (ver Tabla 11). El aumento de la microdureza se explicó considerando que la medición se realizó en un área con una mayor presencia de precipitados.

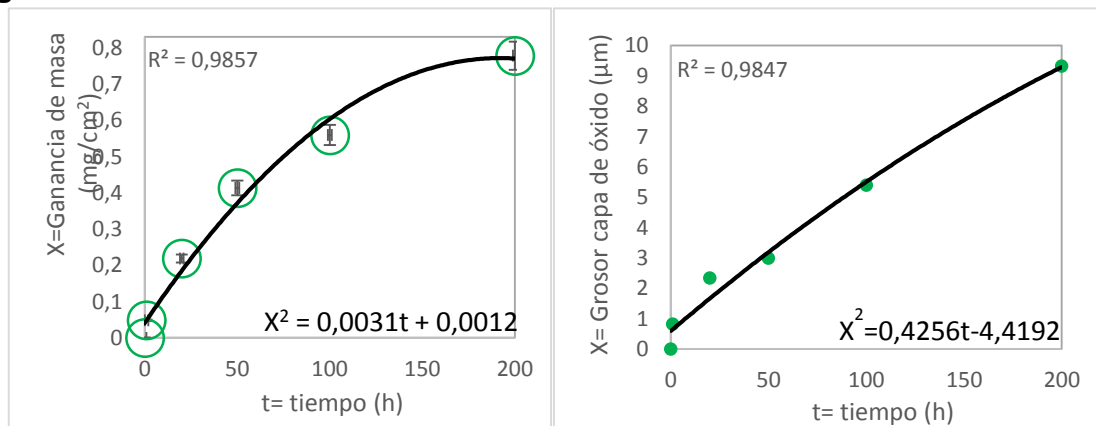
Tabla 11. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 450 °C

	Inicial	Después de 200 h a 450 °C
HRA	47,0	47,7
HV	229,4	244,1

3.3.2.3 Cinética de oxidación: Este análisis permite dar una evaluación de cuán severa fue la corrosión recibida por el acero P91 después de 200 h de oxidación. En la Figura 27 se muestran las constantes cinéticas de crecimiento obtenidas para dos casos: el seguimiento de la ganancia de masa y del grosor de la capa de óxido, donde la línea negra indica la tendencia parabólica que siguieron los datos promedios.

Las constantes cinéticas resultantes para cada caso fueron $k_p = 3,1 \times 10^{-3} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ y $k_p = 4,3 \times 10^{-1} \mu\text{m}^2/\text{h}$, donde k_p representa la constante para capas de óxidos dominadas por la ley de crecimiento parabólica.

Figura 27. Velocidad de oxidación del acero P91 a 450 °C



Estos resultados fueron coherentes con las imágenes de SEM obtenidas previamente, en las cuales se observaron capas de óxidos uniformes con poca presencia de defectos, tales como poros y grietas.

Regularmente, la ley de crecimiento parabólica se relaciona con una disminución de los procesos de difusión en estado sólido, lo que se traduce en una mayor dificultad de los cationes metálicos en alcanzar lo aniones de oxígeno en la interfase gaseosa.

Un estudio más detallado del comportamiento cinético se puede apreciar a continuación, al hacer seguimiento al crecimiento de las dos capas de óxido identificadas a través de SEM.

La Figura 28 y 29 muestran los comportamientos cinéticos parabólicos obtenidos para las dos capas formadas sobre el acero P91 a 450 °C. En general, la capa externa presentó un mayor grosor que la capa interna, a pesar de que la constante cinética de la capa externa fue menor. Lo anterior, se relacionó con el valor atípico obtenido a 200 h (producto del proceso de preparación de la resina), dado que para los tiempos inferiores el grosor de la capa externa mantuvo una velocidad de crecimiento superior.

Figura 28. Cinética de la capa de óxidos de hierro a 450 °C

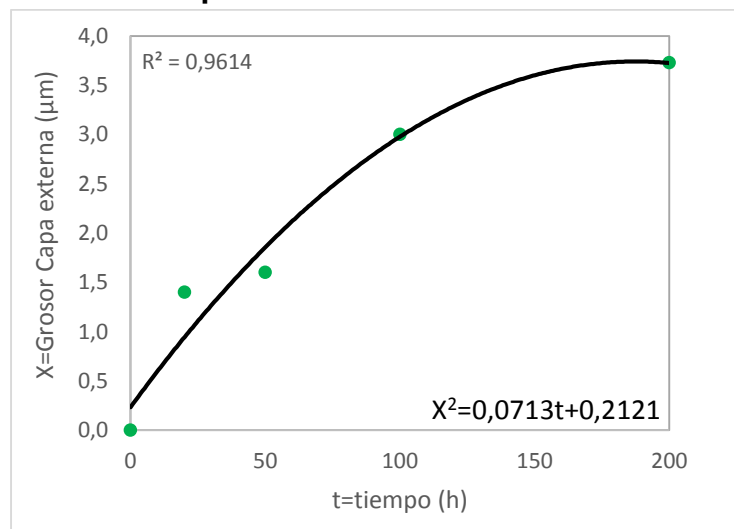
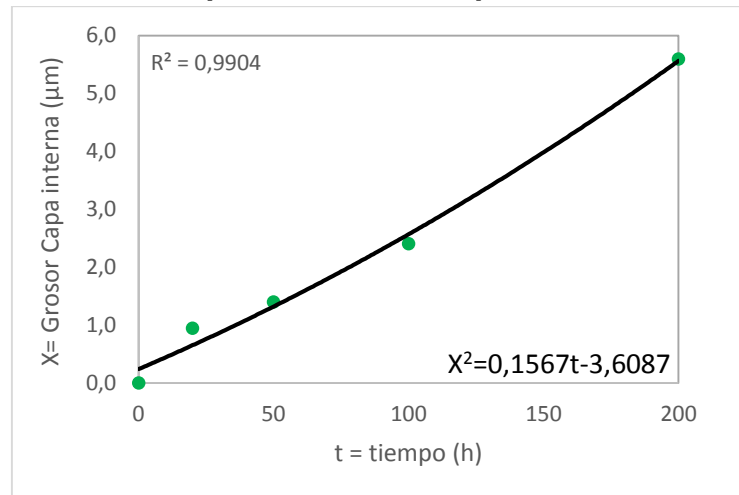


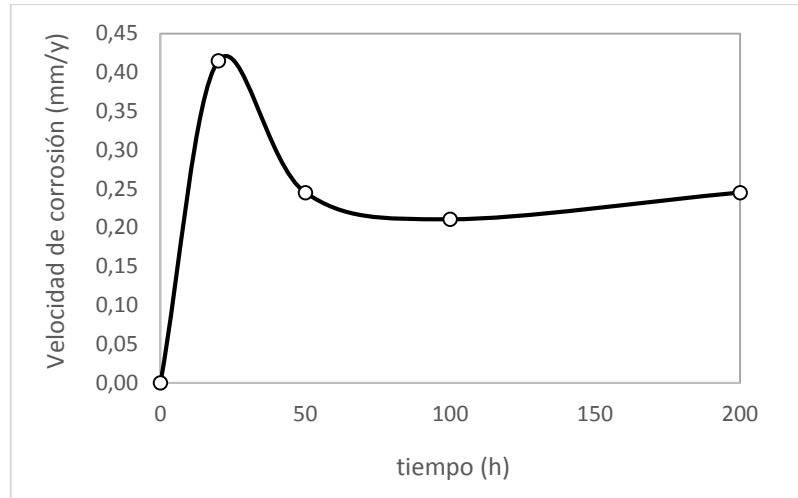
Figura 29. Cinética de la capa de óxido de espinela a 450 °C



Las constantes cinéticas obtenidas para la capa externa e interna fueron respectivamente $k_p = 7,1 \times 10^{-2} \mu m^2/h$ y $k_p = 1,6 \times 10^{-1} \mu m^2/h$, las cuales fueron menores que la cinética de la capa total, como era de esperar.

Finalmente, se determinó la severidad del daño sufrido por el acero P91 al ser oxidado durante 200 h a 450 °C (ver Figura 30). Para conocer la longitud de material perdido durante la corrosión se le hizo seguimiento al grosor de la capa interna, dado que implican lo mismo, tal y como se demostró con anterioridad en las imágenes de SEM y en el perfil elemental obtenido por EDS.

Figura 30. Velocidad de corrosión del acero P91 a 450 °C



Después de 200 h la velocidad de corrosión tendió a estabilizarse en 0,25 mm/y, representando un caso de corrosión alta/severa de acuerdo a la norma NACE RP0775-2005¹⁶⁵, a pesar de no ser evidente en las tendencias parabólicas obtenidas con antelación; es decir, que un comportamiento parabólico no implica precisamente un carácter protector de las capas de óxido. A continuación, la Tabla 12 muestra todas las constantes cinéticas obtenidas a 450 °C.

Tabla 12. Constante cinéticas de oxidación del acero P91 a 450 °C

	Capa externa ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa interna ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa total ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Ganancia de masa ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
Constantes Cinéticas	$7,1 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$4,3 \times 10^{-1}$	$3,1 \times 10^{-3}$	0,25

La velocidad de corrosión del primer ambiente, para la temperatura más baja del estudio, arrojó resultados desalentadores para la implementación del acero P91 en ambientes de combustión (en su primera fase, durante las primeras 200 h de

¹⁶⁵ NACE International Op. Cit.

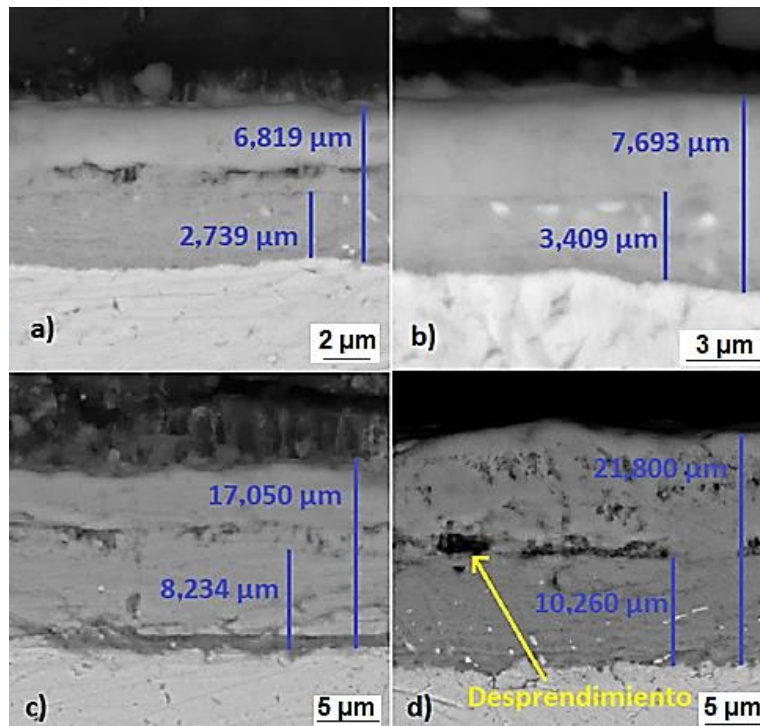
evaluación), donde además de existir mayores temperaturas se da la participación simultánea de más de un efecto corrosivo.

3.3.3 Oxidación del acero P91 a 550 °C

3.3.3.1 Análisis químicos

Morfología y composición elemental de las capas: Como se observa en la Figura 21 y 31, las capas de óxidos formadas a esta temperatura son de mayor tamaño a las formadas a 450 °C, pero conservando la misma morfología dúplex.

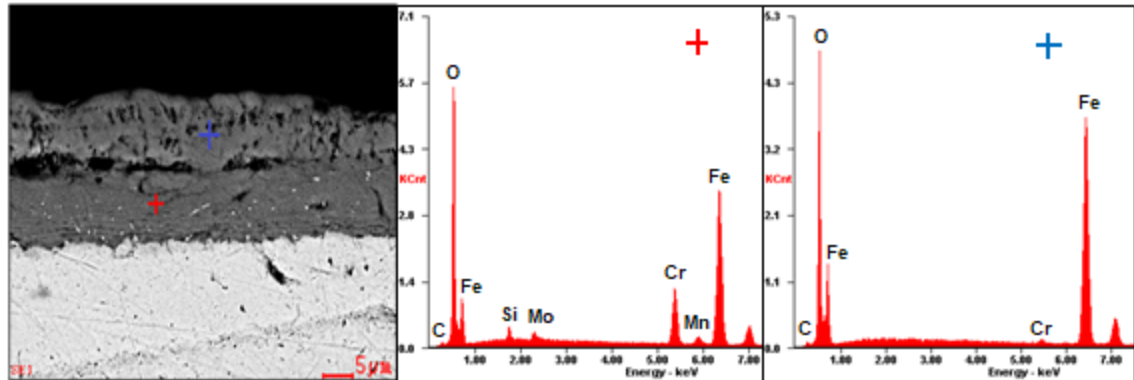
Figura 31. SEM-EDS capas de óxidos formadas después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h, y d) 200 h a 550 °C



Este comportamiento dúplex, que no es protector, indica que el 9 % en Cr que posee la aleación no es suficiente para generar una capa protectora de Cr_2O_3 , en cambio da lugar a una capa interna rica en Fe/Cr y a una capa externa de óxidos de hierro

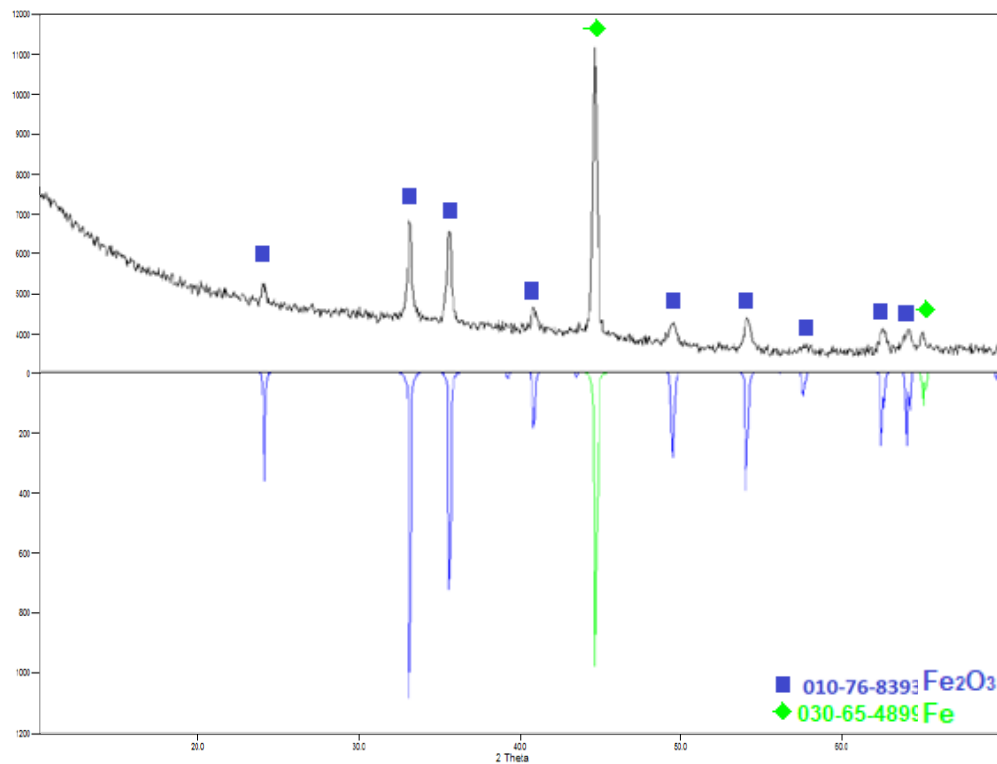
de rápido crecimiento, como se demuestra en la Figura 32. Esta última capa con tendencia al desprendimiento, como se logra visualizar en la Figura 31.

Figura 32. SEM-EDS de la capa de óxido interna y externa formada sobre el acero P91 a 550 °C / 200 h



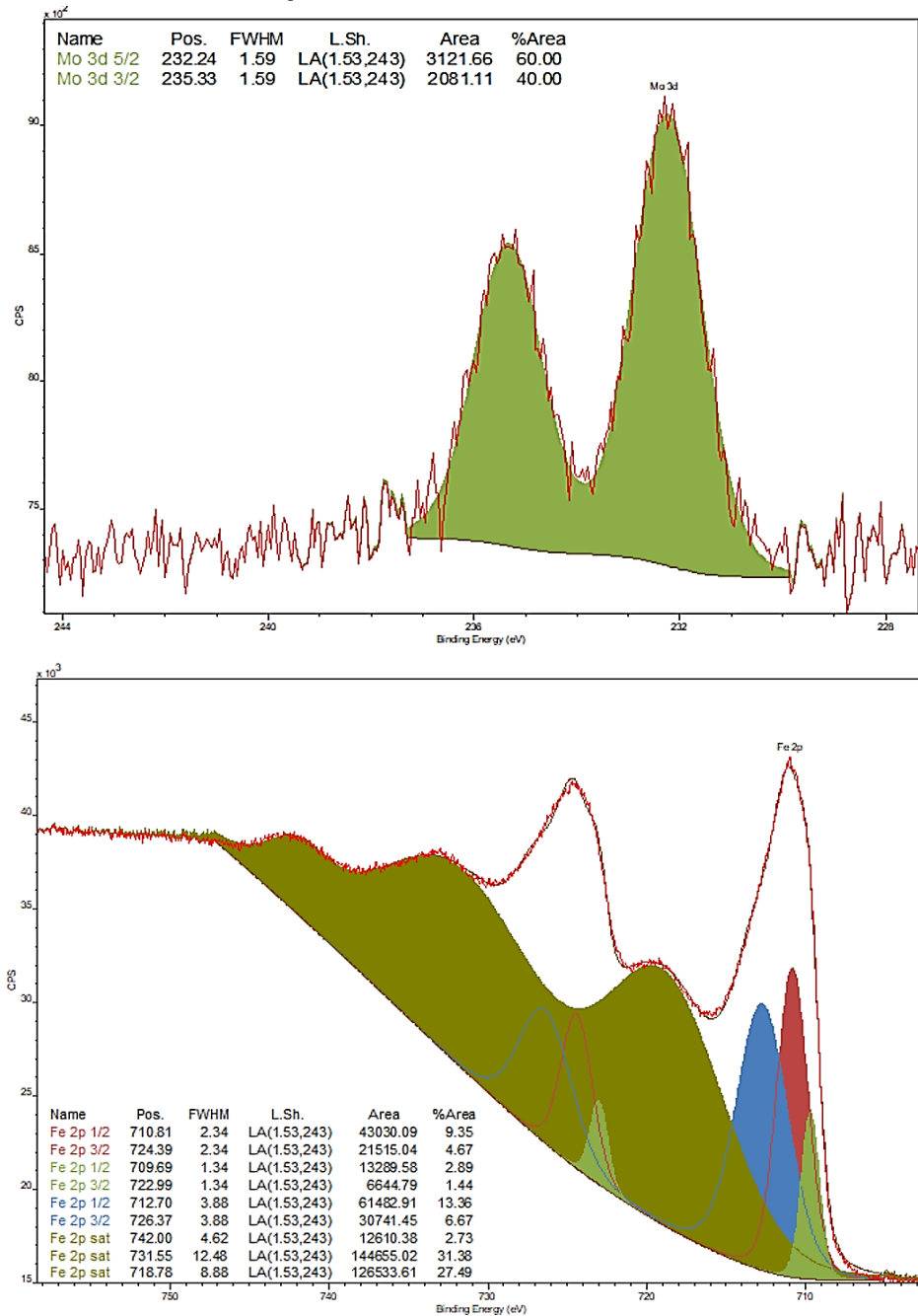
Fases encontradas en las capas: El análisis convencional de XRD indicó la presencia de las fases hematita y Fe metálico (ver Figura 33). Este resultado implica que los compuestos como la magnetita y la espinela Fe-Cr son más difíciles de identificar entre las capas de óxido. Una de las razones por las que ocurre esto, se explica por el grosor que puede alcanzar la fase hematita, que es el compuesto termodinámicamente más estable en las condiciones de estudio.

Figura 33. XRD de la capa de óxido formada sobre el acero P91 a 550 °C, después de 200 h



Composición superficial de las capas: Al igual que a 450 °C se identificaron las especies químicas MoO₃ y Fe₂O₃ en las regiones Mo 3d y Fe 2p, respectivamente. La posición en la que se ubicó el Mo 3d fue similar a la de 450 °C, mientras que la región del Fe 2p se desplazó un poco a ~710,9 eV (ver Figura 34). Una vez más, mostrando la buena difusión del Mo hacia la capa externa de óxidos de hierro. Por su parte, la cuantificación obtenida fue: 45 %C, 33 %O, 21 %Fe y 1 %Mo.

Figura 34. XPS resultados para la oxidación del acero P91 a 550 °C



Comparando los productos de corrosión formados experimentalmente con los simulados, hicieron falta por identificar especies de Mn, Si y Cr; las cuales se esperan localizadas preferiblemente en la capa interna, donde es más difícil realizar su caracterización.

La aparición del óxido de molibdeno (VI) en XPS y no en XRD tiene que ver con la profundidad del análisis, teniendo en cuenta que el análisis de XPS es superficial ($\sim 10\text{ nm}$) y el de XRD es en el cuerpo de la capa de óxido. Aunque, la no cristalinidad de este óxido pudiera ser otra factible explicación.

3.3.3.2 Análisis físicos: A través del método de comparación de la norma ASTM E112¹⁶⁶ se determinó que el tamaño de grano del acero aumento de 8 a 7 y 6 después de 200 h de oxidación a 550 °C, este comportamiento fue similar al obtenido después de 200 h a 450 °C (ver Figura 35).

Figura 35. Micrografía del acero P91 después de 200 h de oxidación a 550 °C (100 X)



Los resultados de la comparación de la microestructura del acero antes y después de 200 h a 550 °C fue muy similar a lo discutido para 450 °C, por lo tanto, también se sugiere la formación de carbonitruros y carburos primarios del tipo MX y $M_{23}C_6$ respectivamente, con una precipitación mayoritaria en los límites de granos (ver Figura 36).

¹⁶⁶ ASTM E112 - 10," 2004

En cuanto a los resultados de la dureza y microdureza, las magnitudes obtenidas replicaron la tendencia discutida a 450 °C, tal y como se muestra en la Tabla 13.

Figura 36. Micrografía del acero P91 a) antes y b) después de ser oxidado durante 200 h a 550 °C, 1500 X

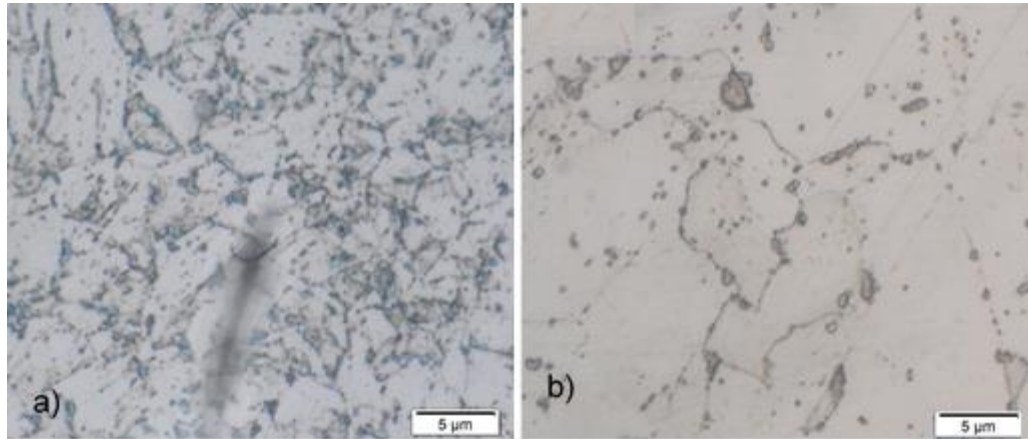


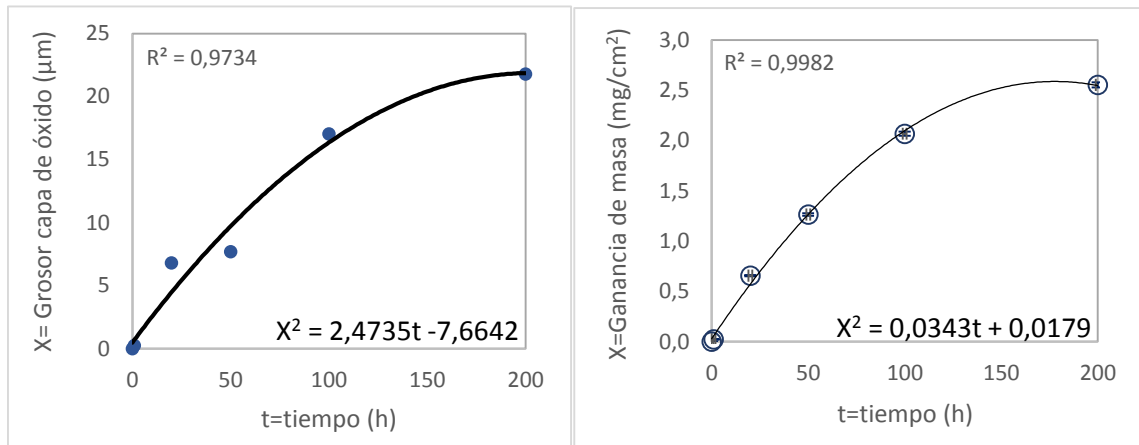
Tabla 13. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 550 °C

	Inicial	Después de 200 h a 550 °C
HRA	47,0	47,2
HV	229,4	243,5

3.3.3.3 Cinética de oxidación a 550 °C: La ley de crecimiento seguida para esta temperatura fue parabólica, tanto en referencia a la ganancia de masa como a la velocidad de crecimiento de las capas de óxido contra tiempo (ver Figura 37).

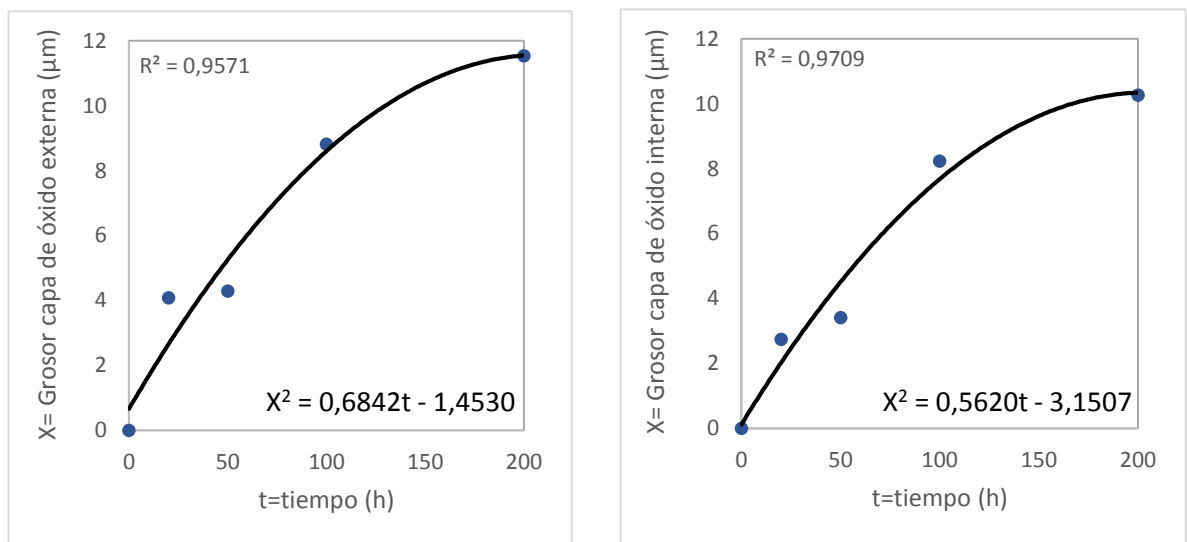
Al comparar la ley de control difusivo seguida por las capas de óxido con la morfologías de las capas observadas por medio de SEM, se plantea un comportamiento semi-protector, considerando los múltiples poros e incluso desprendimientos encontrados.

Figura 37. Ganancia de masa y crecimiento de la capa de óxido para la oxidación del acero P91 a 550 °C



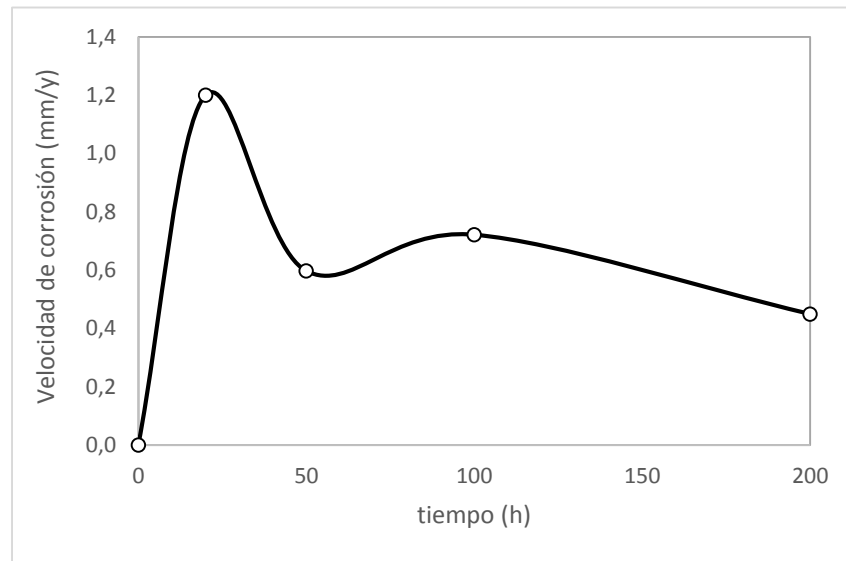
El comportamiento de la capa externa e interna (ver Figura 38) guarda estrecha relación con lo observado en las imágenes de SEM, en las cuales se pudo apreciar un mayor grosor de la capa externa respecto a la interna; cuyo ratio estuvo entre 1,07 y 1,48. Estos resultados implican una mayor velocidad de difusión de los cationes de Fe hacia el medio gaseoso que de los aniones de oxígeno a la interfase metálica.

Figura 38. Crecimiento de la capa interna y externa formada a 550 °C sobre el acero P91



Finalmente, en la Figura 39 se muestra la velocidad de corrosión en la que se tiende a estabilizar la pérdida de espesor de la aleación. Como era de esperarse, al incrementarse la temperatura también se incrementó la velocidad de corrosión, sugiriendo así un caso severo de corrosión, con el doble del valor máximo que indica el límite superior de la corrosión elevada (0,25 mm/y) ¹⁶⁷.

Figura 39. Velocidad de corrosión del acero P91 a 550 °C



Las constantes obtenidas para esta temperatura se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Constantes cinéticas para la oxidación del acero P91 a 550 °C

	Capa externa ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa interna ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa total ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Ganancia de masa ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
Constantes Cinéticas	$6,8 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^0$	$3,4 \times 10^{-2}$	0,5

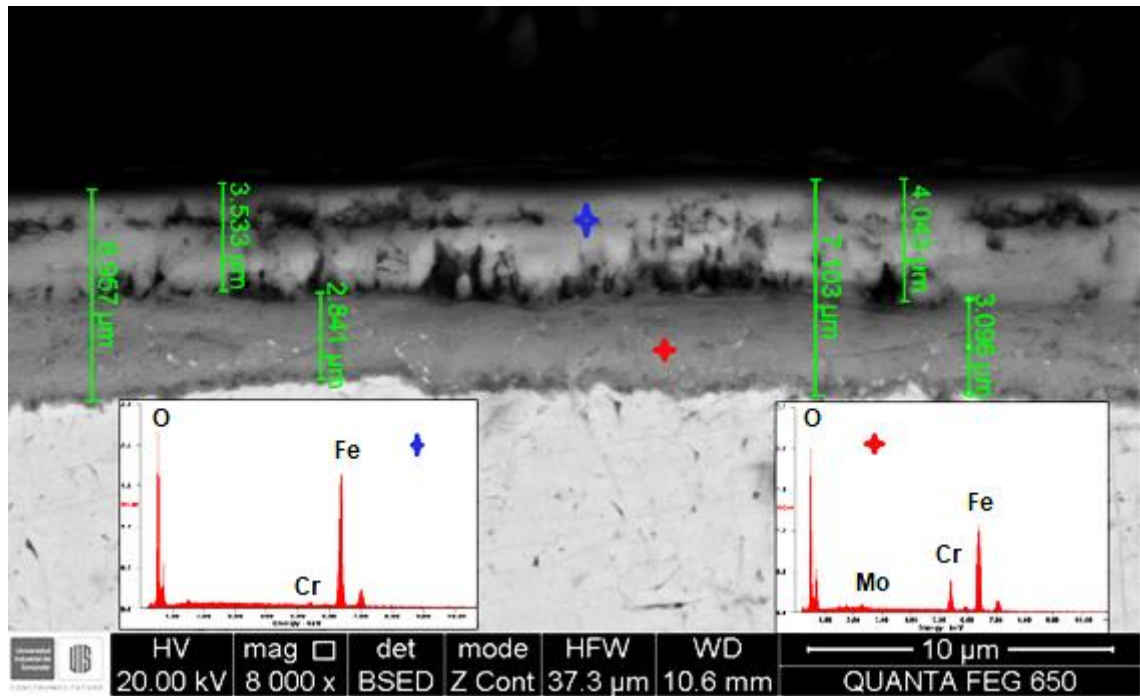
¹⁶⁷ NACE International Op. Cit.

3.3.4 oxidación del acero P91 a 650 °C

3.3.4.1 Análisis químicos

Morfología y composición elemental de las capas: Para el caso de la oxidación a esta temperatura se aprecian capas de rápido crecimiento, incluso después de tan solo 1 h de corrosión. La capa dúplex presentó la misma tendencia que se ha discutido hasta el momento; con una capa externa de óxidos de hierro y otra interna de espinela Fe-Cr (ver Figura 40).

Figura 40. SEM-EDS después de 1 h de oxidación a 650 °C

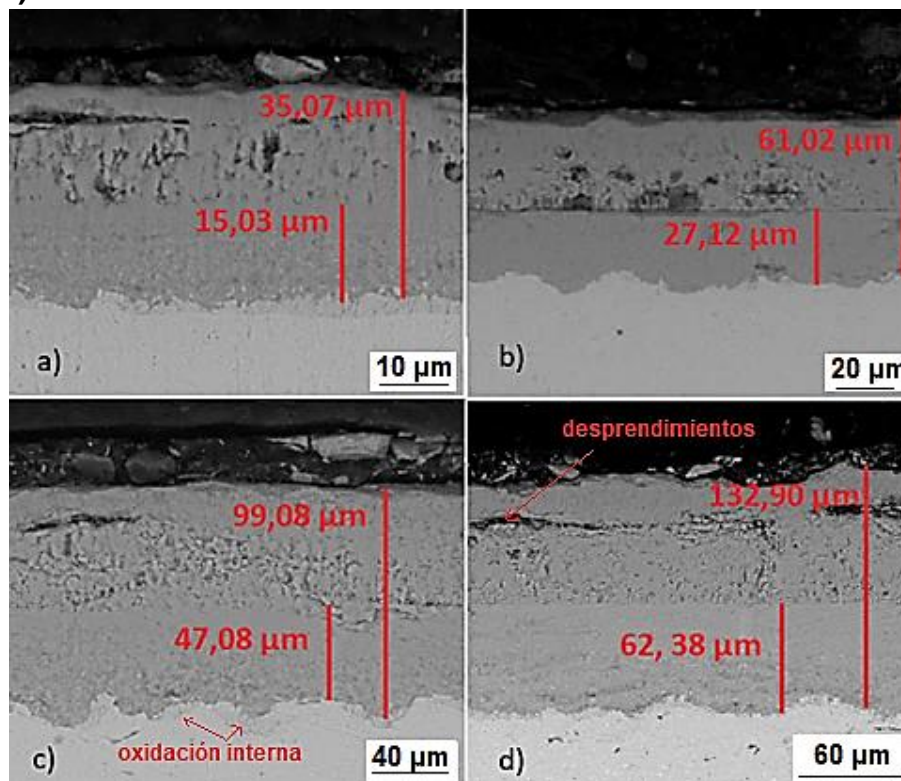


El crecimiento de las capas a esta temperatura fue mucho más vertiginoso. Un rápido ejercicio de comparación con los grosores obtenidos a 450 y 550 °C indicaron que la magnitud obtenida a 650 °C se presentó después de 200 h de oxidación a 450 °C, mientras que a 550 °C después de 50 h.

Respecto a la morfología de las capas, de la Figura 41 es claro que el comportamiento dúplex de la capa de óxido se mantuvo. En este caso, la relación entre las capas externas e internas se determinó en el intervalo [1,11,1,33], indicando una mayor velocidad de crecimiento de la capa de óxidos de hierro nuevamente.

A esta temperatura la presencia de múltiples vacancias a lo largo de toda la capa se hace más evidente, señalando que los procesos difusivos de los elementos de la aleación fueron más severos. En adición, se observó oxidación interna y pequeños desprendimientos en la capa externa.

Figura 41. SEM-EDS capas de óxidos formadas después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h, y d) 200 h a 650 °C

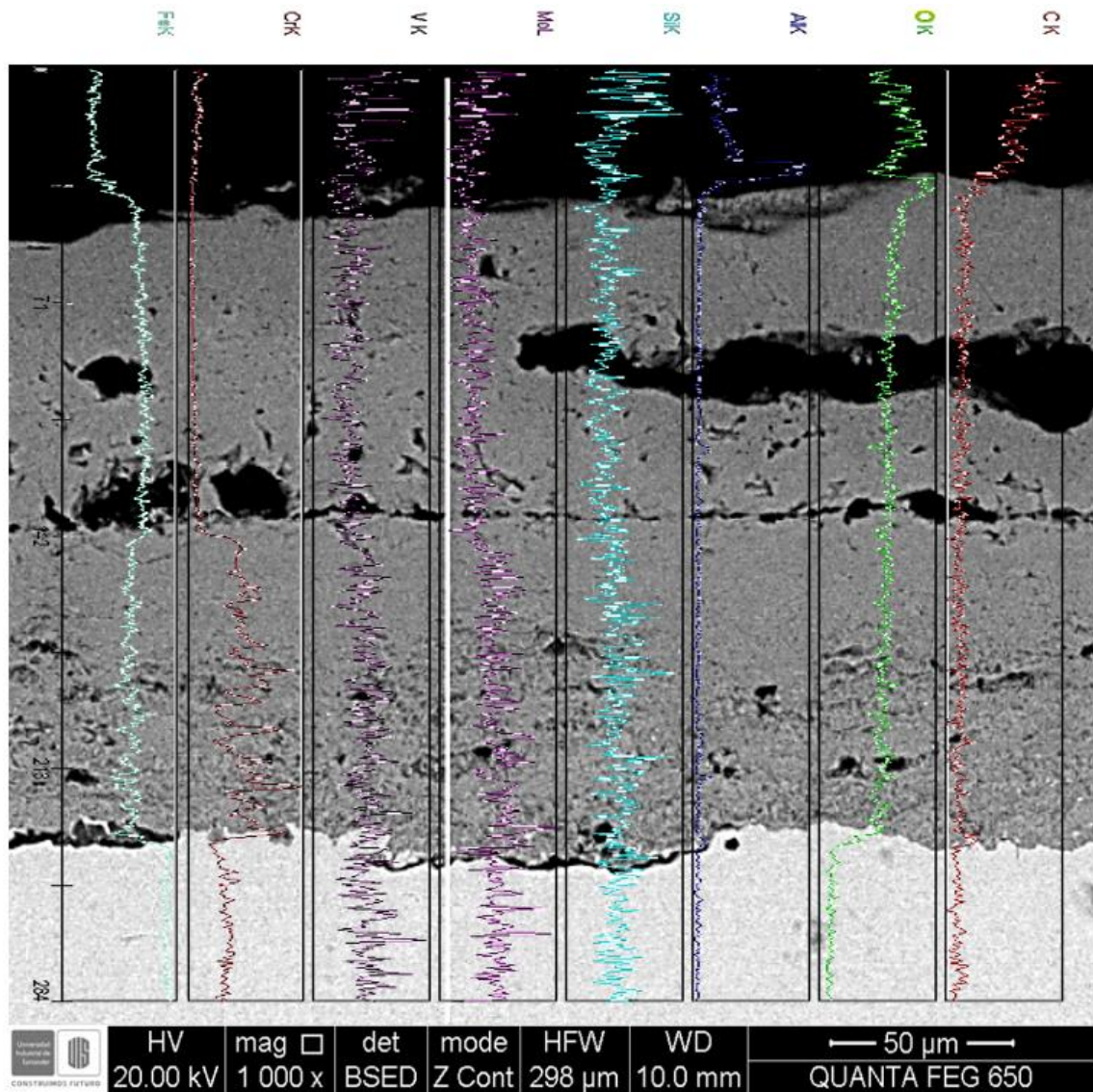


En la Figura 42 se logra apreciar el perfil elemental de la capa de óxido formada tras 200 h de oxidación a 650 °C, la línea sobre la que se tomaron las lecturas de EDS

se puede identificar de color gris entre las regiones de V y Mo. En esta medición los perfiles de Fe y Cr confirman la doble fase de la capa de óxido. Además, respecto a los elementos Mo y V, estos se depositaron principalmente en la capa interna. Finalmente, la región de Cr indicó una mayor concentración de este elemento en la capa interna que en la matriz metálica, producto de su alta difusión hacia la formación de espinela.

De las imperfecciones mostradas en la imagen de SEM de la Figura 42, los poros o vacíos que se condensaron en la interfase metálica sugieren que hay acumulación de H_2 , proveniente de la reacción directa de la especie H_2O con el acero, señalando su participación en las reacciones de oxidación con mayor claridad que en las temperaturas anteriores.

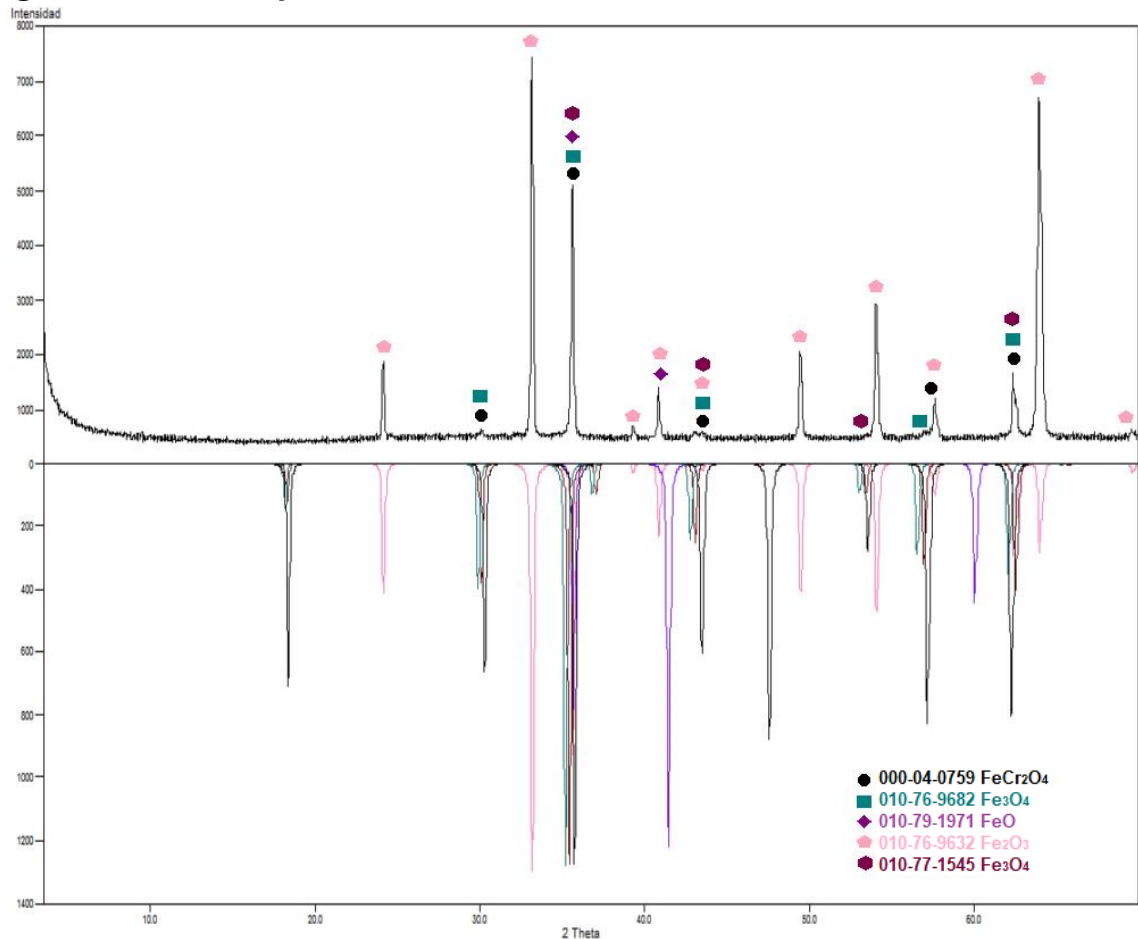
Figura 42. Perfil elemental de la capa de óxido formada después de 200 h a 650 °C sobre el acero P91



Fases encontradas en las capas: Las fases cristalinas encontradas en este caso permitieron determinar la presencia de cromita (FeCr_2O_4) en la capa de óxido, específicamente en la capa interna, de acuerdo con el perfil elemental de SEM-EDS de la Figura 42. Adicionalmente, entre los óxidos de hierro se encontró la wustita (FeO), la cual no se identificó en los análisis previos de XRD. La presencia de este

compuesto se reporta comúnmente en la interfase metal/óxido, mientras que la hematita y magnetita se encuentran más cercanas a la interfase óxido/gas^{168 169 170}.

Figura 43. XRD después de 200 h de oxidación a 650 °C



Composición de la superficie de las capas: Al igual que en los XPS anteriores, a 650 °C también se encontraron los óxidos Fe₂O₃ y MoO₃ en las posiciones Fe 2p-3/2 ~710,9 eV y Mo 3d-5/2 ~232,3 eV. En adición, fue factible identificar el óxido de manganeso Mn_xO_y en la posición Mn 2p-3/2 ~641,4 eV (ver Figura 44).

¹⁶⁸ LAI G., Op. Cit.

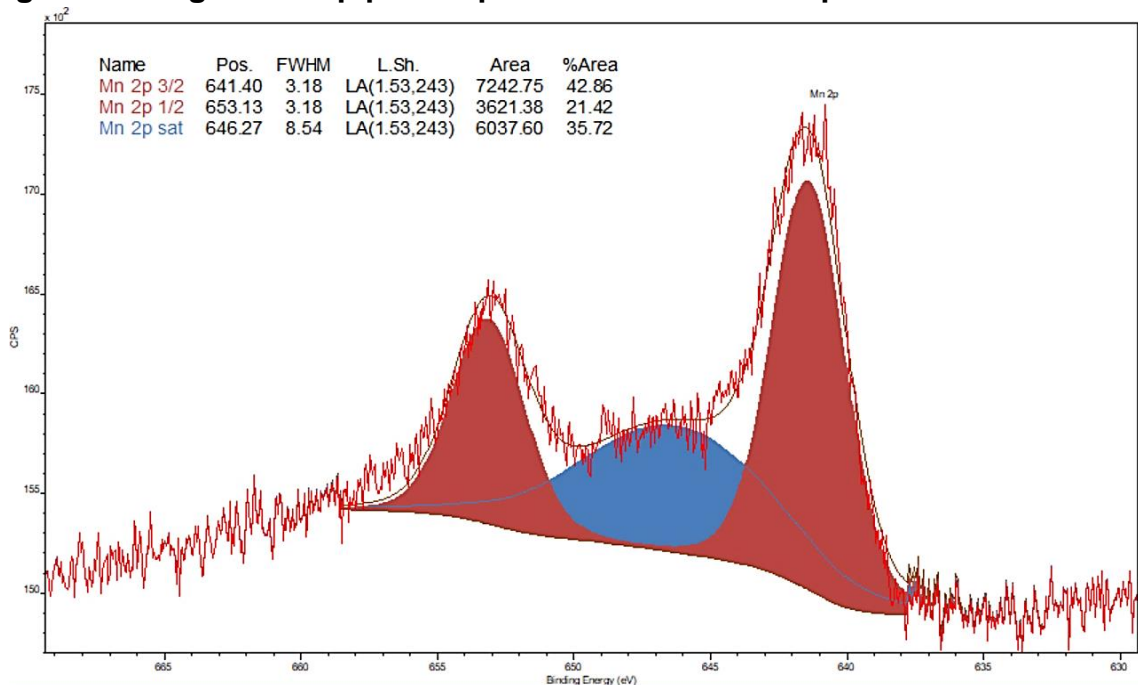
¹⁶⁹ YOUNG D., Op. Cit.

¹⁷⁰ TORRES M., "Crecimiento y Deformación del óxido durante la laminación en caliente de Aceros de bajo Carbono," M.S. thesis, Universidad Autónoma De Nuevo León, Nuevo León, Mexico, 1992

Típicamente, en la posición en la que se identificó el óxido de manganeso se encuentran los óxidos MnO, MnO₂, Mn₂O₃ y Mn₃O₄. El MnO por su parte, tiene una huella característica que permite determinar su presencia entre los picos 2p-1/2 y 2p-3/2, pero esta contribución energética no se definió con claridad^{171 172 173}

Finalmente, la cuantificación dio la siguiente composición porcentual: 28 %C, 40 %O, 30 %Fe, 1 %Mn y 1 %Mo.

Figura 44. Región Mn 2p para espectro de XPS de la capa de óxido a 650 °C



El resultado de comparar con los compuestos sugeridos en la simulación arrojó un mayor ajuste, dado que se logró identificar adicionalmente el óxido de manganeso y la espinela Fe-Cr. A pesar, de que el óxido de cromo (Cr₂O₃) se mantuvo

¹⁷¹ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

¹⁷² FISHER T., Op. Cit.

¹⁷³ BIESINGER M., PAYNE B., GROSVENOR A., LAU L., GERSON A., and SMART R., "Applied Surface Science Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," Appl. Surf. Sci., vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011.

indeterminado, a causa de la presencia de vapor de agua en el ambiente y del limitado porcentaje de Cr en acero P91. No obstante, este óxido puede ser identificado en la zona de corrosión interna formando pequeños nódulos bajo la técnica de TEM-XRD¹⁷⁴.

3.3.4.2 Análisis físicos: A través de la metalografía del acero P91 a 100X y después de 200 h de oxidación, se obtuvo un tamaño de grano 8 de acuerdo con el método de comparación visual con la norma ASTM E112 (ver Figura 45).

Al analizar la microestructura del acero con más detalle a 1500X (Figura 46), se observa una tendencia a la coalescencia de los granos de ferrita, este comportamiento es coherente cuando se aumentan los tiempos y temperaturas de exposición de la aleación; de hecho, se estima que para largos periodos de evaluación la matriz se convierta totalmente ferrítica con aglomeraciones dispersadas de carburos globulares.

Finalmente, el análisis de microdureza tuvo un incremento mayor al obtenido en las temperaturas anteriores, por lo que se sugiere una mayor precipitación de carburos en la microestructura del acero, o su medición (huella) en una zona rica en precipitados (ver Tabla 15).

¹⁷⁴ EHLERS J. et al., Op. Cit.

Figura 45. Micrografía del acero P91 después de ser expuesto a 650 °C / 200 h, 100 X

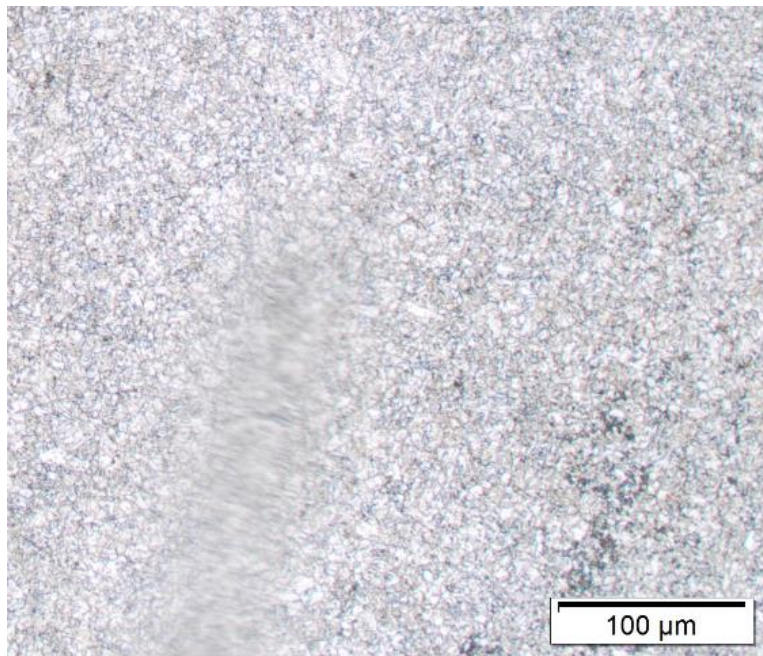


Figura 46. Micrografías: a) inicial del acero y b) después de 200 h a 650 °C en ambiente de oxidación, 1500 X

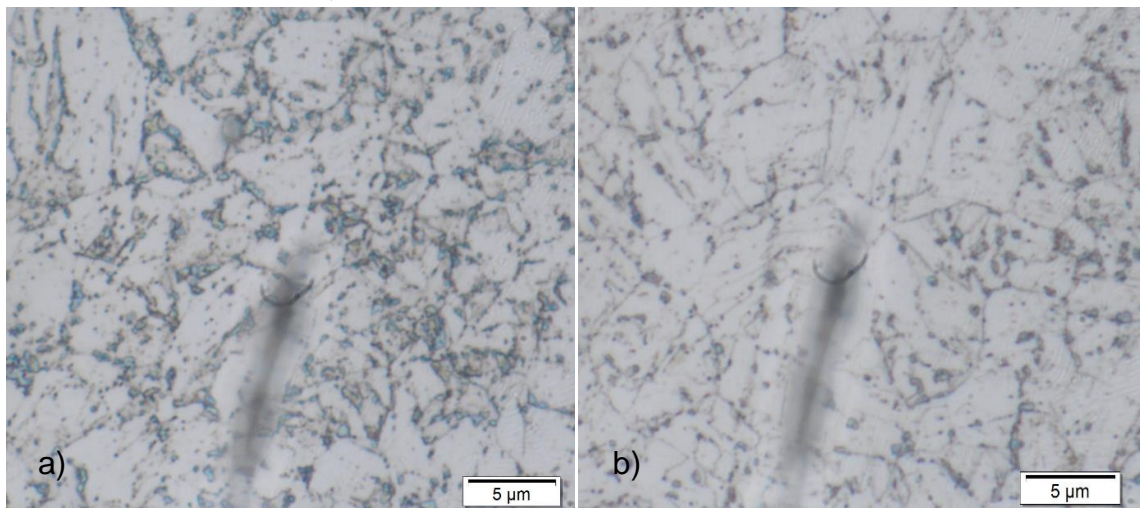
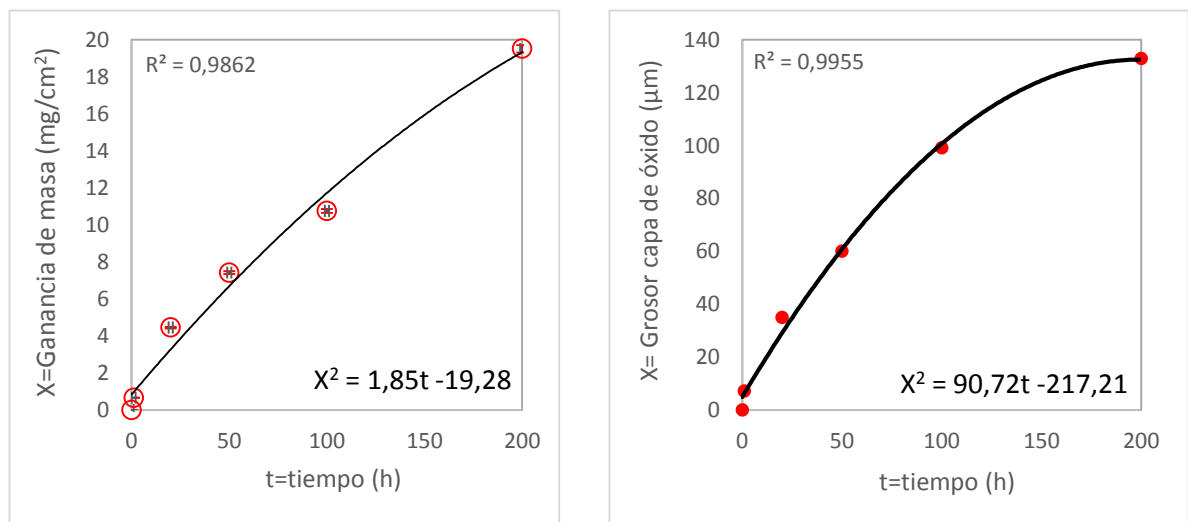


Tabla 15. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 650 °C

	Inicial	Después de 200 h a 650 °C
HRA	47,0	49,6
HV	229,4	259,1

3.3.4.3 Cinética de oxidación a 650 °C. A 650 °C la ley de crecimiento obtenida se ajustó al modelo parabólico (ver Figura 47) con constantes cinéticas mucho mayores a las de 450 y 550 °C; producto de un incremento en los procesos difusivos de los cationes metálicos, tal y como era de esperarse con el incremento de la temperatura. Otra prueba de lo anterior se concluye por la identificación del manganeso en la superficie de las capas, ya que en los análisis previos de XPS no se encontraron contribuciones energéticas en la región del Mn 2p.

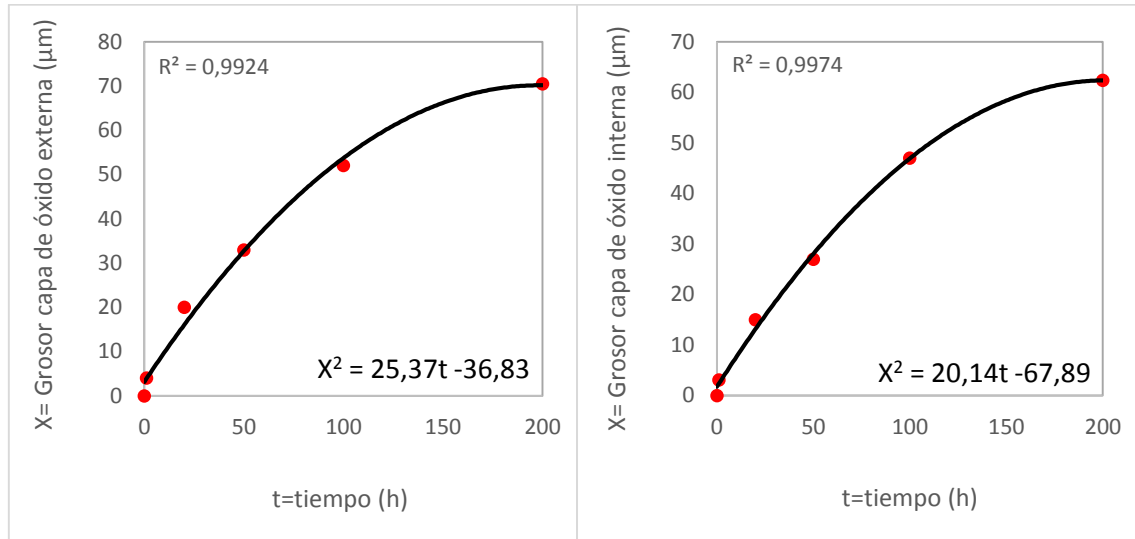
Figura 47. Ganancia de masa y velocidad de crecimiento de la capa de óxido a 650 °C



En cuanto al comportamiento individual de las capas externa e interna, se observó la misma tendencia de crecimiento seguida por la capa total. No obstante, la capa externa presentó una mayor constante cinética que la interna, en coherencia con

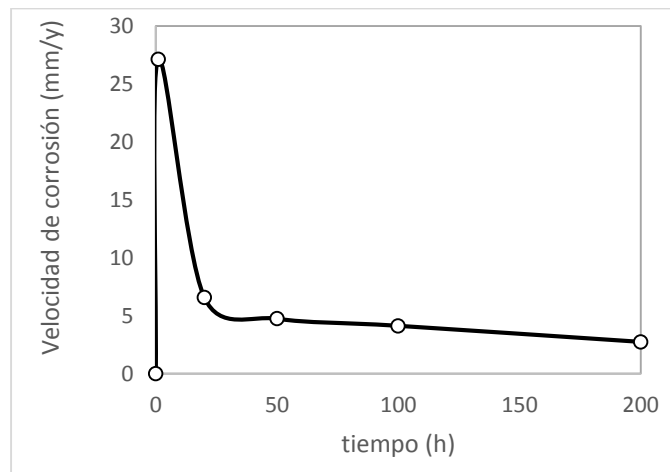
las imágenes de SEM apreciadas en la Figura 41; donde se evidenció un número menor de imperfecciones en la capa de espínela.

Figura 48. Velocidad de crecimiento de las capas externa e interna a 650 °C



Respecto a la velocidad en corrosión, la Figura 49 permite concluir que tras 200 h de oxidación a 650 °C la corrosión es severa, superando por mucho el límite máximo (0,25 mm/y) indicado por la norma NACE RP0775-2005¹⁷⁵.

Figura 49. Velocidad de corrosión del acero P91 a 650 °C en el ambiente de oxidación



¹⁷⁵ NACE International Op. Cit.

A continuación, la Tabla 16 muestra las constantes cinéticas y velocidad de corrosión obtenidas a 650 °C.

Tabla 16. Constantes cinéticas y velocidad de corrosión a 650 °C después de 200 h de oxidación

	Capa externa ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa interna ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa total ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Ganancia de masa ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
Constantes Cinéticas	$2,5 \times 10^1$	$2,0 \times 10^1$	$9,1 \times 10^1$	$1,9 \times 10^0$	2,7

3.3.5 Oxidación del acero P91 a 750 °C

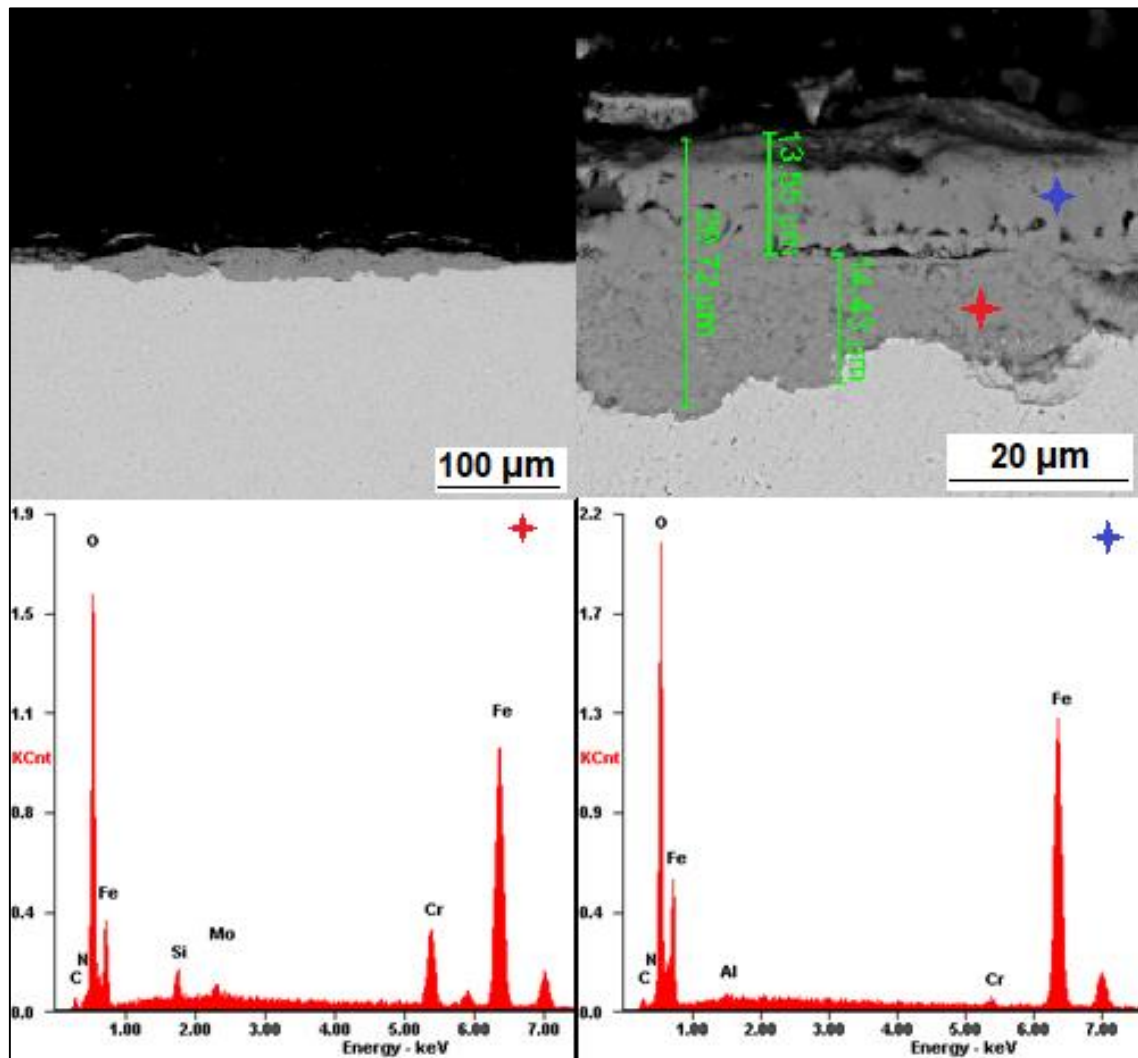
3.3.5.1 Análisis químicos

Morfología y composición elemental de las capas formadas: Como se puede observar en la imagen de SEM de la Figura 50, a la oxidación del acero P91 a 750 °C le corresponden altas velocidades de corrosión. En tanto que, el grosor de la capa de óxido después de 1 h fue 3 veces superior al grosor obtenido a 200 h/450 °C, 1,5 veces mayor que el grosor de 550 °C/200 h y cercano al de 650 °C tras 20 h. Por otra parte, también fue posible notar que la corrosión después de 1 h no es perfectamente continua y uniforme, señalando un crecimiento acelerado de nódulos ricos en óxidos de hierro.

Otra importante contribución que se aprecia en la Figura 50 es que permite visualizar con mayor claridad que la capa interna de óxido se forma dentro del acero P91. Esta capa interna es rica en cromo, mientras que la externa está compuesta de hierro casi en su totalidad, por lo tanto, una buena forma de seguir la longitud de acero consumida por la oxidación consiste en identificar el límite que separa estas dos capas.

El análisis de la morfología de las capas a 750 °C mostró la presencia de diversas fallas, tales como: múltiples vacíos, largas grietas en la capa externa y desprendimientos entre las capas y en la interfase metálica (ver Figura 51). Todos estos defectos ponen en evidencia la fragilidad de las capas de óxidos cuando son de gran tamaño.

Figura 50. SEM-EDS de la capa de óxido formada después de 1 h a 750 °C

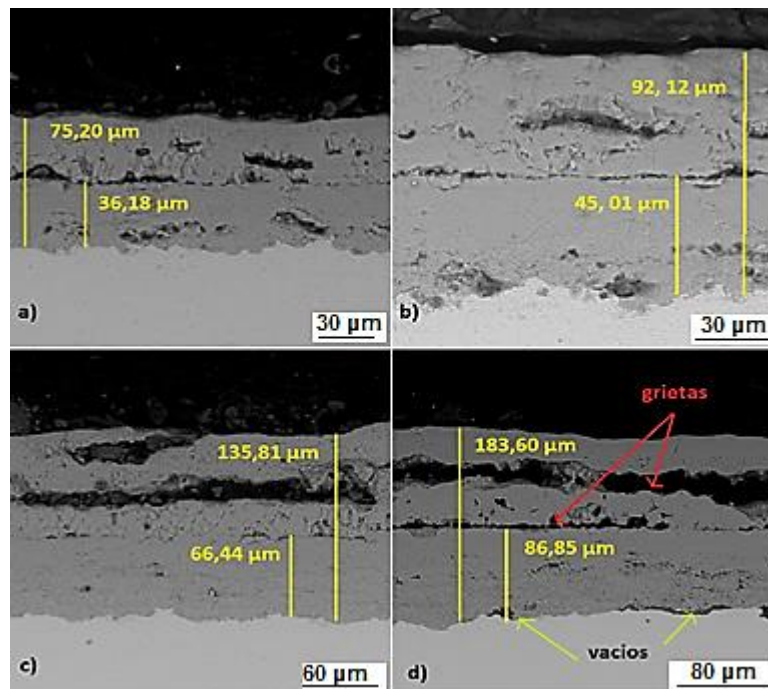


Por otro lado, la relación entre las capas externa e interna a esta temperatura se observó muy cercana a la unidad, lo que implica que la difusión de elementos desde

la aleación hacia el ambiente gaseoso se da con la misma facilidad que el ingreso de oxígeno que alimenta el crecimiento de la capa interna.

En cuanto a la composición de las capas de óxido se conservó la misma tendencia que se ha mostrado para las demás temperaturas evaluadas. El perfil elemental realizado a lo largo de la capa de óxido después de 200 h de corrosión a 750 °C se muestra en el Anexo B.

Figura 51. SEM de las capas de óxidos formadas después de: a) 20 h, b) 50 h, c) 100 h y d) 200 h a 750 °C

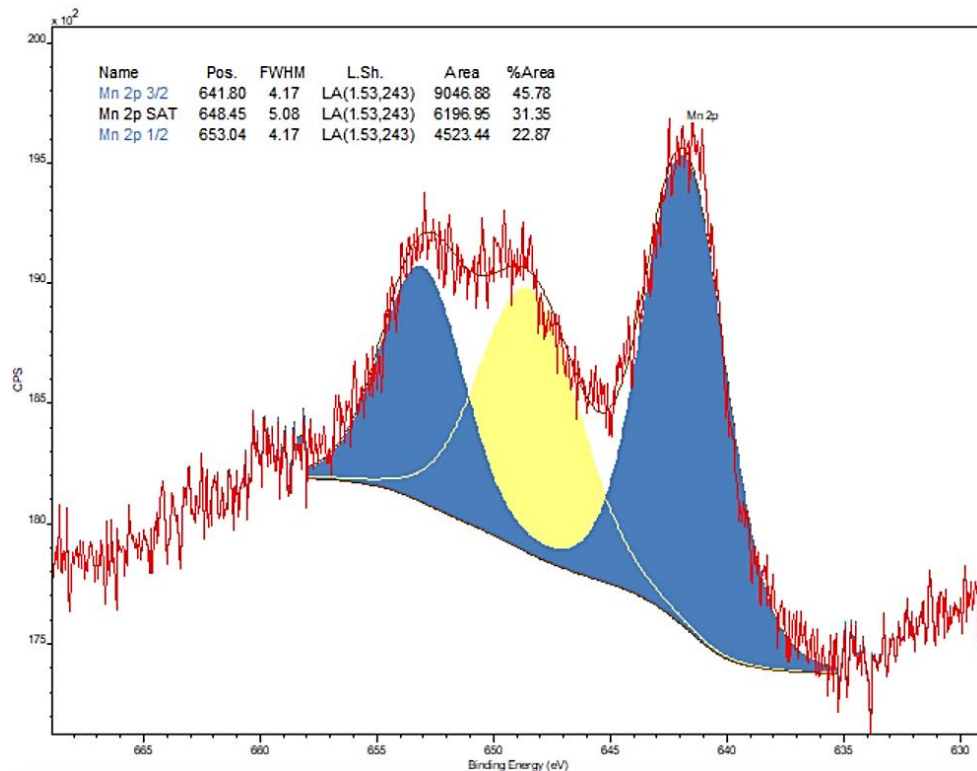


Fases encontradas en las capas: Al igual que las mediciones anteriores, el análisis de XRD se realizó en un difractómetro de polvo marca *BRUKER*, modelo *D8 ADVANCE* con geometría DaVinci, entre los ángulos 3,5 y 70 °2Theta. A partir, de esta medición se identificaron las especies cristalinas Fe_2O_3 y Fe_3O_4 sobre la capa de óxido formada tras 200 h de oxidación del acero P91 a 750 °C,

La presencia intermitente de la espinela en la capa interna se puede atribuir a los altos grosores obtenidos en la capa de óxidos de hierro, de la cual se puede decir que la hematita se ubica en la superficie y la magnetita en la parte intermedia entre la espinela y la hematita. Lo anterior se afirma teniendo en cuenta los resultados obtenidos en XPS, donde solo se encontró hematita en la superficie.

Composición de la superficie de las capas: En la Figura 52 se muestra solo el arreglo de la región Mn 2p, pero al igual que en los XPS anteriores también se dio la presencia de Fe_2O_3 y MoO_3 .

Figura 52. XPS de la región Mn 2p en ambiente de oxidación a 750 °C y 200 h de exposición



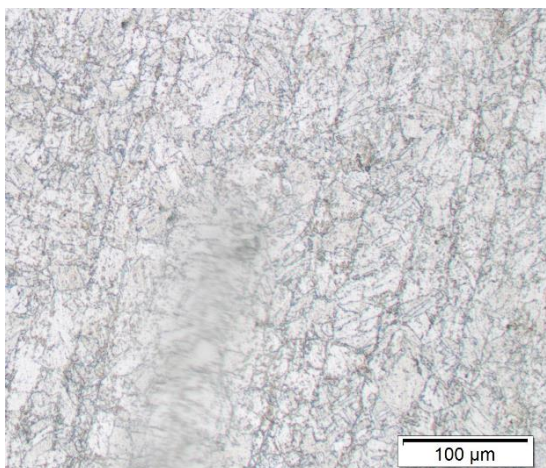
La presencia del compuesto Mn_xO_y en la posición Mn 2p-3/2 ~641,8 eV no permitió determinar con claridad el óxido formado, dado que el pico ubicado en ~648 eV no

es un satélite (*shake up*) típico de ninguno de los óxidos de esta familia^{176 177 178}. Finalmente, la cuantificación dio la siguiente composición porcentual: 42 %C, 36 %O, 20 %Fe, 1 %Mn y 1 %Mo, señalando que la difusión del elemento Mn alcanza la interfase gaseosa al igual que a 650 °C.

Hasta este punto, los resultados de la simulación dieron una buena idea de lo que podía ocurrir en condiciones reales con el proceso de oxidación del acero P91. La única especie que se quedó sin demostración fue el SiO₂, el cual no fue identificado en la superficie como el Mn o Mo, pero si en la capa interna a través del análisis de SEM-EDS.

3.3.5.2 Análisis físicos: La micrografía obtenida para la muestra de acero oxidada a 750 °C después de 200 h señaló un aumento en el tamaño de grano de 8 a 7. En adición, su microestructura observada en la Figura 53 presenta múltiples carburos precipitados sobre la matriz ferrítica del acero P91, ver Figura 13 para comparar con estado inicial.

Figura 53. Micrografía del acero P91 al ser oxidado durante 200 h a 750 °C



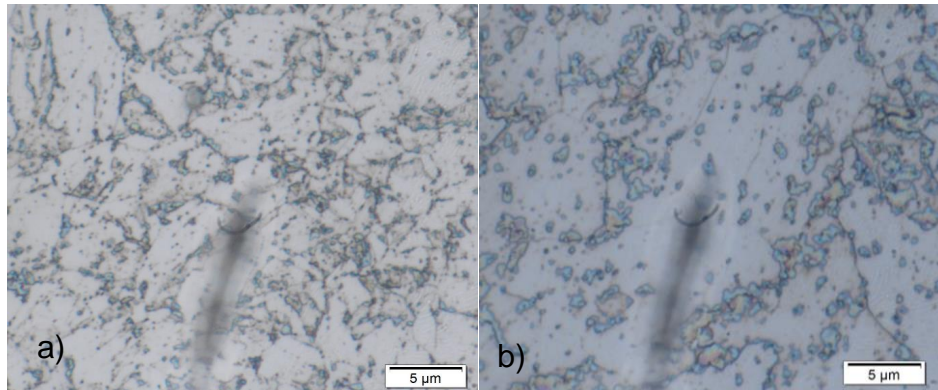
¹⁷⁶ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

¹⁷⁷ FISHER T., Op. Cit.

¹⁷⁸ BIESINGER M., PAYNE B., GROSVENOR A., LAU L., GERSON A., and SMART R., Op. Cit.

Para un análisis más claro de la microestructura del acero P91, después del tratamiento térmico durante 200 h continuas, se recuerdan los diagramas de la Figura 14, de los cuales se pudo notar que el acero no presentó cambios de fases a 750 °C. Los carburos precipitados se agruparon en los límites de grano, tomando una forma globular de mayor tamaño al mostrado previamente al tratamiento térmico. Esta precipitación en los límites de grano tiende a generar sensibilidad en la aleación, desgastando los elementos pasivadores de la corrosión (como lo es el Cr en el acero P91) y finalmente generando corrosión intergranular (ver Figura 54).

Figura 54. Micrografías: a) inicial del acero y b) después de 200 h a 750 °C en el ambiente de oxidación, 1500 X



Por su parte, los resultados de microdureza y dureza indicaron cambios leves (ver Tabla 17). Sin embargo, para mayores tiempos de evaluación se espera una disminución en ambas propiedades, producto de la migración preferible de los carburos a los bordes de grano, dando lugar a una matriz altamente ferrítica, la cual es de carácter blando por su limitada difusión de carbono.

Tabla 17. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h de oxidación a 750 °C

	Inicial	Después de 200 h a 750 °C
HRA	47,0	49,8
HV	229,4	226,4

3.3.5.3 Cinética de corrosión. La tendencia de las anteriores temperaturas se mantuvo también a 750 °C. Analíticamente, el ajuste parabólico es el que mejor describe el crecimiento de las capas de óxidos y la ganancia de masa de la capa dúplex depositada sobre el acero P91. En las Figuras 55 y 56 se pueden apreciar estas tendencias.

Figura 55. Cinética de crecimiento de la capa de óxido y ganancia de masa a 750 °C en el ambiente de oxidación

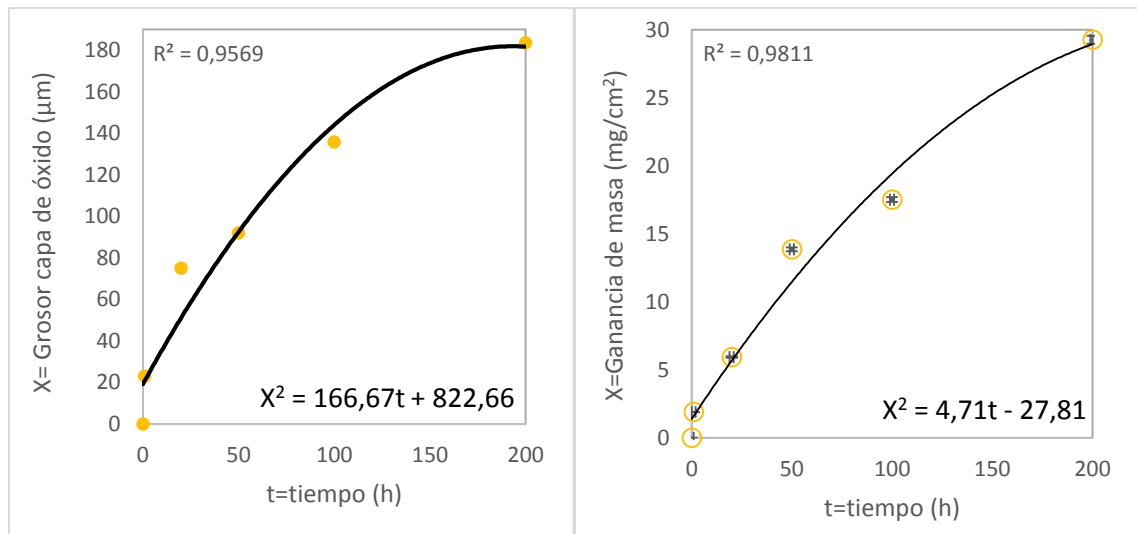
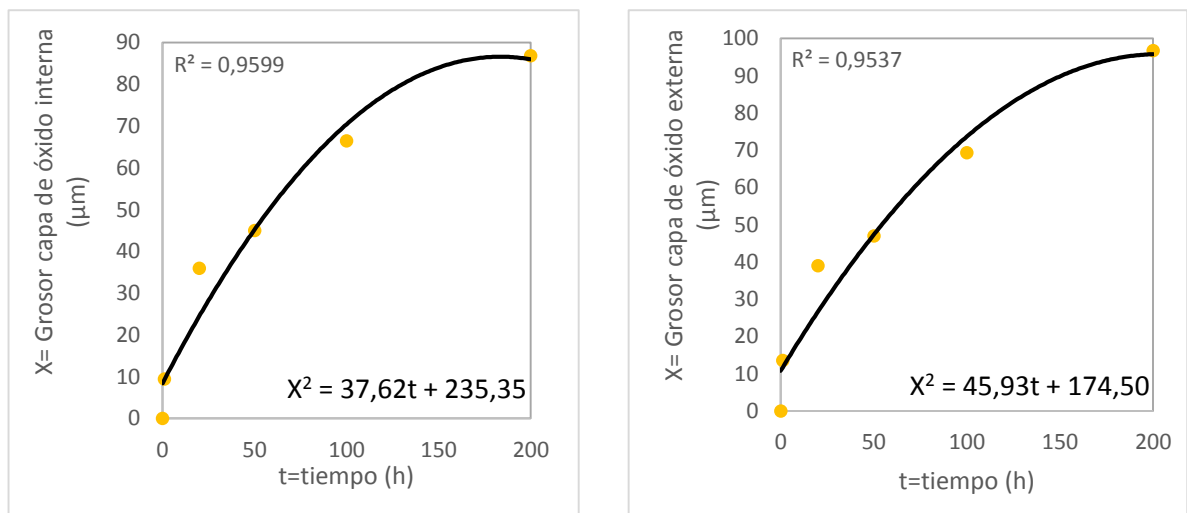


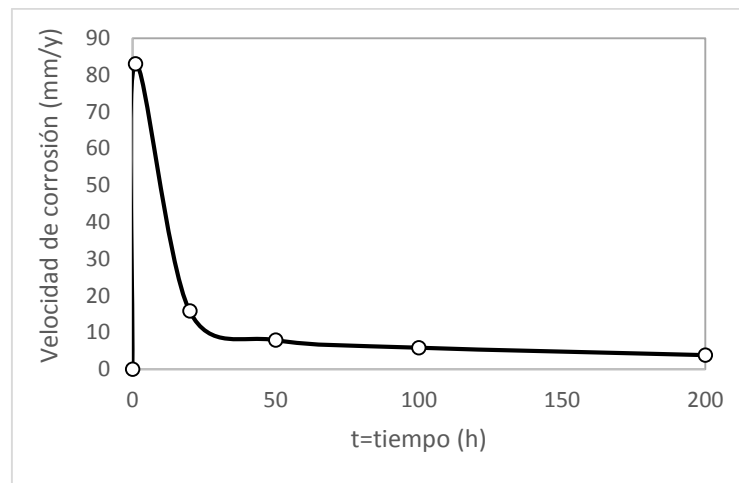
Figura 56. Cinética de crecimiento de la capa externa e interna formada a 750 °C en el ambiente de oxidación



La velocidad de crecimiento de la capa externa mantiene una velocidad de corrosión ligeramente mayor a la interna, producto de la alta facilidad de los cationes de Fe para ser transportados hacia la interfase gaseosa.

La velocidad de corrosión para esta temperatura tendió a estabilizarse cerca del valor 4 mm/y, 16 veces el valor límite de la corrosión alta según la NACE RP0775-2005¹⁷⁹. En otras palabras, esta velocidad de corrosión consumiría las muestras evaluadas de 2 mm de espesor en poco más de 3 meses (considerando su corrosión uniforme en todas las caras).

Figura 57. Velocidad de corrosión del acero P91 a 750 °C en el ambiente de oxidación



A continuación, la Tabla 18 muestra las constantes cinéticas obtenidas y la velocidad de corrosión del acero a 750 °C después de 200 h de oxidación.

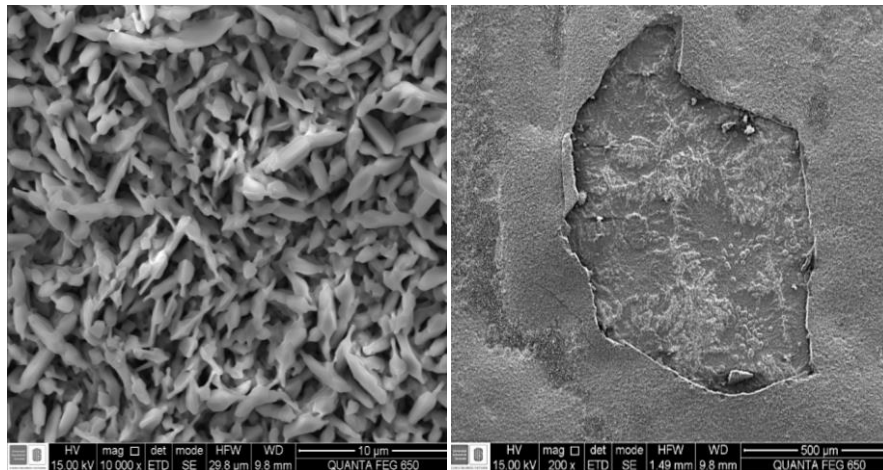
¹⁷⁹ NACE International, Op. Cit.

Tabla 18. Constantes cinéticas y velocidad de corrosión a 750 °C después de 200 h de oxidación

	Capa externa ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa interna ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Capa total ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	Ganancia de masa ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
Constantes Cinéticas	$4,6 \times 10^1$	$3,8 \times 10^1$	$1,7 \times 10^2$	$4,7 \times 10^0$	3,8

3.3.6 Morfología de la superficie, *mapping* transversal y topografía de la capa de óxido formada sobre el acero P91. A partir de una observación de la imagen derecha de la Figura 58, es notable la tendencia al desprendimiento que acompaña el crecimiento acelerado de la capa de óxidos de hierro. Por su parte, la imagen de la izquierda permite apreciar la apariencia de los cristales de hematita en la superficie de la capa.

Figura 58. Superficie de la capa de óxido formada a 750 °C después de 200 h

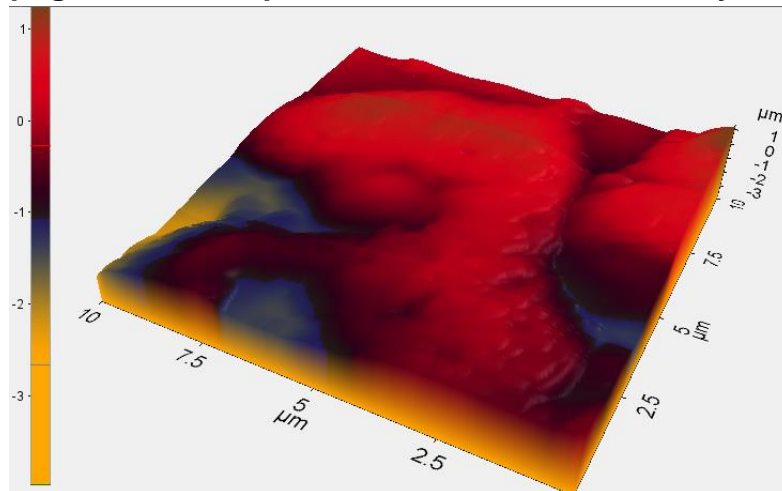


Por otro lado, la textura de la superficie de la capa de óxido no es uniforme, favoreciendo el fácil ingreso de las especies presentes en el ambiente corrosivo, en tanto que, se aprecian nódulos en crecimiento en la región subyacente a la zona del desprendimiento.

Una topografía de la superficie de la capa ayuda a confirmar su no uniformidad. Por medio de la técnica de AFM se evaluó una región de $10 \times 10 \mu\text{m}$ en la superficie de una capa de óxido de hierro como se muestra en la Figura 59. Los resultados de la medición dejaron ver múltiples valles en la morfología superficial. Adicionalmente, se obtuvo una rugosidad superficial promedio de $0,513 \mu\text{m}$.

La topografía obtenida se complementa con lo observado en la Figura 58, ya que los valles encontrados en la topografía de la capa externa se pueden relacionar con desprendimientos localizados en la capa externa, convirtiendo dichas zonas en zonas donde se promueve el ingreso de otros agentes corrosivos.

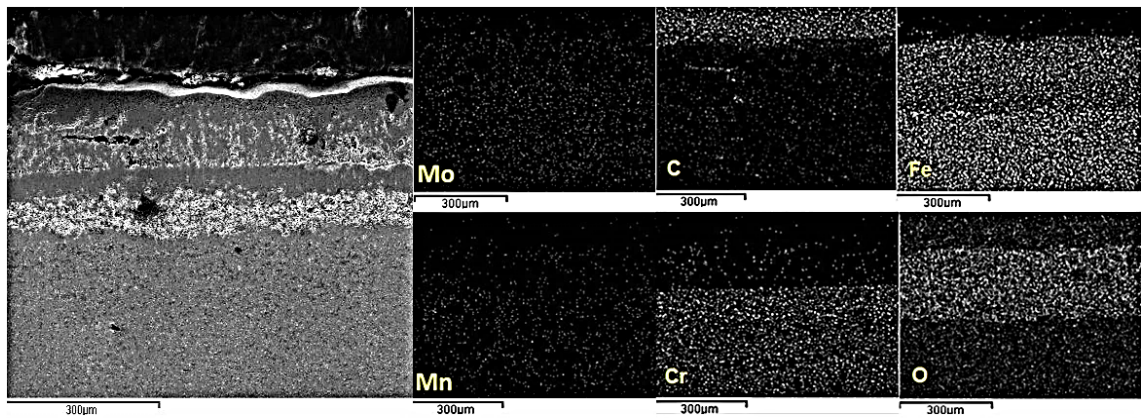
Figura 59. Topografía de la capa de óxido formada a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ y 200 h



En otros resultados, se realizó un *Mapping* elemental para confirmar los comportamientos obtenidos en todas las temperaturas y tiempos evaluados. En la Figura 60 se observan las regiones correspondiente al: Fe, Cr, O, Mo, Mn, C y Si.

Los elementos con importante abundancia se muestran un brillo intenso, es decir, que el Mo y Mn no se encuentran en cantidades importantes entre las capas de óxido, mientras que el Cr, O y Fe confirman la morfología dúplex de la capa de óxido. Finalmente, la identificación de carbono se relaciona con la resina del *mounting*.

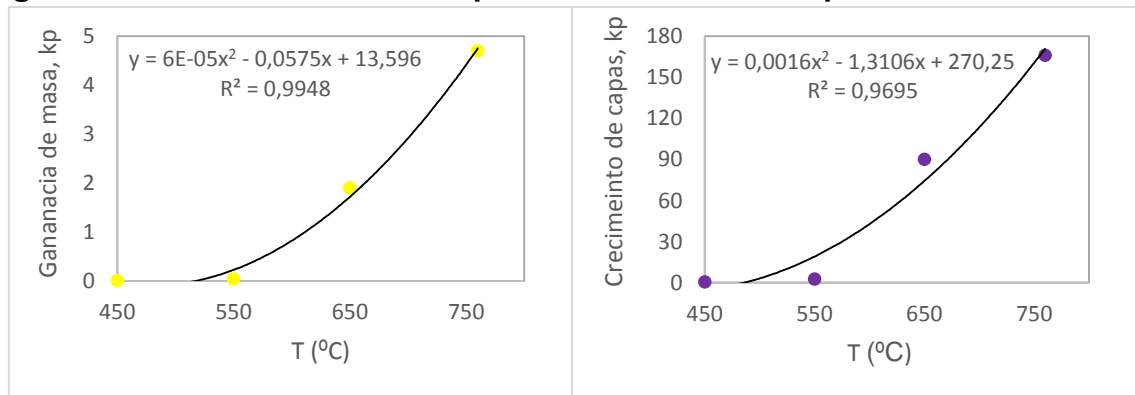
Figura 60. Mapping de la sección transversal de la capa de óxido formada a 750 °C después de 200 h



3.3.7 Estudio de las constantes cinéticas y energía de activación. Este estudio se realizó con el objetivo de determinar las tendencias de las constantes cinéticas obtenidas para cada temperatura evaluada. La relación encontrada entre dichas variables fue cuadrática, como se puede ver en la Figura 61.

La dispersión de los datos obtenidos de ganancia de masa y del grosor de las capas de óxido se explica por la imperfección de las técnicas de medición y la preparación de las muestras, puesto que, en los ensayos gravimétricos se presentaban con regularidad pequeños desprendimientos de la capa de óxido. Por su parte, al hacer el montaje de los cupones en las resinas para llevar a SEM ocurría algo similar.

Figura 61. Constantes cinéticas parabólicas contra temperaturas evaluadas



En otros análisis, para determinar la energía de activación del acero P91 en las condiciones evaluadas de oxidación se utilizó la ecuación de Arrhenius (1).

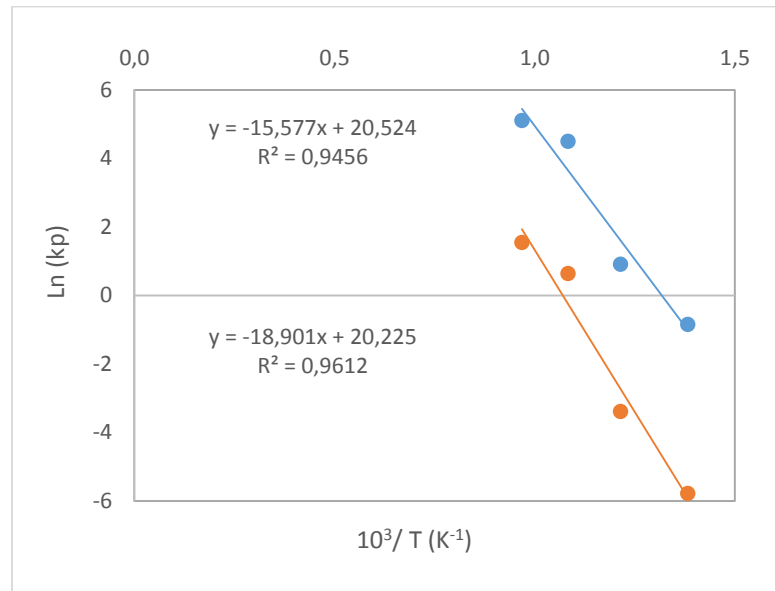
$$k_p = k_0 e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad (1)$$

En esta ecuación k_p es la constante parabólica, k_0 la constante para condiciones conocidas o factor de frecuencia, R la constante de los gases ideales, T la temperatura en K y Q la energía de activación. Para este cálculo se realizó una regresión lineal de la ecuación (1) con las constantes cinéticas obtenidas para todas las temperaturas (ver Tabla 19 y Figura 62).

Tabla 19. Resumen de las constantes cinéticas de oxidación obtenidas en todas las temperaturas evaluadas

	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
Capa total ($\mu\text{m}^2/\text{h}$)	$4,3 \times 10^{-1}$	$2,5 \times 10^0$	$9,1 \times 10^1$	$1,7 \times 10^2$
Ganancia de masa ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$)	$3,1 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^0$	$4,7 \times 10^0$

Figura 62. Linealización de la ecuación de Arrhenius para el cálculo de la energía de activación



Los valores obtenidos de la energía de activación fueron $Q = 157,1 \text{ kJ/mol}$ y $129,5 \text{ kJ/mol}$ para la ganancia de masa y el crecimiento de la capa de óxido respectivamente. Estos valores son comparables con los derivados de un estudio realizado en el rango de temperaturas de 575 a 750 °C sobre el acero T91, en un ambiente de vapor de agua y argón entre 14 y 329 h de oxidación¹⁸⁰.

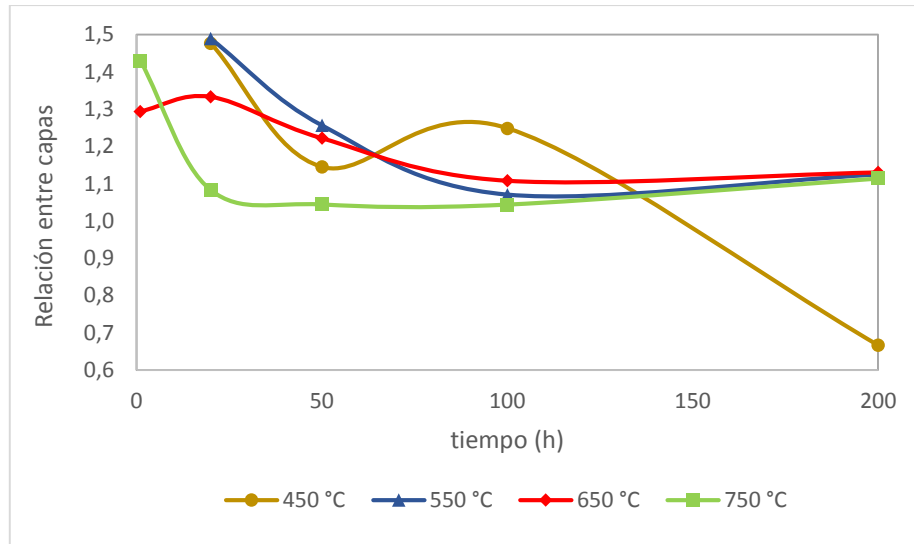
Los valores reportados en dicho estudio fueron $Q = 224,8 \text{ kJ/mol}$ y $207,9 \text{ kJ/mol}$ para el crecimiento de la capa de óxido y la ganancia de masa respectivamente. Estos resultados fueron mayores a los obtenidos en el ambiente de estudio de O_2/H_2O empleado este trabajo, lo que indica una mayor severidad cuando trabajan en conjunto ambos agentes oxidantes, dando lugar a una menor energía de activación de las reacciones con los elementos en la aleación.

Por otro lado, los cálculos de la energía de activación para la capa interna y externa arrojaron valores muy cercanos, entre 140 y 120 kJ/mol , cuyo promedio esta

¹⁸⁰ LAVERDE D., GÓMEZ T., and CASTRO F., Op. Cit.

representado por la energía de activación de la capa total; esto se debe a que la relación entre estas capas es muy cercana a uno, tal y como se deja ver en la tendencia mostrada en la Figura 63, excepto en 450 °C/200 h donde se presentó un valor atípico.

Figura 63. Relación entre la capa externa e interna en la oxidación



3.3.7 Mecanismo de oxidación propuesto para el acero P91. Para proponer este mecanismo se tuvieron en cuenta las conclusiones más relevantes sugeridas por los resultados presentados en este capítulo, excepto los resultados de los análisis físicos, los cuales, en este caso no están estrechamente relacionados con el fenómeno de oxidación, sino, que más bien las caracterizaciones físicas son más sensibles a los tiempos y temperaturas implementados.

Inicialmente, antes de generar la corrosión a alta temperatura del acero P91, este ya ha desarrollado una capa nanométrica de Cr_2O_3 y $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_2^{+3}\text{O}_4$. Otros elementos, como es el caso del Mo y Mn requieren de una mayor energía de activación para su difusión y oxidación superficial.

A continuación, después de solo 1 h de corrosión ocurre una rápida nucleación de óxidos sobre la aleación, sin embargo, esta capa de óxido puede ser discontinua; con zonas de espesores nanométricos y nódulos micrométricos ricos en óxidos de hierro de rápido crecimiento, dependiendo de la temperatura de corrosión.

Respecto a la morfología de la capa de óxido, a partir de 1 h de oxidación a 750 °C, también se pudo inferir que es de comportamiento dúplex; compuesta de una capa interna de espinela $\text{Fe}^{+2}\text{Cr}_2\text{O}_3$ (formada en el volumen de la aleación consumido) y una capa externa rica en Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , con este último óxido de estabilidad termodinámica con el medio oxidante.

Los procesos difusivos mostraron un importante incremento a 650 y 750 °C, dando lugar inclusive a la presencia de Mn_xO_y en la superficie. De la misma manera, se condensaron múltiples poros a lo largo de toda la capa de óxido, así como desprendimientos entre las capas, en la capa externa y en la misma interfase óxido/aleación.

Por otra parte, la relación entre la capa externa e interna se mantuvo levemente superior a la unidad, tendiendo a igualar su relación con el paso del tiempo y el incremento de la temperatura; indicando que la velocidad de crecimiento de la capa de óxidos de hierro es tan importante como la de espinela.

Las observaciones anteriores implican que la difusión de elementos a través de las capas no representa un gran obstáculo, lo que lleva a proponer que tanto las vías utilizadas para el transporte de cationes y aniones son rápidas, es decir, la tasa de crecimiento no es controlada por la interfase gas/óxido, en su lugar la velocidad de oxidación es controlada por el grado de protección de la capa interna, que al ser la más compacta entorpece el transporte de los cationes metálicos. Además, al tiempo que la capa interna se va volviendo porosa, todo el transporte de masa se ve

controlado por la velocidad de difusión de los cationes metálicos al ambiente corrosivo.

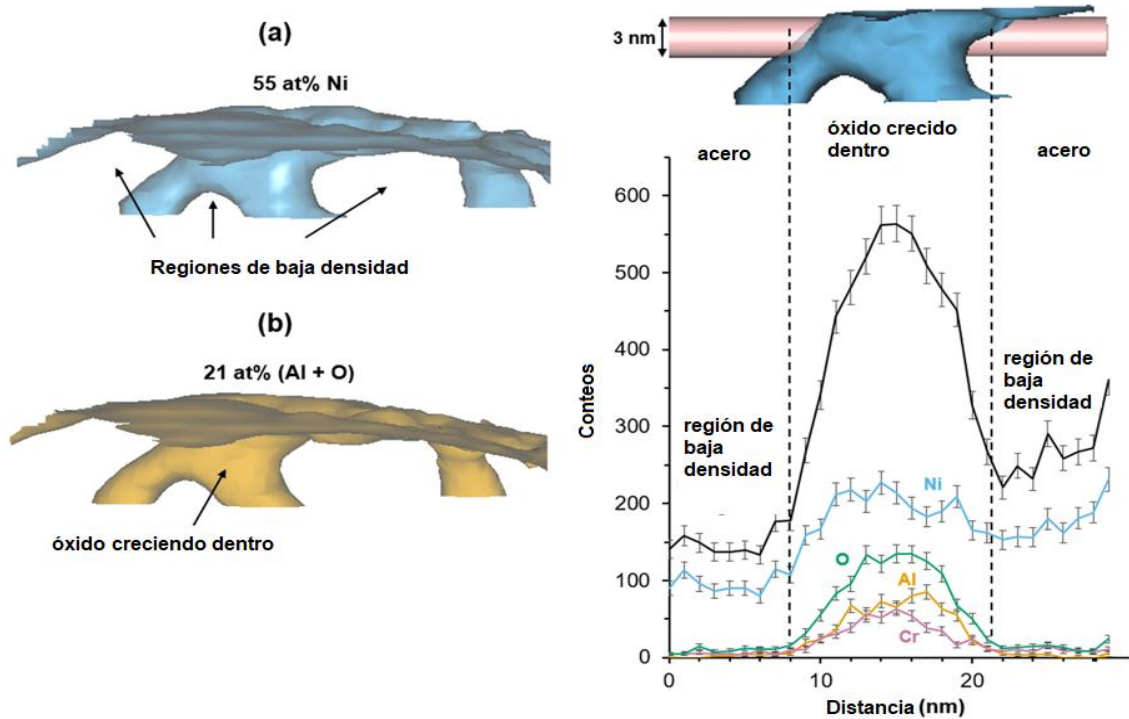
Teniendo en cuenta la observación anterior, se sugiere la presencia de un mecanismo de crecimiento diferente para cada capa. La capa externa se forma por la difusión de los cationes Fe^{+2} y Fe^{+3} para alcanzar la especie O_2 de abundancia en la interfase gas/óxido, mientras que la capa interna se forma en el interior del metal gracias al transporte de O_2 y/o H_2O a través de la interfase óxido/aleación.

En relación con estos argumentos, la capa de óxido interna requiere de la presencia de nanocanales de rápido transporte de masa (para las especies O_2 y H_2O), cuya existencia ha sido probada en capas de óxidos formadas a altas temperaturas a través de la técnica de *Atom Probe Tomography*, APT (ver Figura 64).

La formación de estos nanocanales requiere de la presencia de múltiples vacancias en las capas de óxido, las cuales dan lugar a macrocavidades durante su coalescencia, construyendo diversas rutas para el transporte de las especies oxidantes a la interfase metálica. Una evidencia de lo anterior se pudo notar principalmente en las Figuras 41 y 51 de este capítulo.

Por lo tanto, una vez superada la fase inicial de crecimiento de la capa de óxido, dominada por la rápida difusión de cationes y especies oxidantes en la interfase óxido/aleación, se hace importante la conducción de las especies oxidantes a través de nanocanales, los cuales, a su vez dependen de la difusión en estado sólido de los cationes metálicos, creando espacio disponible para la formación de la nueva espinela. De esta forma, a pesar de que la capa total de óxido se hace más gruesa, la velocidad de crecimiento de la capa interna no se ve reducida. Todo esto se ve favorecido a altas temperaturas y tras largos tiempos de exposición, ya que así se incrementa la precipitación de sitios vacantes.

Figura 64. ATP en la interfase óxido/aleación mostrando la presencia de a) Ni y b) Al en los nanocanales, así como c) el perfil unidimensional del óxido que crece al interior



Fuente: OLEKSAK R. P., KAPOOR M., PEREA D. E., and HOLCOMB G. R., “The role of metal vacancies during high-temperature oxidation of alloys,” *Mater. Degrad.*, vol. 25, no. 2, pp. 1–25, 2018

Por otro lado, la oxidación fue más agresiva en la capa externa en la cual hacen sinergia varios efectos negativos con mayor facilidad, tal y como lo demostraron Ehlers *et al.*¹⁸¹ al hacer seguimiento con isotopos de O^{16} y O^{18} a las moléculas de H_2O y O_2 ; para las cuales se determinó que la especie H_2O alcanza la interfase óxido/aleación, pero que es más abundante en la capa externa, mientras que las moléculas de O_2 se encuentran en mayor proporción en la capa interna.

La evidencia experimental sugerida indica que el vapor de agua es un buen constructor de canales, en tanto que tiende a producir formación de vacancias por

¹⁸¹ EHLERS J. et al., Op. Cit.

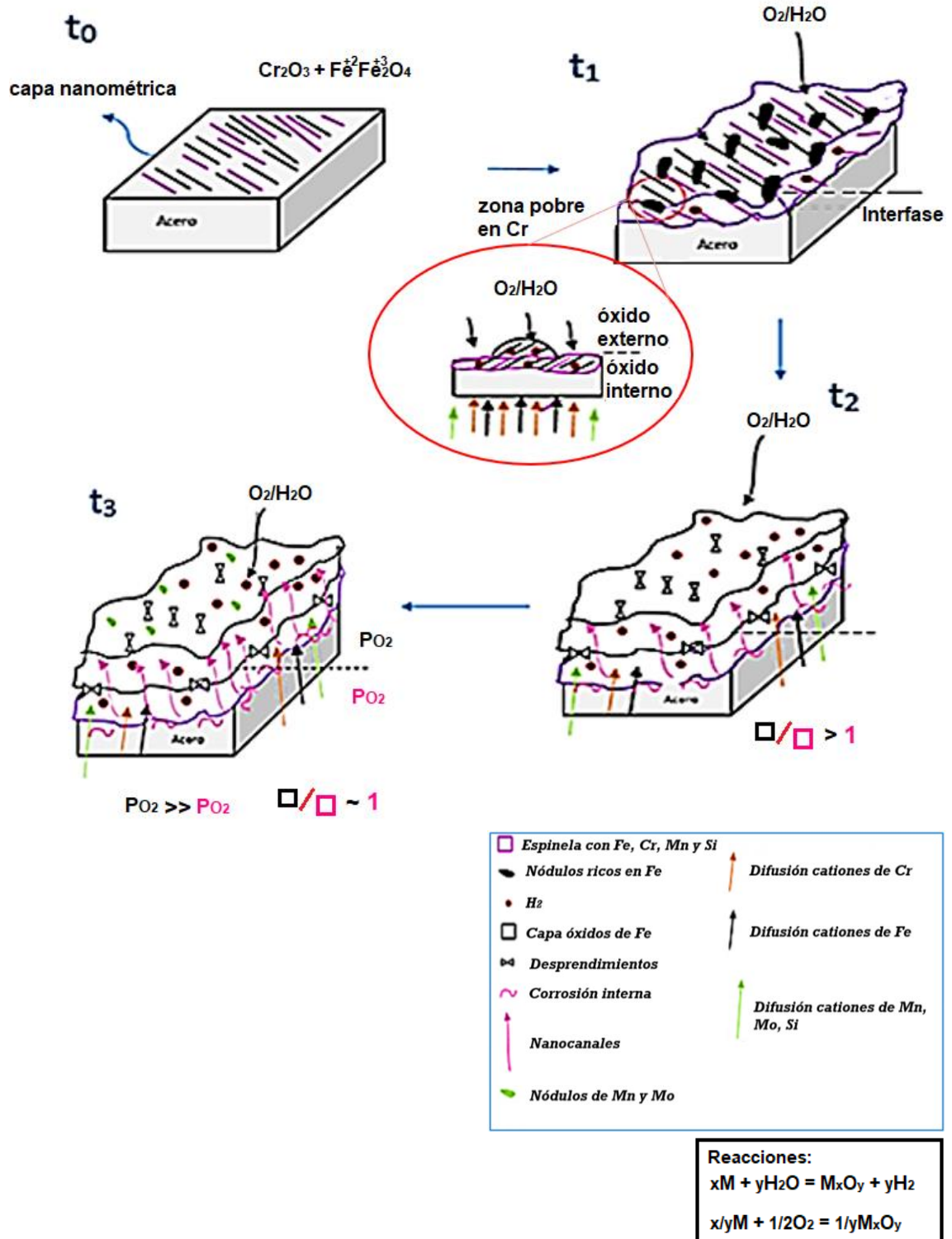
especies volátiles¹⁸², generación de poros por acumulación de H₂ y *breakaway oxidation* cuando $P_{H_2O}/P_{O_2} > 1$ ¹⁸³.

La severidad de las observaciones anteriores fue proporcional al aumento de la temperatura. Sin embargo, el cálculo de la velocidad de corrosión puso en evidencia al acero P91 incluso a la temperatura de 450 °C tras 200 h de evaluación, lo que se explica en parte por la baja energía de activación de los elementos del acero en el medio oxidante de estudio. Finalmente, en la Figura 65 se puede observar el mecanismo de oxidación propuesto.

¹⁸² PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., Op. Cit.

¹⁸³ EHLERS J. et al., Op. Cit.

Figura 65. Mecanismo de oxidación del acero P91 en un ambiente de refinería



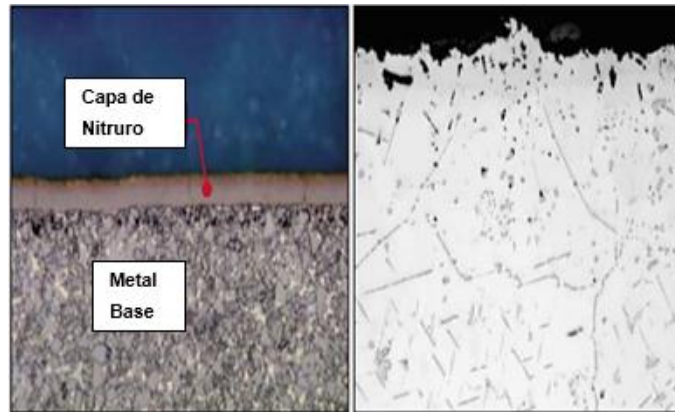
4. NITRURACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA

4.1 ANTECEDENTES

Si bien, la nitruración no es uno de los principales efectos corrosivos de importancia en el sector industrial, más aún en el proceso de combustión, sigue siendo un fenómeno que se ha reportado en diversos ambientes y aleaciones. No obstante, los procesos desarrollados a altas temperaturas, como los discutidos en el presente trabajo, aumentan la probabilidad de su activación, razón por la cual este tipo de corrosión requiere ser considerado.

A pesar de que la oxidación representa el efecto corrosivo mayoritariamente dominante en los aceros, la nitruración interna puede tener lugar cuando la morfología de las capas de óxido depositadas no es compacta, acelerando la ruptura por *creep corrosión* de las aleaciones. Adicionalmente, la nitruración también puede ser superficial dando lugar a la formación de películas delgadas, para lo cual se requieren ambientes libres de oxígeno (ver Figura 66).

Figura 66. Ejemplo de nitruración interna y externa en una aleación



Fuente: ROLLED ALLOYS RA, "Nitriding," Rolled Alloys. [Online]. Available: <https://www.rolledalloys.com/technical-resources/environments/nitriding/>. [Accessed: 06-Mar-2019].

Algunos de los ambientes en los que favorece la nitruración están compuestos por los gases N_2 , N_2/O_2 , N_2/H_2 , HNO_3 y NH_3 ¹⁸⁴, cuyo éxito en la formación de nitruros es favorecido por la presencia del vapor de agua. Mientras que, el ácido nítrico y el amoníaco representan las especies químicas más nitrurantes, debido a que estos compuestos poseen una mayor facilidad de descomposición para liberar los átomos de N.

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. Este tipo de corrosión se conoce también como corrosión interna¹⁸⁵, la cual tiende a aumentar el volumen de la aleación, generando su fragilización y haciéndola más propensa a la fractura.

Entre los productos de corrosión generados por atmósferas con concentraciones altas de nitrógeno y temperaturas superiores a 500 °C, están los nitruros del metal

¹⁸⁴ YOUNG D., Op. Cit.

¹⁸⁵ LAI G., Op. Cit.

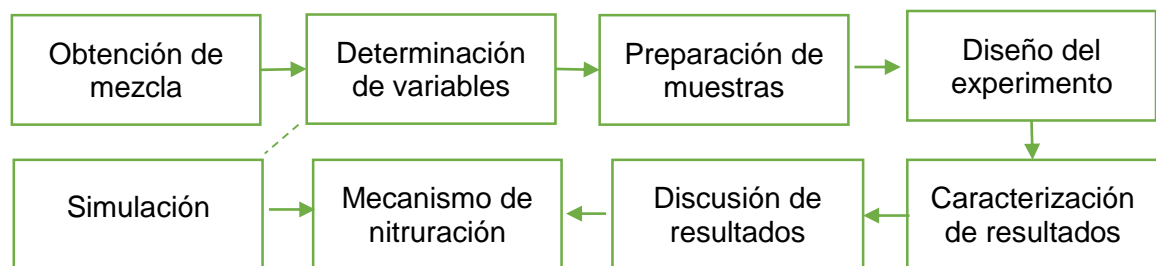
base (Fe_2N , Fe_4N) y del metal más selectivo a la oxidación (CrN y Cr_2N) para aleaciones Fe-Cr¹⁸⁶.

En el caso puntual del acero P91 la nitruración no ha sido ampliamente estudiada, más bien, se ha priorizado en entender el mecanismo de acción de la oxidación en atmósferas del tipo N_2/O_2 ¹⁸⁷, razón por la cual surgió la necesidad de estudiar su posible participación en ambientes de combustión.

4.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA NITRURACIÓN

Los pasos metodológicos empleados en cada capítulo están estrechamente relacionados, sin embargo es oportuno dar conocer los pequeños cambios que conlleva la evaluación de cada fenómeno corrosivo. A continuación, en la Figura 67 se presenta el esquema metodológico empleado para la evaluación del fenómeno de nitruración.

Figura 67. Metodología para evaluación de nitruración simulada en un ambiente de refinería



4.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de nitruración.

Teniendo en cuenta los PTC calculados y presentados en la Tabla 5, se seleccionó

¹⁸⁶ JOHN R., "Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys," in Shreir's Corrosion, Houston: Shell Global Solutions, 2010, pp. 240–270

¹⁸⁷ EHLERS J. et al., Op. Cit.

un ambiente de N₂-O₂-H₂O, el cual, como se muestra en la Tabla 20 mantuvo la relación aproximada de 1/10 de las especies O₂/H₂O.

Tabla 20. Composición molar del ambiente simulado de nitruración

	O ₂	H ₂ O	N ₂
% Molar	1,93	18,41	79,66

4.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. Las variables evaluadas se presentaron en la metodología general como temperatura y tiempo, para una presión atmosférica y un flujo másico constante de 0,02 kg/h.

Para obtener los flujos utilizados de la mezcla N₂/O₂ y H₂O se requirió calibrar la temperatura de humidificación del flujo volumétrico de N₂/O₂ en H₂O (ver Anexo A). Así, con las propiedades físicas de los gases a 298,15 K se calculó un flujo volumétrico de 212,18 cm³/min para la mezcla N₂/O₂ y 35,83 mg/min para el flujo másico de vapor de agua arrastrado en el burbujeador.

La preparación de los cupones de acero P91 se realizó siguiendo los lineamientos planteados en la fase 7 de la metodología del marco metodológico general.

4.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la nitruración. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones de nitruración empleadas. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente y las presiones parciales de oxígeno y nitrógeno.

4.2.4 Diseño experimental para la nitruración. El diseño experimental empleado en la evaluación de todos los ambientes es presentado en el marco general, ver Figura 7. En este caso puntual, el cilindro de gases secos consistió en una mezcla 97,6 %N₂ - 2,4 %O₂, la cual se humidificó en agua para una temperatura de 60 °C

en el burbujeador. Al final, los gases fueron liberados directamente al medio ambiente.

Las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

4.3 RESULTADOS DEL AMBIENTE DE NITRURACIÓN

4.3.1 Termodinámica de la nitruración. Los resultados obtenidos por el equilibrio termodinámico indicaron que para el ambiente de nitruración seleccionado la formación de nitruros no está precisamente favorecida (ver Figura 68). En su lugar, el ambiente de estudio promueve la formación de los mismos óxidos encontrados en el capítulo 3.

Por otra parte, el N_2 contenido en el ambiente tendió hacia la formación de NO, el cual tiene el potencial de liberar los átomos de N, entregando el átomo de oxígeno para la oxidación de cationes metálicos. Otras reacciones como la formación de NO_2 se encontró irrelevante (ver en Figura 68).

Respecto al diagrama de estabilidad de fases para el Fe, Cr y Mo, se obtuvieron las presiones parciales $P_{N_2} = 7,9 \times 10^{-1} atm$ y $P_{O_2} = 1,9 \times 10^{-2} atm$. En este caso, la P_{O_2} disminuyó alrededor de 5 veces respecto a su valor en el ambiente de solo oxidación, aun así el diagrama mostrado en la Figura 69 también señaló que no es termodinámicamente viable la presencia de nitruros.

Figura 68. Termodinámica del ambiente de nitruración

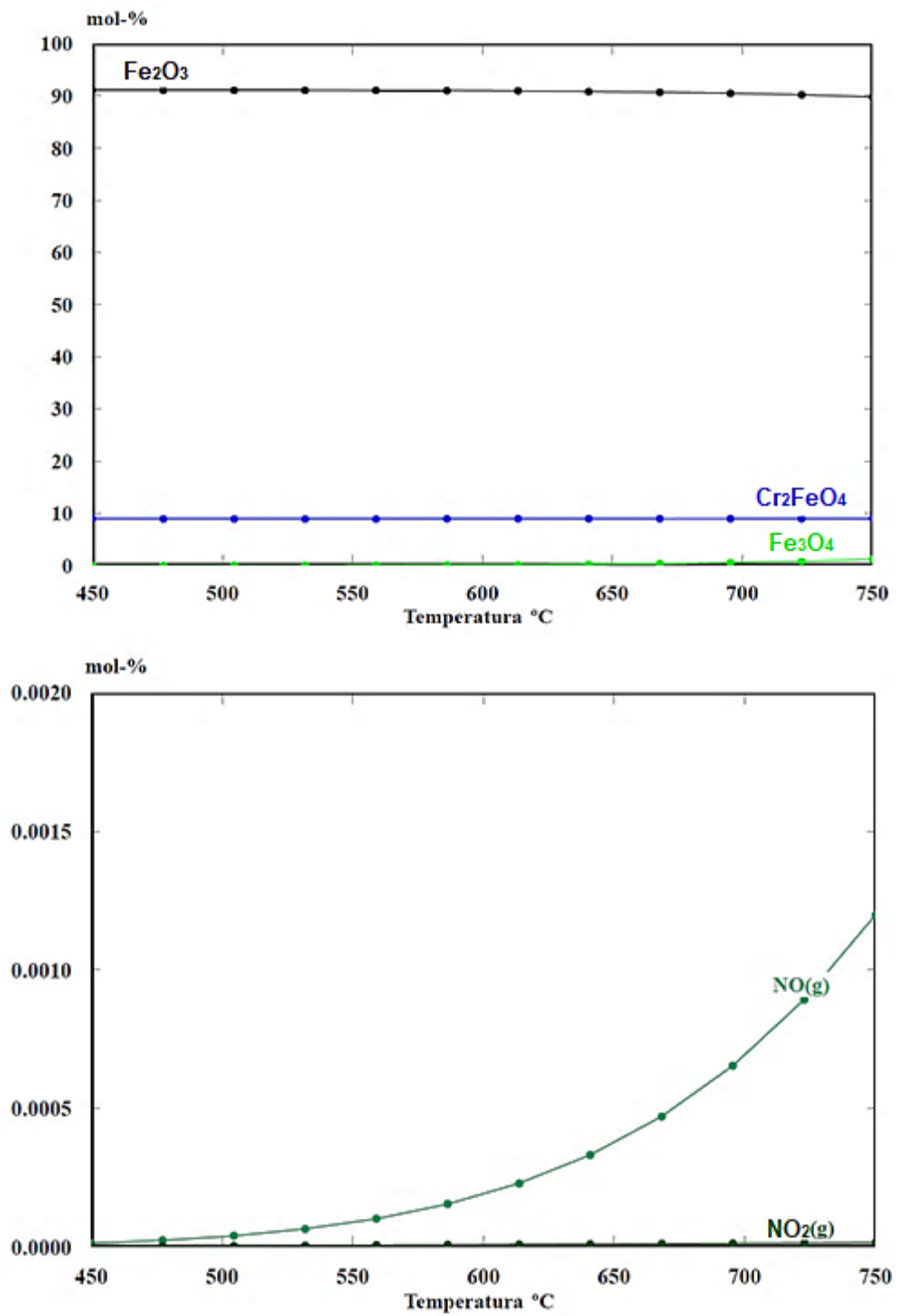
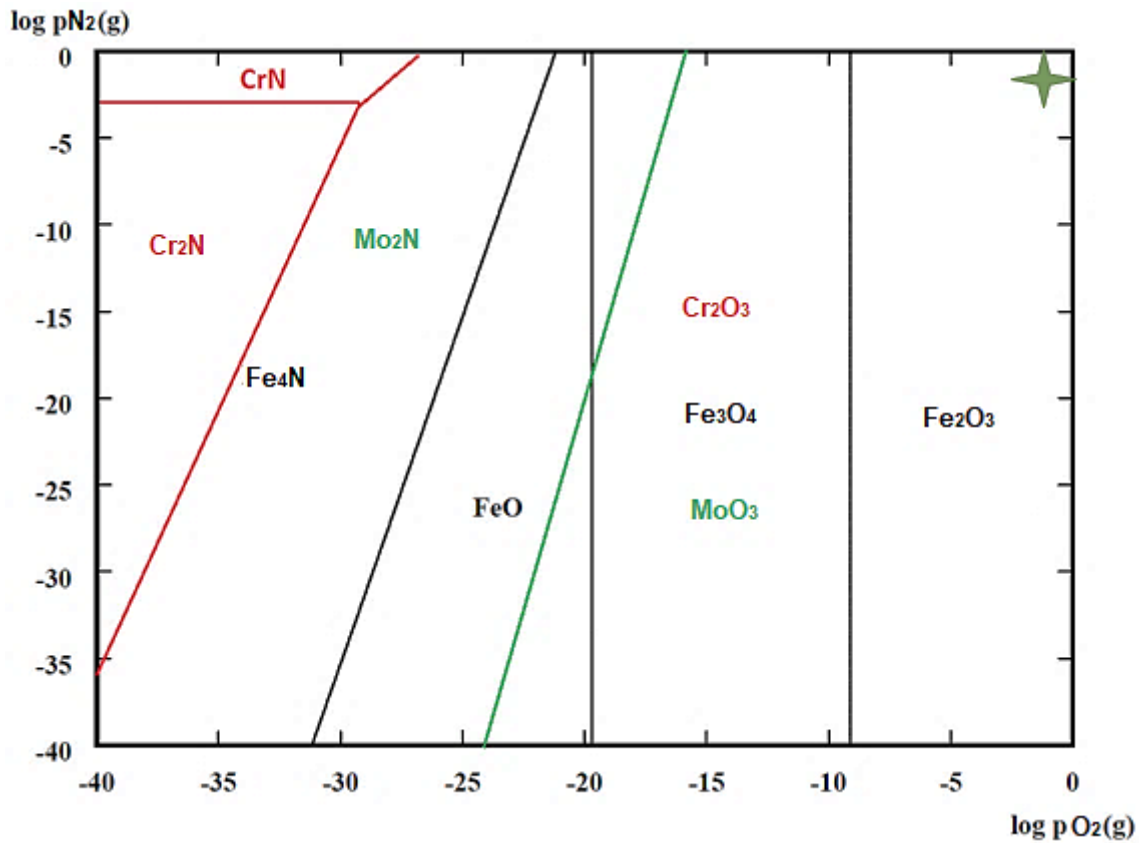


Figura 69. Diagrama de estabilidad de fases en atm para la nitruración a 750 °C



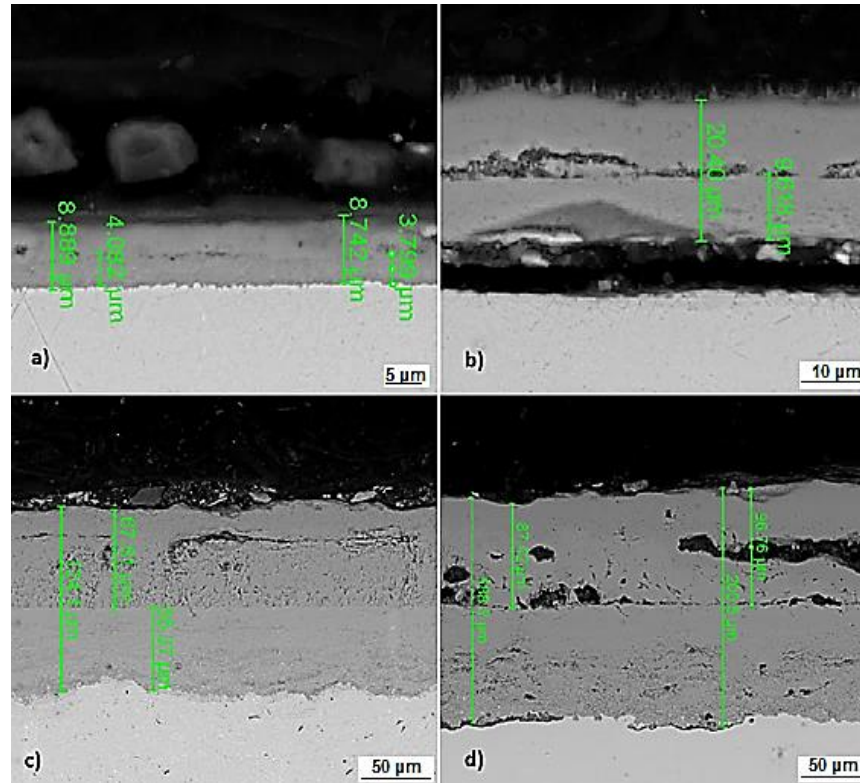
4.3.2. Análisis químicos

Morfología y composición elemental en las capas formadas: En el capítulo 3 el enfoque estuvo dirigido a realizar una inspección exhaustiva del fenómeno de oxidación sobre el acero P91, en este capítulo se presentan solo los resultados relevantes al fenómeno de nitruración, el cual, si bien tuvo lugar no fue posible identificarlo en todos los tiempos y temperaturas de estudio.

Respecto a la morfología de las capas de óxidos obtenidas en este ambiente, no se encontraron cambios apreciables, en otras palabras la nitruración o la presencia de una cantidad elevada de N₂ en el ambiente no representa una amenaza potencial

para el acero P91 en las condiciones evaluadas. Más aún, para bajos P_{O_2} su contribución a la ganancia de masa no sería apreciable¹⁸⁸.

Figura 70. SEM del acero P91 después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C en el ambiente de nitruración



La morfología de la capa de óxido en este ambiente también respondió a una estructura dúplex con la presencia de múltiples vacíos, tanto en la capa externa como en la interna. Adicionalmente, se observaron desprendimientos entre las capas y en la interfase óxido/aleación, al igual que en el ambiente de oxidación. Todos estos factores implican la múltiple condensación de rutas que facilitan la precipitación de nitruros localizados.

¹⁸⁸ LAI G., Op. Cit.

En lo que corresponde a la identificación por EDS, el perfil obtenido para el nitrógeno entre las capas no fue concluyente. En las mediciones superficiales solo se identificaron los elementos Fe y O, mientras que en el perfil transversal se reprodujo un patrón para el perfil de N con mucho ruido (ver Figura 71).

El perfil de N fue constante a lo largo de toda la capa de óxido, inclusive en la matriz metálica, por lo que pierde confiabilidad en su interpretación. Un comportamiento similar se observó con el perfil del V, Si y Mn, a diferencia de los elementos Fe, Cr, Mo, O y C. En cuanto al crecimiento de las capas obtenidas, los resultados fueron similares a los de oxidación, conservando una relación cercana a la unidad entre la capa externa e interna (ver en Figura 72).

Figura 71. Perfil elemental por EDS de la capa de óxido formada después de 200 h a 750 °C en ambiente de nitruración

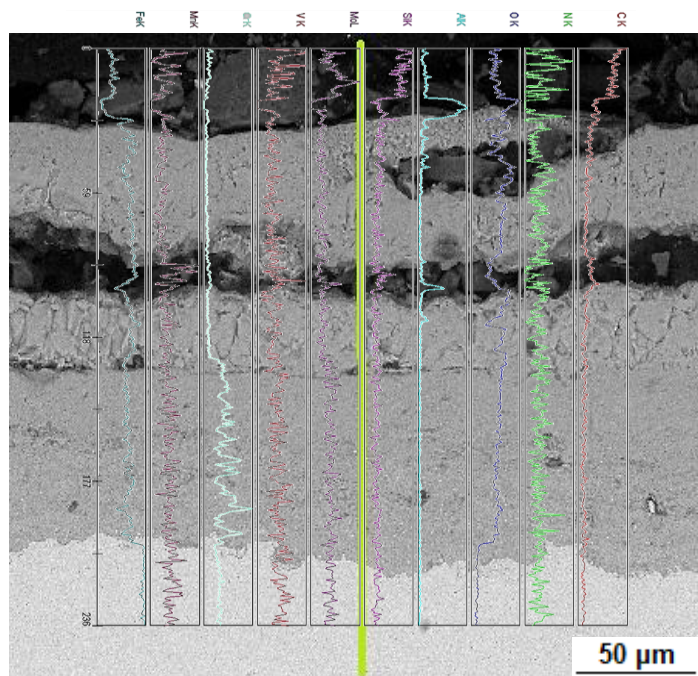
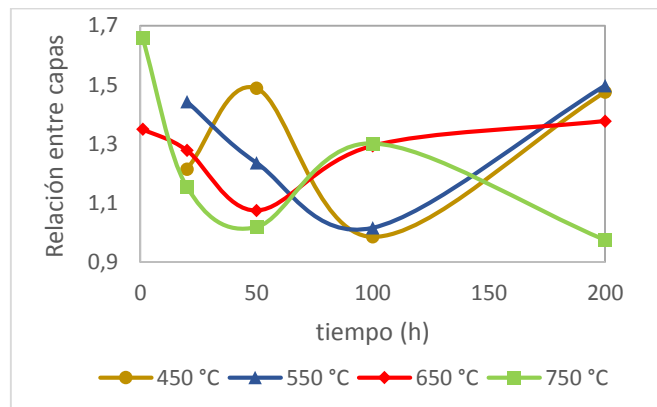


Figura 72. Relación entre capas externa e interna generada en ambiente de nitruración



Fases observadas entre las capas: Para la identificación de las fases cristalinas presentes en este ambiente se realizaron tanto análisis rasantes como convencionales a las muestras expuestas durante 200 h a cada temperatura de estudio. Los resultados obtenidos indicaron la presencia de las fases: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{FeO}(\text{OH})$, FeO , FeCr_2O_4 y Fe_4N (ver Figura 73). Otros nitruros determinados fueron el FeN , Fe_3N y $\text{Fe}_3\text{N}_{1,47}$ (ver Anexo C), de los cuales no hay muchos reportes en la literatura de corrosión por nitruración, pero si han sido determinados en el crecimiento controlado de películas de nitruros^{189 190}.

El nitruro de hierro Fe_4N ha sido reportado en diversos estudios de nitruración^{191 192 193}, como uno de los nitruros más estables que tiene lugar en los aceros ferríticos, al igual que los nitruros del cromo Cr_2N y CrN . No obstante, la presencia simultánea de la nitruración-oxidación no es un caso frecuente, ya que para ello se requieren

¹⁸⁹ LUO Q. and YANG S., "characterization of nitrided austenitic stainless steels Sci Forschen International Journal of Nanomedicine and Nanosurgery From Micro to Nano Scales -Recent Progress," vol. 1, pp. 1–11, 2015

¹⁹⁰ INOKUTI Y., NISHIDA N., and OHASHI N., "Formation of Fe_3N , Fe_4N and Fe_{16}N_2 on the Surface of Iron," vol. 6, 1975

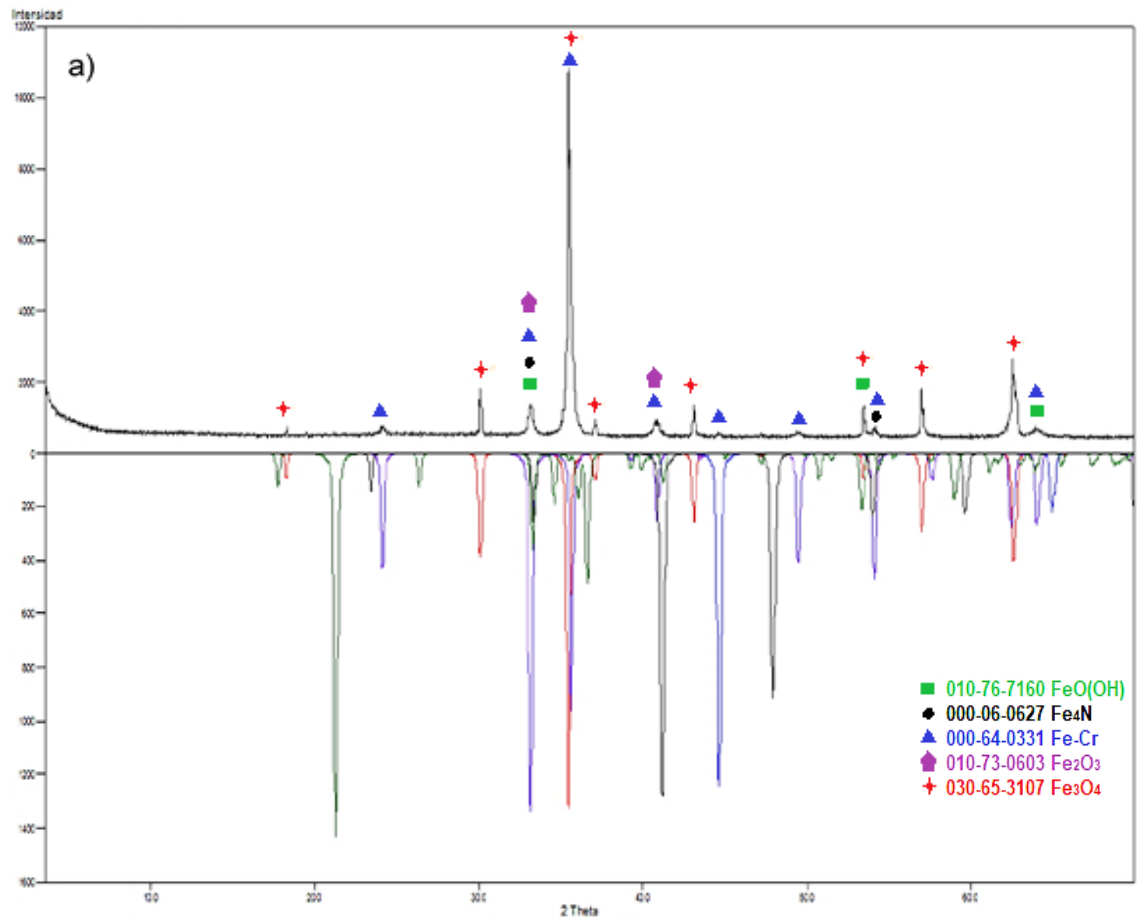
¹⁹¹ LAI G., Op. Cit.

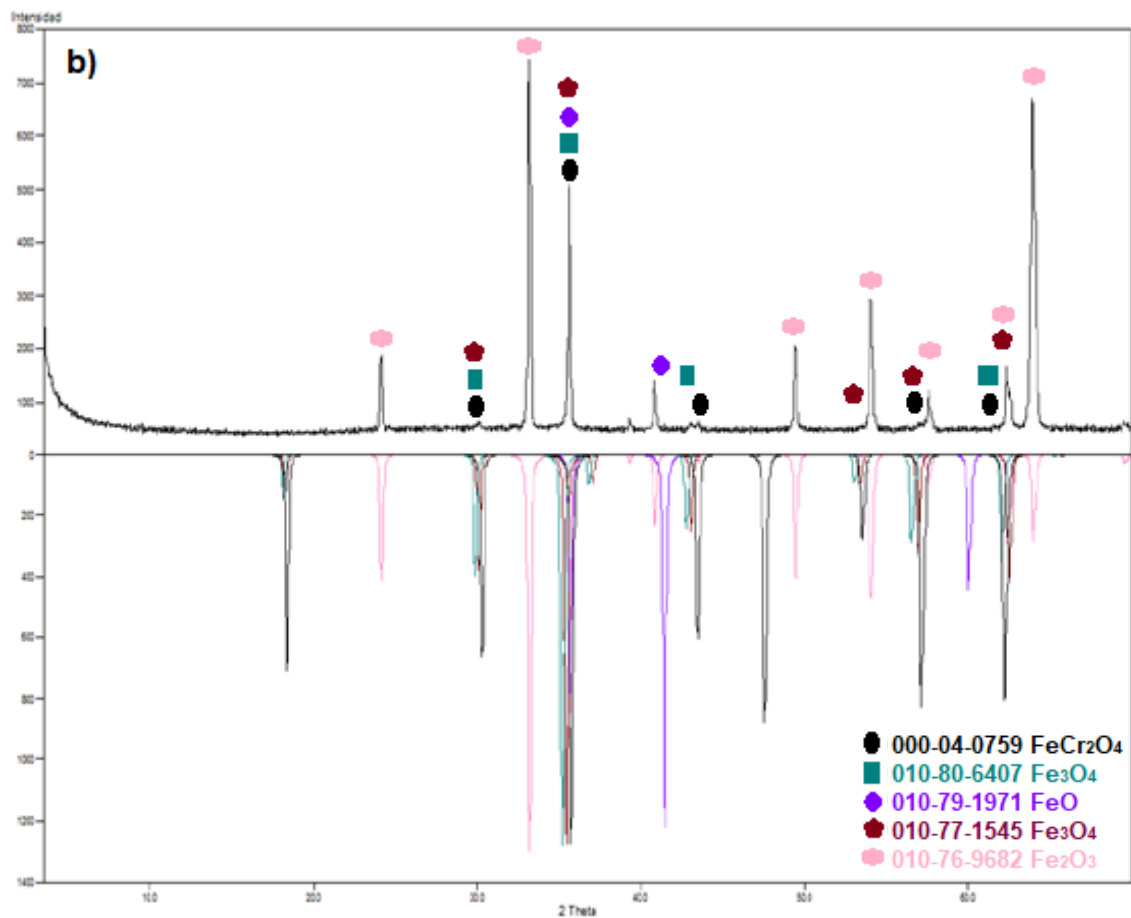
¹⁹² YOUNG D., Op. Cit.

¹⁹³ JOHN R., Op. Cit.

capas de óxidos de un pobre carácter protector y bajas presiones parciales de oxígeno en el ambiente.

Figura 73. XRD después de 200 h para a) 750 y b) 650 °C en el ambiente de nitruración





Típicamente, la nitruración tiene lugar a través de la interfase metálica, donde se ve favorecida por las altas presiones parciales de nitrógeno y las bajas presiones parciales de oxígeno, por lo tanto se sugiere la presencia de los nitruros en las cercanías a la interfase metálica.

Compuestos en la superficie de las capas: La identificación de nitruros a través de XPS es de gran complejidad, dada la presencia de grupos funcionales provenientes del carbono adventicio que suelen estar presentes en la región N 1s (aminas y/o amidas), además de la posible contribución del pico Mo 3p-3/2 en misma región ¹⁹⁴ ¹⁹⁵.

¹⁹⁴ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

¹⁹⁵ FISHER T., Op. Cit.

Típicamente, los nitruros metálicos se reportan en la posición ~ 397 eV^{196 197 198 199}, de modo que se hace imprescindible identificar las posiciones en las que se pueden ubicar tanto el N-orgánico como el pico del Mo 3p-3/2, para así descartar falsas confirmaciones de estos compuestos. En la Figura 74 se muestra el comportamiento de la región N 1s en el ambiente de oxidación.

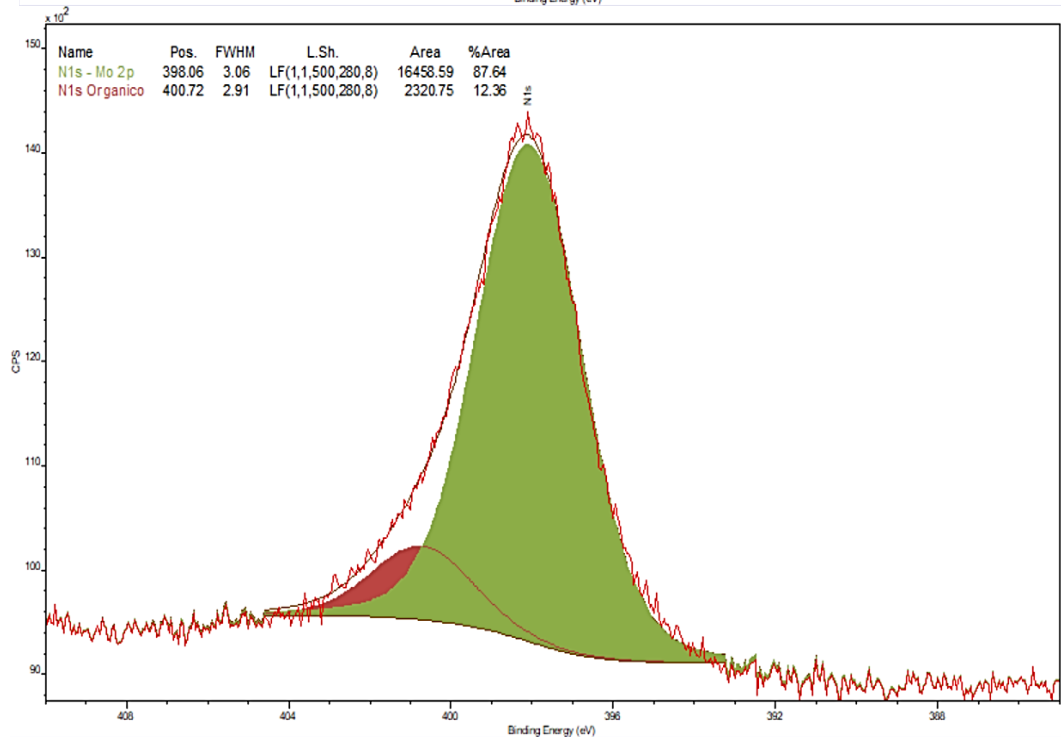
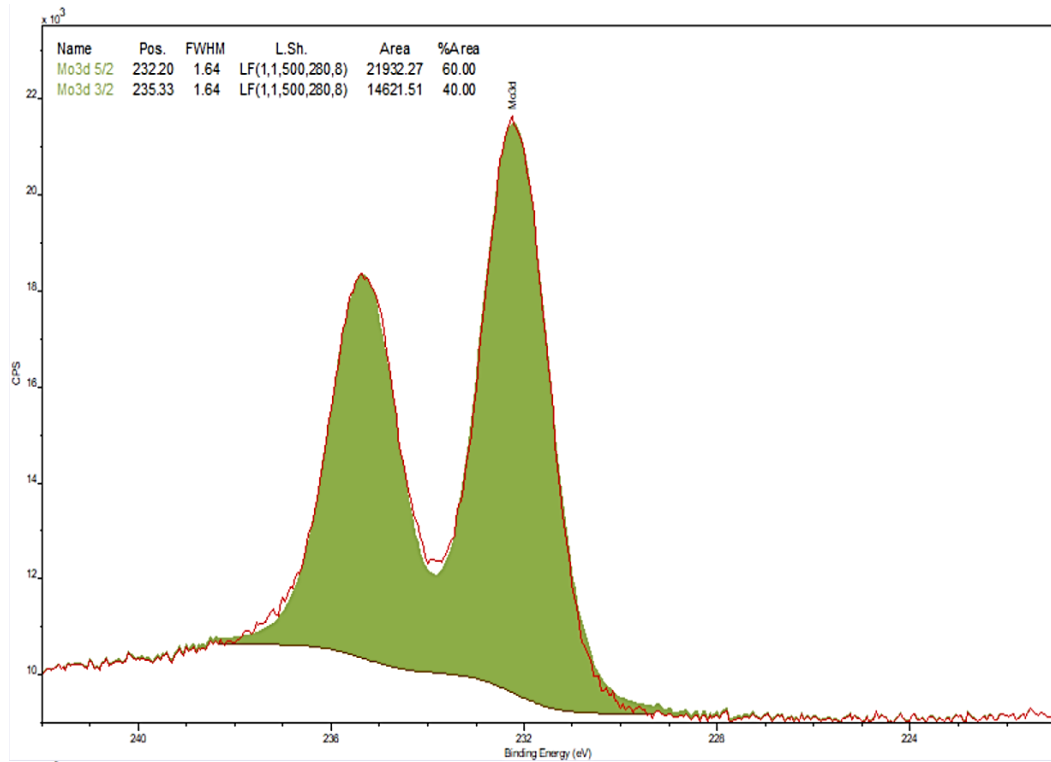
¹⁹⁶ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., Op. Cit.

¹⁹⁷ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

¹⁹⁸ FISHER T., Op. Cit.

¹⁹⁹ BIESINGER M., Op. Cit.

Figura 74. XPS del acero P91 en ambiente de oxidación a 650 °C después de 200 h de exposición



En la Figura 74 se observa la presencia del óxido de molibdeno (VI), correspondiente a una medición realizada en ambiente de oxidación; cuyo propósito fue conocer el comportamiento de la región N 1s en las muestras expuestas en un ambiente con ausencia de nitrógeno.

Respecto a la deconvolución realizada de la región energética típica del N 1s, los picos del Mo 3p-3/2 y el N-orgánico se ubicaron en las posiciones ~398,1 eV y ~400,7 eV respectivamente. El pico en la mayor posición energética fue de menor intensidad, en congruencia con la poca presencia de carbono adventicio en comparación con la intensidad de la región bien definida del Mo 3d.

Por otro lado, el manual de XPS²⁰⁰ [76] sugiere que el N-orgánico se puede encontrar en el rango comprendido entre 285,2 y 288,4 eV en la región C 1s, mientras que en la región N 1s el rango correspondiente se encuentra entre 399 y 401 eV.

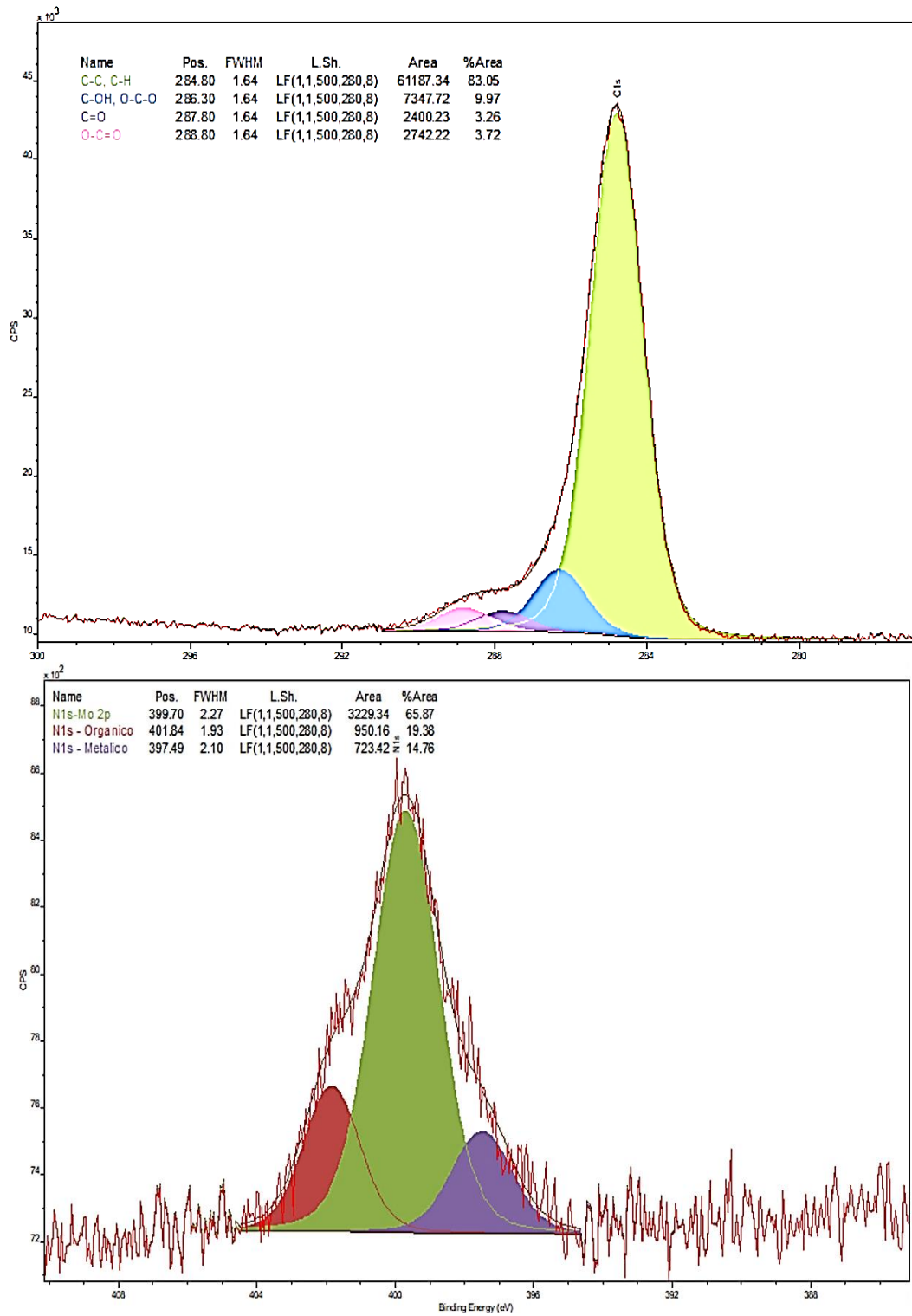
Ante todo lo anterior, se concluye que la región N 1s reproducida en la Figura 75 da lugar a la presencia de nitruros metálicos a 750 °C y 200 h de corrosión, en donde se pueden apreciar las siguientes contribuciones: la del carbono adventicio, el pico de mayor intensidad correspondiente al MoO₃ (Mo 3p-3/2) y un nitruro metálico en la posición 397,49 eV.

La determinación exacta del nitruro metálico identificado no es tarea fácil, debido a la presencia de los metales Mn, Mo y Fe en la lectura de XPS. No obstante, puesto que el Mo no muestra la presencia de más de un estado de oxidación, se descarta su nitruro. En el caso contrario, cabe la posibilidad de que otro estado de oxidación del Mo ocupe la posición en la cual se sugiere el nitruro.

²⁰⁰ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

Por su parte, la identificación de los nitruros en las regiones de los metales no fue posible, debido a su poca presencia en la superficie, por lo tanto queda abierta la posibilidad entre el Mn y Fe; de los cuales el nitruro de hierro está apoyado por los resultados de XRD y el de manganeso solo por la simulación termodinámica. Finalmente, el análisis cuantitativo confirmó la poca concentración de nitrógeno en la superficie, arrojando los siguientes porcentajes: 6 %C, 21 % O, 68 %Fe, 2 %Mn, 2 %Mo y 1 %N.

Figura 75. XPS del acero P91 en ambiente de nitruración a 750 °C después de 200 h de exposición



La detección de nitruros por XPS implica que en la superficie de la capa de óxidos de hierro existen procesos de adsorción importantes, teniendo en cuenta que termodinámicamente las presiones parciales de oxígeno no favorecen su formación.

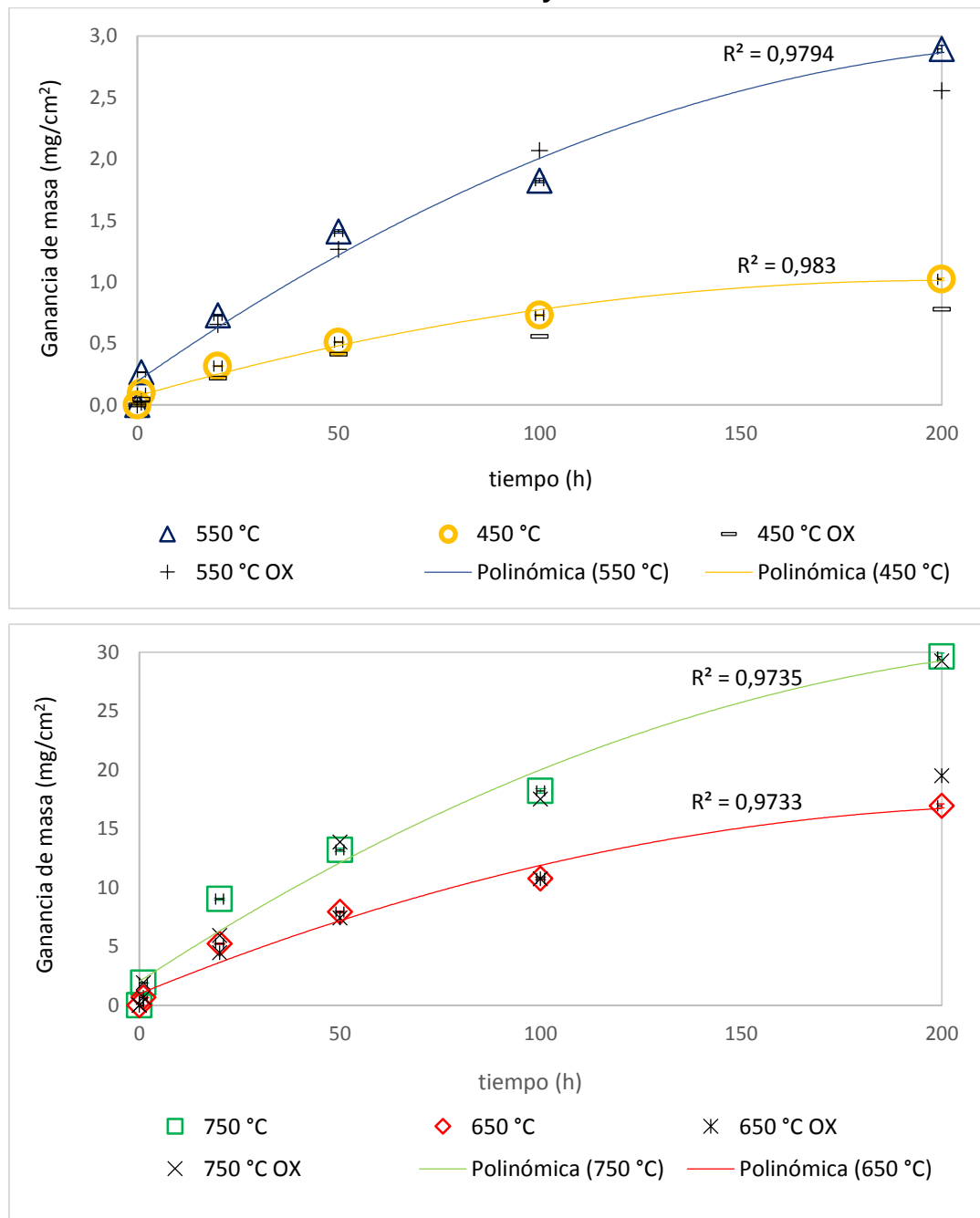
La diferencia entre los compuestos encontrados por XRD y XPS se relacionó con la naturaleza misma de los análisis, sin descartar la posible no cristalinidad de los óxido de molibdeno y manganeso. Por su parte, la hematita representa la única especie en común detectadas por estas técnicas; cuya implicación es la existencia de una capa de hematita superficial (como se mencionó en el capítulo anterior).

Finalmente, al comparar con los compuestos sugeridos por la simulación se encontró una aceptable congruencia, lo único que no fue posible predecir fue la presencia de nitruros en conjunto al fenómeno de oxidación. Este comportamiento indica una conducta termodinámicamente heterogénea entre las capas de óxido y la participación de importantes efectos superficiales, como lo son la adsorción física y química (los cuales no son tenidos en cuenta por los análisis termodinámicos).

4.3.3 Cinética de oxidación en ambiente rico en nitrógeno. Al realizar el estudio cinético en este ambiente se esperaban resultados similares a los obtenidos en la atmósfera de solo oxidación, tal y como se puede observar en el comportamiento cinético descrito por las gráficas de las Figuras 76 y 77.

Por otro lado, se realizó nuevamente el cálculo de la velocidad de corrosión; indicando que para 450 °C la oxidación es alta, mientras que para el resto de temperaturas es severa, ajustando la valoración dada de la corrosión a 450 °C en el capítulo anterior (ver Figura 78).

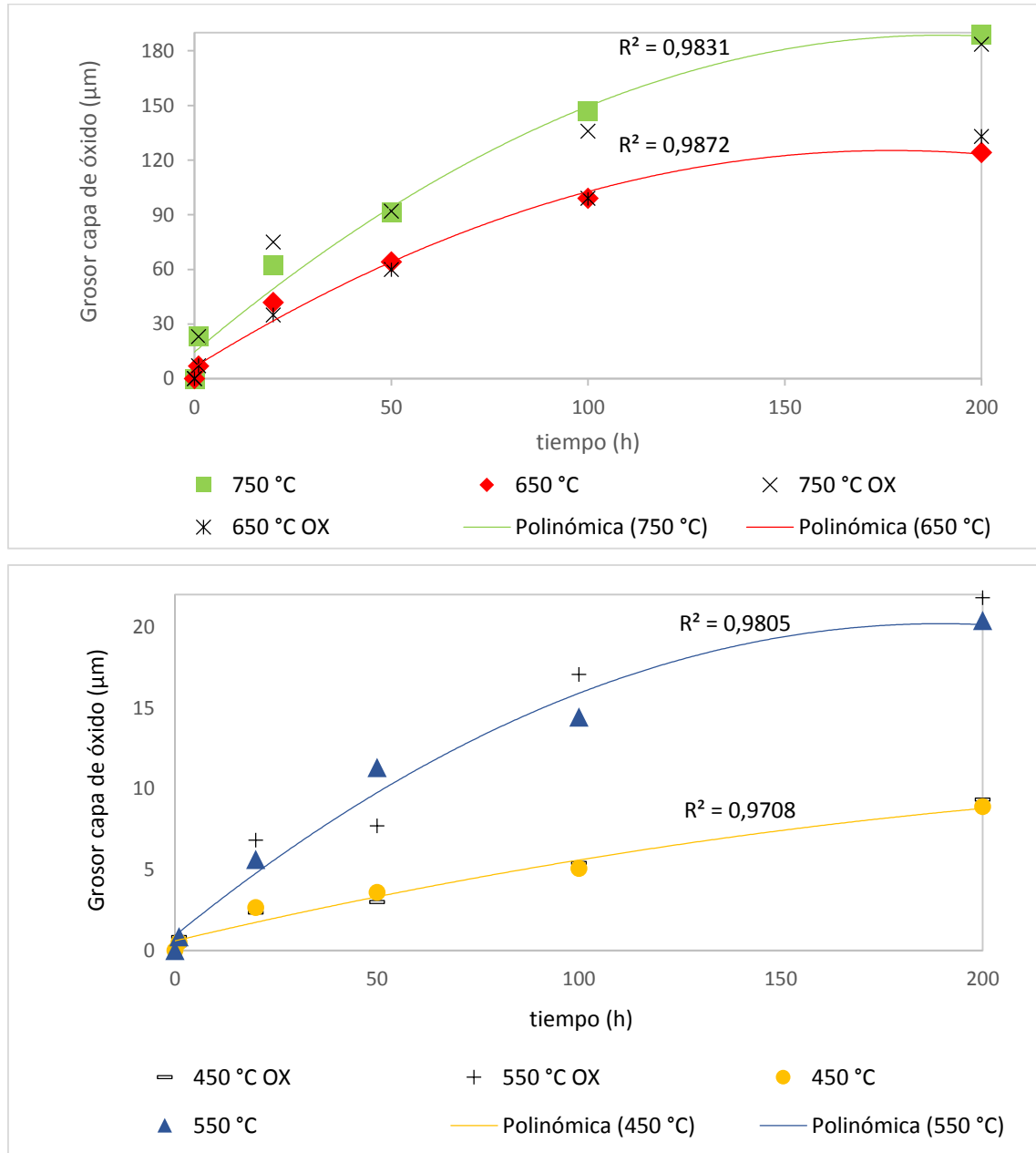
Figura 76. Comparación de ganancias de masa para las distintas temperaturas evaluadas en los ambientes de oxidación y nitruración



En cuanto al comportamiento mostrado por las constantes cinéticas respecto a la temperatura, el ajuste cuadrático fue el de menor desviación. Mientras que, las energías de activación obtenidas no variaron considerablemente, arrojando los

valores de $145,6 \text{ kJ/mol}$ y $136,1 \text{ kJ/mol}$ para la ganancia de masa y el grosor de la capa de óxido respectivamente (ver resultados en Anexo C).

Figura 77. Comparación crecimiento de capa de óxido entre ambiente de oxidación y nitruración



En la Tabla 21 se resumen las constantes cinéticas obtenidas en este ambiente, las cuales también se pueden determinar utilizando las siguientes expresiones matemáticas:

$$X_T = X_e + X_i \quad (2)$$

$$X^2 = K_p t \quad (3)$$

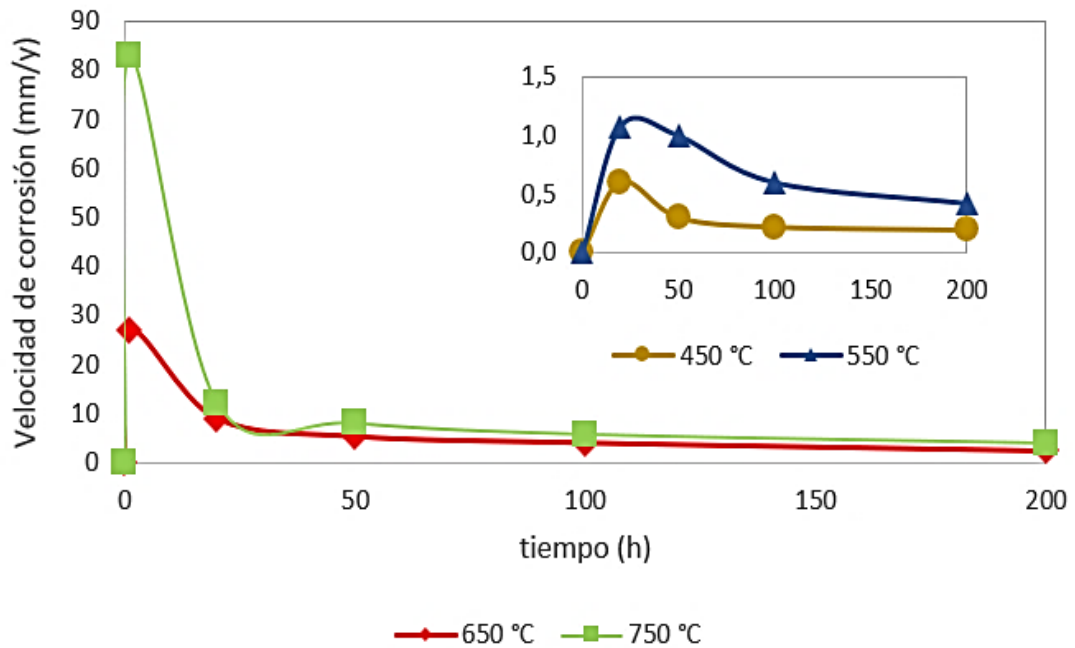
Con: X_T como el espesor total de la capa de óxido, X_e el grosor de la capa externa y X_i el grosor de la capa interna en la Ec. (2), mientras que la Ec. (3) representa la ley de crecimiento parabólica. Con estas dos ecuaciones se obtiene la relación existente entre las constantes K_T , K_e y K_i , como se muestra en la Ec. (4).

$$K_T = K_e + 2\sqrt{K_e K_i} + K_i \quad (4)$$

Tabla 21. Constantes cinéticas y velocidad de corrosión en el ambiente de nitruración

	Ganancia de masa (mg^2/cm^4h)	Crecimiento o capa total ($\mu m/cm^2$)	Crecimiento capa externa ($\mu m/cm^2$)	Crecimiento capa interna ($\mu m/cm^2$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
450 °C	$5,2 \times 10^{-3}$	0,38	0,10	0,09	0,19
550 °C	$4,1 \times 10^{-2}$	2,08	0,58	0,46	0,42
650 °C	$1,4 \times 10^0$	79,36	23,46	16,53	2,47
750 °C	$4,3 \times 10^0$	182,08	48,60	42,57	4,03

Figura 78. Velocidad de corrosión en ambiente de nitruración



4.3.4 Análisis físicos. Para este fenómeno corrosivo tampoco fue posible caracterizar los precipitados encontrados en la microestructura del acero P91, no obstante no se descarta una limitada contribución del fenómeno de nitruración; soportada por la identificación de nitruros en el bulto de las capas. A su vez, los nitruros entre las capas están relacionados con la penetración de la molécula de NO, pudiendo alcanzar la matriz metálica.

4.3.4.1 Análisis de los cambios en la microestructura del acero: Al igual que en los resultados obtenidos para el ambiente de oxidación, el tamaño de los granos en la microestructura aumentó de 8 a 7 después del tratamiento térmico recibido; es decir, que el ambiente de nitruración no introdujo cambios apreciables en la microestructura del acero (ver en Anexo C).

En Figura 79 se muestra la microestructura adoptada por el acero P91 en las diferentes temperaturas después de 200 h de corrosión, cuyo comportamiento a 450 y 550 °C indicó una matriz altamente ferrítica con múltiples precipitados. Para las

temperaturas de 650 °C y 750 °C se observó un mayor contenido de carburos y/o carbonitruros en la microestructura, producto del incremento de los procesos difusivos en la aleación. Adicionalmente, a 750 °C se apreciaron crecimientos y aglomeraciones de los precipitados en los límites de los granos; los cuales fueron de mayor tamaño, a causa del incremento de los procesos difusivos en el acero, que en el tiempo van promoviendo la obtención de una matriz cada vez más ferrítica.

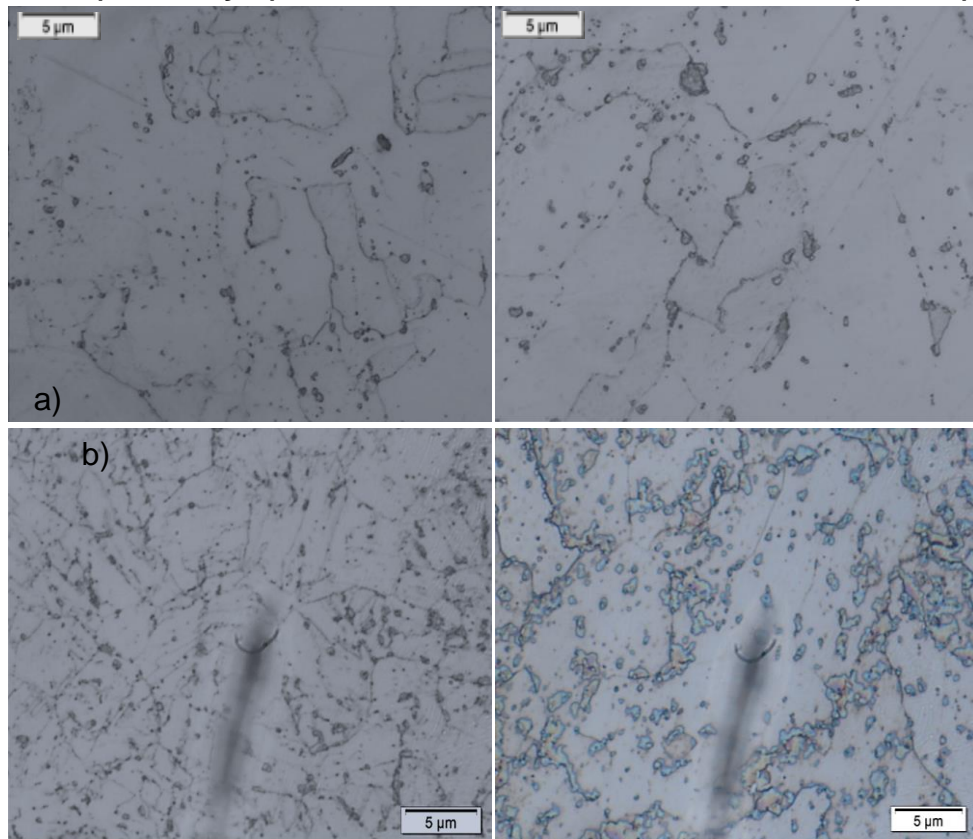
Por su parte, de acuerdo con el diagrama Fe-Cr-N la precipitación de nitruros sobre la microestructura del acero P91 promueve la formación de Cr_2N (ver Anexo C) ²⁰¹. No obstante, para ello se necesitan altas presiones parciales de nitrógeno en el ambiente, transporte de los átomos de N hasta la matriz metálica y su absorción por parte de los granos de ferrita, o su reacción en los límites de grano.

Finalmente, no se descarta la formación de carbonitruros de la fórmula molecular MX, con compuestos representativos como el NbN, NbCN y VN²⁰², de acuerdo con lo discutido en el capítulo 2.

²⁰¹ LEE C. and FRISK C., "Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data," pp. 1–12, 2015

²⁰² ZAVALA N. E., DE CICCIO H., and DANÓN C., Op. Cit.

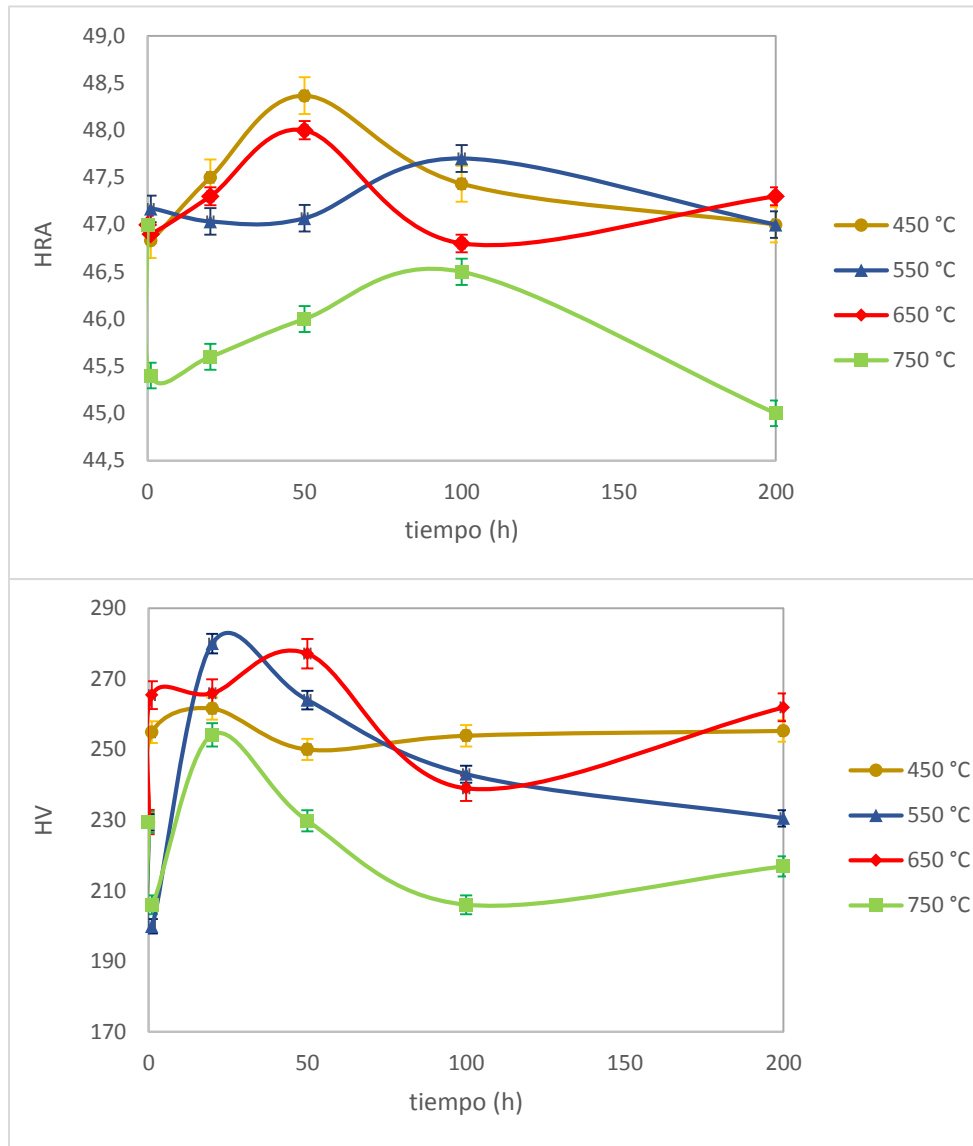
Figura 79. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de nitruración (1500 X)



4.3.4.2 Dureza y Microdureza: Teniendo en cuenta los argumentos anteriores, no se esperaban cambios representativos en las propiedades mecánicas del acero. Los resultados que se observan en la Figura 80 muestran una alta aleatoriedad en los datos arrojados por las mediciones realizadas. El comportamiento obtenido señaló una distribución no homogénea de los precipitados en la aleación, dando lugar a unas zonas más blandas que otras.

La única tendencia que se logró identificar en la Figura 80 fueron los valores inferiores de dureza y microdureza encontrados a 750 °C, los cuales se explican por la obtención de una microestructura cada vez más ferrítica, con lo que la aparición de un mayor número de zonas blandas se incrementa.

Figura 80. Efecto simultaneo del tiempo y la temperatura sobre la microdureza y dureza del acero P91



4.4 MECANISMO DE NITRURACIÓN DEL ACERO P91 EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA

Teniendo en cuenta que la nitruración puede ocurrir formando compuestos entre las capas, formando capas o dando lugar a compuestos en el interior de la matriz metálica, se realizó el planteamiento de los distintos mecanismos de nitruración.

De acuerdo con los resultados obtenidos de SEM, XRD y XPS se demostró la formación de nitruros localizados en la superficie y en el bulto de las capa de óxido. Por su parte, el crecimiento de capas de nitruros no fue posible debido a las altas presiones parciales de oxígeno en el ambiente.

Para explicar la formación de nitruros localizados entre las capas se requiere de una especie química que favorezca la reacción de descomposición de la molécula de nitrógeno, lo cual se logra con la formación inicial de NO. La precipitación del NO puede ocurrir en el ambiente gaseoso o entre las capas, ingresando por los diversos nanocanales que se forman a lo largo de las mismas hasta alcanzar la interfase metálica. A continuación, se requiere de otra reacción de disociación de los átomos de N, que se ve favorecida por la alta difusión de los elementos de la aleación y su alta actividad hacia la oxidación (principalmente del elemento más abundante que es el Fe), dando como resultado la formación de óxido de hierro y la liberación de N atómico, el cual, a su vez genera la posibilidad de la formación de nitruros.

Por otro lado, también es factible que se dé la condensación de nitruros en los múltiples poros que se generan entre las capas, tal y como sucede con la disociación de la molécula de vapor de agua; en la cual, moléculas de hidrogeno suelen quedar atrapadas formando pequeñas nanocavidades. Por analogía, en dichos espacios localizados también pudiera ser posible la precipitación nitruros, favorecidos por los altos potenciales de N acumulados. En adición, los procesos de adsorción

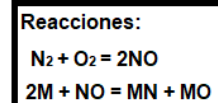
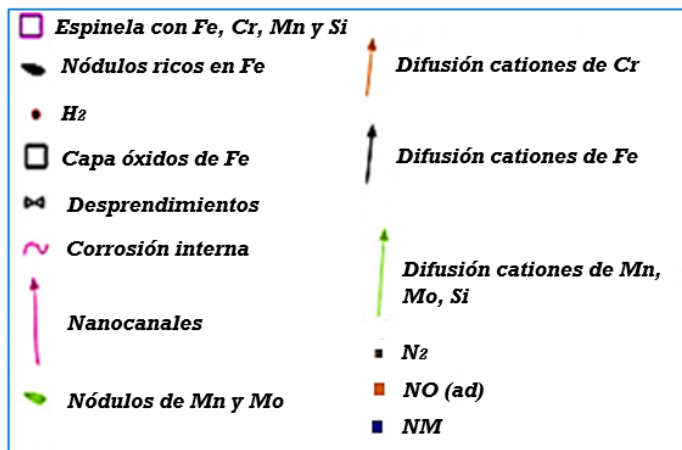
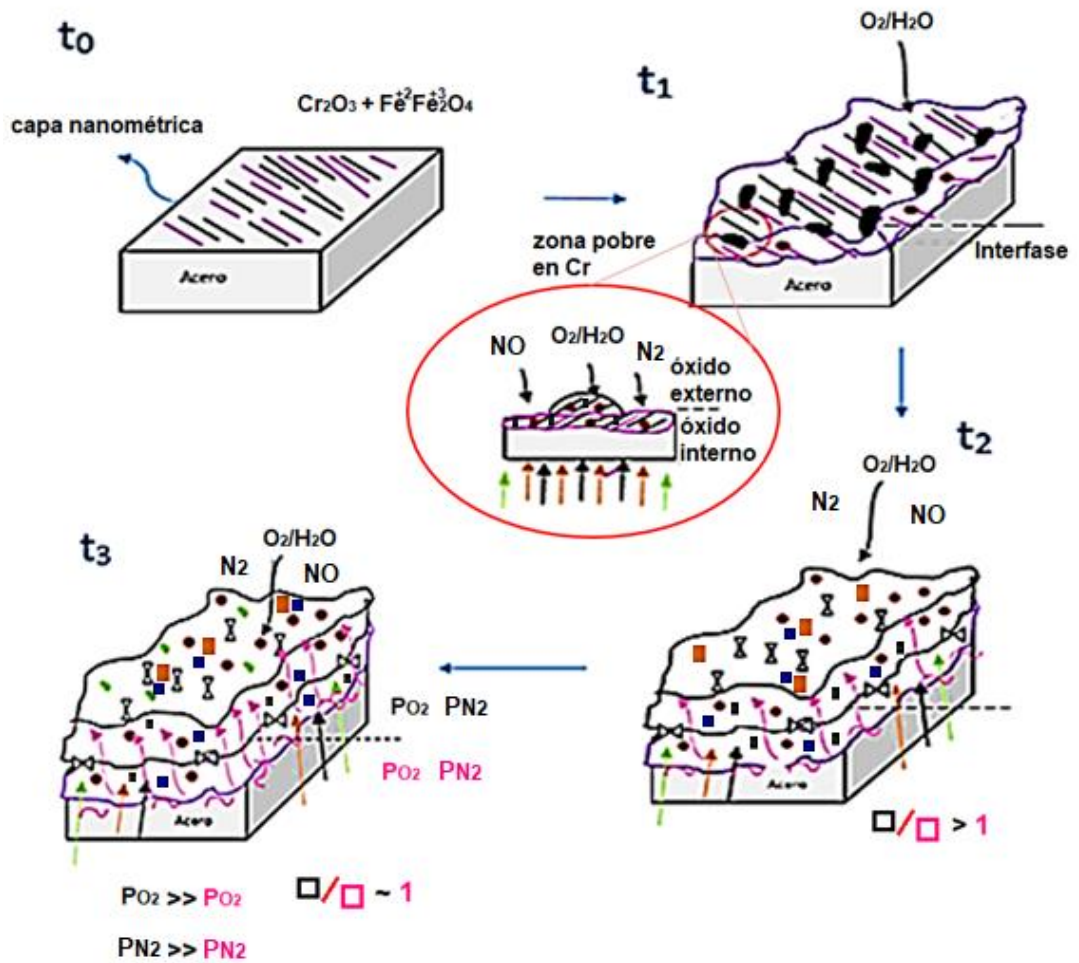
superficiales del NO demostraron tener el potencial de condensar nitruros, incluso a presiones parciales de oxígeno desfavorables (ver Figura 81).

En cuanto a la nitruración interna en este ambiente, se considera viable pero de compleja identificación. Para tal motivo se requieren de tiempos largos de experimentación, hasta lograr identificar una zona de penetración de este fenómeno en un análisis de SEM-EDS (en la sección transversal de una muestra). De cualquier forma, su mecanismo de formación está relacionado con el de los nitruros localizados entre las capas, dada la penetración de la especie NO hacia la interfase metálica.

Finalmente, los nitruros más estables que se podrían incorporar establemente en la solución sólida son: Fe_4N , Fe_2N , Cr_2N , CrN y Mo_2N ²⁰³ [19]; de los cuales el Cr_2N es el más factible en la interfase metálica, tal y como lo indica el diagrama Fe-Cr-N. Sin mencionar los posibles carbonitruros que pueden tener lugar gracias a la presencia de Nb, V y Mo en el acero P91.

²⁰³ LAI G., Op. Cit.

Figura 81. Mecanismo de nitruración del acero P91 en un ambiente de refinería



5. CARBURIZACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA

5.1 ANTECEDENTES

La ignición de combustibles fósiles como el carbono, petróleo y gas natural es fundamental para la generación de energía, estos gases se caracterizan por su alto contenido de hidrocarburos, que al ser completamente quemados o no, generan una actividad de carbono en el ambiente en el que se encuentran contenidos.

La carburación es un fenómeno similar a la nitruración en cuanto a la forma en que se presenta y condiciones requeridas, permitiendo la formación de compuestos intermetálicos y alterando las propiedades mecánicas de las aleaciones.

La carburización interna puede generar fragilización, pérdida de ductilidad, *cracking*, picadura o adelgazamiento en las aleaciones. Las condiciones requeridas para que se presente son: una alta actividad de carbono y bajas presiones parciales de oxígeno en el ambiente²⁰⁴. Aunque, también se debe tener en cuenta que la presencia de H₂S suele inhibir o reducir la carburización²⁰⁵.

Para aceros Fe-Cr, la actividad de carbono en el ambiente define la severidad del ataque corrosivo, tal y como se describe a continuación. Si la actividad del carbono es mayor que uno ($a_c > 1$), a temperaturas inferiores a 763 °C, se forma cementita (Fe₃C), que a su vez tiene la posibilidad de generar *metal dusting*. Por otro lado, si la actividad de carbono es menor que uno ($a_c < 1$) se da la carburación interna sobre

²⁰⁴ *Ibíd.*

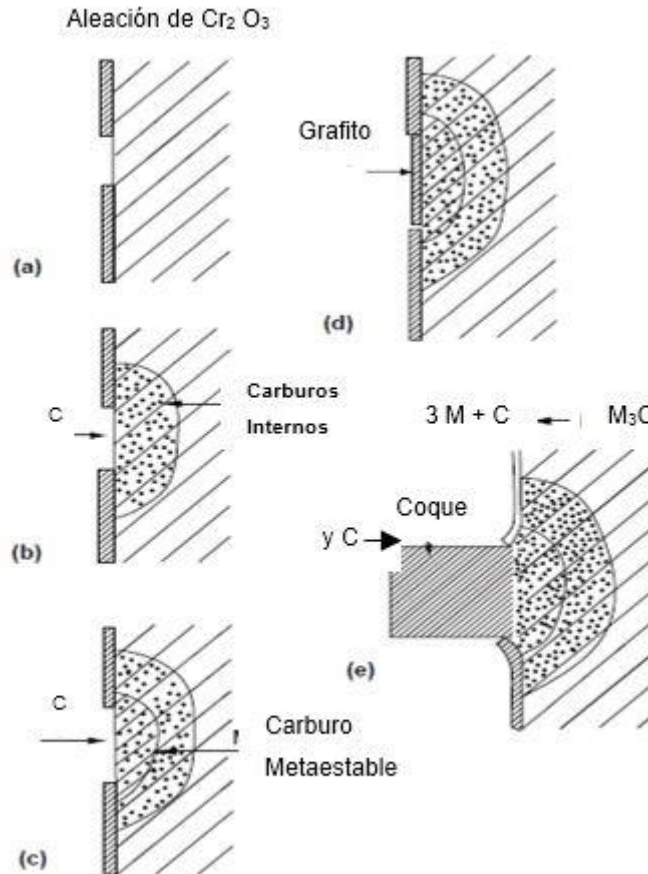
²⁰⁵ YU C. NGUYEN, T., ZHANG J., and YOUNG D., "Corrosion of Fe-9Cr-(Mn, Si) alloys in CO₂-H₂O-SO₂ gases," *Corros. Sci.*, vol. 98, no. 9, pp. 516-529, 2015

la aleación. Finalmente, cuando la actividad de carbono está en equilibrio con la de la aleación se produce coque, que proviene del desprendimiento del carbono (95%) y hierro de la capa formada de Fe_3C ²⁰⁶.

Como se muestra en la Figura 82-b, algunos carburos que se pueden encontrar cuando hay carburización en una aleación Fe-Cr son el M_{23}C_6 y M_7C_3 , los cuales tienden a precipitarse en la aleación cuando se cumple que la actividad de carbono en el ambiente es mayor que en el sustrato metálico.

²⁰⁶ GRABKE H., "Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting," Mater. Corros. - Werkstoffe und Korrosion, vol. 49, no. 5, pp. 303–308, 1998

Figura 82. Mecanismo de la formación de polvo metálico: (a) desarrollo de defectos locales en la capa de óxido (b) entrada de carbono en el metal ($M_{23}C_6$ y M_7C_3) (c) aumento de la actividad de carbono ($a_c > 1$) formando M_3C (d) deposición de grafito debido a la disminución de la actividad de carbono a uno provocando la (e) descomposición de M_3C en partículas de metal y carbono



Fuente: GRABKE H., "Thermodynamics , mechanisms and kinetics of metal dusting," Mater. Corros. - Werkstoffe und Korrosion, vol. 49, no. 5, pp. 303–308, 1998

Otros compuestos reportados como posibles para las aleaciones con Mo, Si y Nb son el Mo_3C , SiC y NbC respectivamente²⁰⁷. Estas formaciones de carburos, al igual que con los nitruros, pueden ser determinadas visualmente a través de imágenes de SEM, por la longitud de penetración sobre la aleación.

²⁰⁷ LAI G., Op. Cit.

Respecto a los estudios realizados sobre el acero P91, se han evaluado diversos ambientes de carburización, principalmente compuestos de: CO₂ puro^{208 209 210 211 212}, mezclas CO₂/CO^{213 214} y CO₂/H₂O^{215 216}, con la necesidad de mayores esfuerzos investigativos en ambientes con adicionales efectos oxidantes tales como el de CO₂/H₂O/O₂^{217 218 219}.

Las contribuciones realizadas por los anteriores trabajos indicaron un mayor efecto carburizante en el ambiente de CO₂ puro; en el cual se reporta también un comportamiento dúplex de la capa de óxido, pero con la presencia de carburización en la interfase metálica. Los carburos encontrados en estos ambientes comúnmente son del tipo (Fe, Cr)₇C₃ y (Fe, Cr)₂₃C₆, incluso para actividades de carbono relativamente bajas de $a_c = 1,6 \times 10^{-15}$ (650 °C). Otra observación importante realizada en atmósferas con CO₂ es que para pasivar el efecto carburizante se requiere de al menos un 20 % de Cr en las aleaciones.

Por su parte, en el ambiente de CO₂/CO evaluado a: 550, 650 y 750 °C, una actividad de carbono de $a_c = 0,8$ y los siguientes potenciales de oxígeno $10^{-23} \leq P_{O_2} \leq 10^{-16}$, no se reportaron carburos apropiadamente sobre el acero P91. La

²⁰⁸ ROUILLARD F. and FURUKAWA T.,

²⁰⁹ MARTINELLI L., DESGRANGES C., ROUILLARD F., GINESTAR K., TABARANT M., and ROUSSEAU K.,

²¹⁰ KAYA K., HAYASHI S., and UKAI S., "High-temperature Oxidation Behavior of 9Cr Ferritic-steel in Carbon Dioxide," vol. 54, no. 6, pp. 1379–1385, 2014

²¹¹ GHENO T., MONCEAU D., ZHANG J., and YOUNG D. J., "Carburisation of ferritic Fe-Cr alloys by low carbon activity gases," Corros. Sci., vol. 53, pp. 2767–2777, 2011

²¹² MEIER G. H., JUNG K., MU N., and YANAR N. M., "Effect of Alloy Composition and Exposure Conditions on the Selective Oxidation Behavior of Ferritic Fe – Cr and Fe – Cr – X Alloys," pp. 319–340, 2010

²¹³ SERNA J., Op. Cit.

²¹⁴ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

²¹⁵ GHENO T., MONCEAU D., ZHANG J., and YOUNG D. J., Op. Cit.

²¹⁶ MEIER G. H., JUNG K., MU N., and YANAR N. M., Op. Cit.

²¹⁷ YOUNG D., Op. Cit.

²¹⁸ MEIER G. H., JUNG K., MU N., and YANAR N. M., Op. Cit.

²¹⁹ HUENERT D. and KRANZMANN A., "Impact of oxyfuel atmospheres H₂O / CO₂ / O₂ and H₂O / CO₂ on the oxidation of ferritic – martensitic and austenitic steels," Corros. Sci., vol. 53, no. 6, pp. 2306–2317, 2011

técnica de SEM-EDS apenas logró identificar carbono en bajas concentraciones entre las capas de óxidos obtenidas.

En cuanto a la atmósfera de CO₂/H₂O a 650 °C, se señaló una velocidad de corrosión en la siguiente relación: CO₂/H₂O>H₂O>CO₂²²⁰. Este resultado se relaciona con el aumento del potencial de oxidación y la disminución de la actividad de carbono en los distintos ambientes, causando, además una reducción en la formación de carburos. Sin embargo, también se ha reportado el caso contrario, donde la velocidad de corrosión es mayor en el ambiente de CO₂ que en el H₂O a 550 °C ²²¹.

Finalmente, al agregar oxígeno a los ambientes anteriores se favorece aún más la velocidad de corrosión pero puede no eliminarse la carburización^{222 223}, en tanto que, algunos autores reportan una considerable disminución de la carburización con tan solo adicionar un 3 % de O₂ en el entorno corrosivo, pero sin evitar su participación²²⁴.

5.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CARBURIZACIÓN

A continuación, en la Figura 83 se presenta el esquema metodológico empleado para la evaluación del fenómeno de carburización.

²²⁰ MEIER G. H., JUNG K., MU N., and YANAR N. M., Op. Cit.

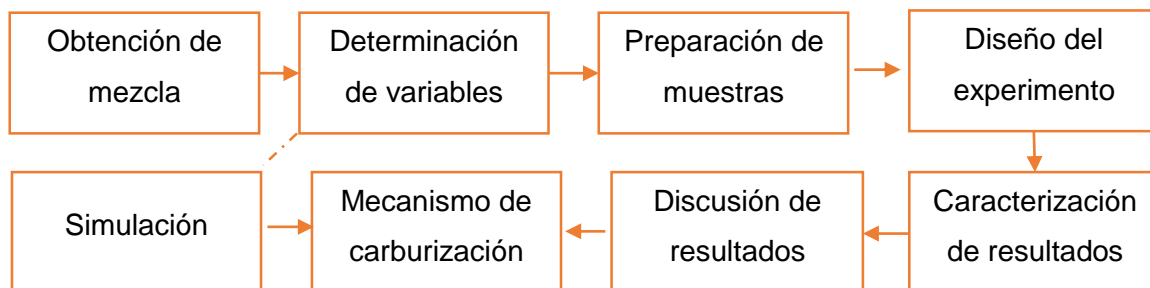
²²¹ PIRO J., "Scale formation mechanisms of martensitic steels in high CO₂ y H₂O-containing gases simulating oxyfuel environments," vol. 26, no. 1, pp. 63–72

²²² HUENERT D. and KRANZMANN A., Op. Cit.

²²³ CHANDRA K., KRANZMANN A., SALIWAN R., ODER G., and RIZZO F., "High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment," Oxid. Met., vol. 83, no. 3–4, pp. 291–316, 2015

²²⁴ MEIER G. H., JUNG K., MU N., and YANAR N. M., Op. Cit

Figura 83. Metodología para evaluación de carburización simulada en un ambiente de refinería



5.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de carburización.

Teniendo en cuenta los PTC calculados y presentados en la Tabla 5 se seleccionó un ambiente de CO₂-O₂-H₂O, el cual, como se muestra en la Tabla 22, cuenta con un alto porcentaje de O₂.

Tabla 22. Composición molar del ambiente simulado de carburización

	O ₂	H ₂ O	CO ₂
% Molar	6,30	60,60	33,10

5.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. Las variables evaluadas se presentaron en la metodología general como temperatura y tiempo, para una presión atmosférica y un flujo másico constante de 0,02 kg/h.

Para obtener los flujos utilizados de la mezcla CO₂/O₂ y H₂O se requirió calibrar la temperatura de humidificación para el flujo volumétrico de CO₂/O₂ en H₂O (ver Anexo A), así con las propiedades físicas de los gases a 298,15 K se calculó un flujo volumétrico de 30,97 cm³/min para la mezcla CO₂/O₂ y de 35,83 mg/min para el flujo másico de vapor de agua.

La preparación de los cupones de acero P91 se realizó siguiendo los lineamientos planteados en la fase 7 de la metodología del marco metodológico general.

5.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la carburización. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones de carburización empleadas. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente, la presión parcial de oxígeno y la actividad de carbono.

5.2.4 Diseño experimental para la carburización. El diseño experimental empleado en la evaluación de todos los ambientes es presentado en el marco general (ver Figura 7). En este caso, el cilindro de gases secos consistió en una mezcla 84 %CO₂ - 16 %O₂, el cual se humidificó en agua para una temperatura de 81 °C en el burbujeador. Al final, los gases fueron liberados directamente al medio ambiente.

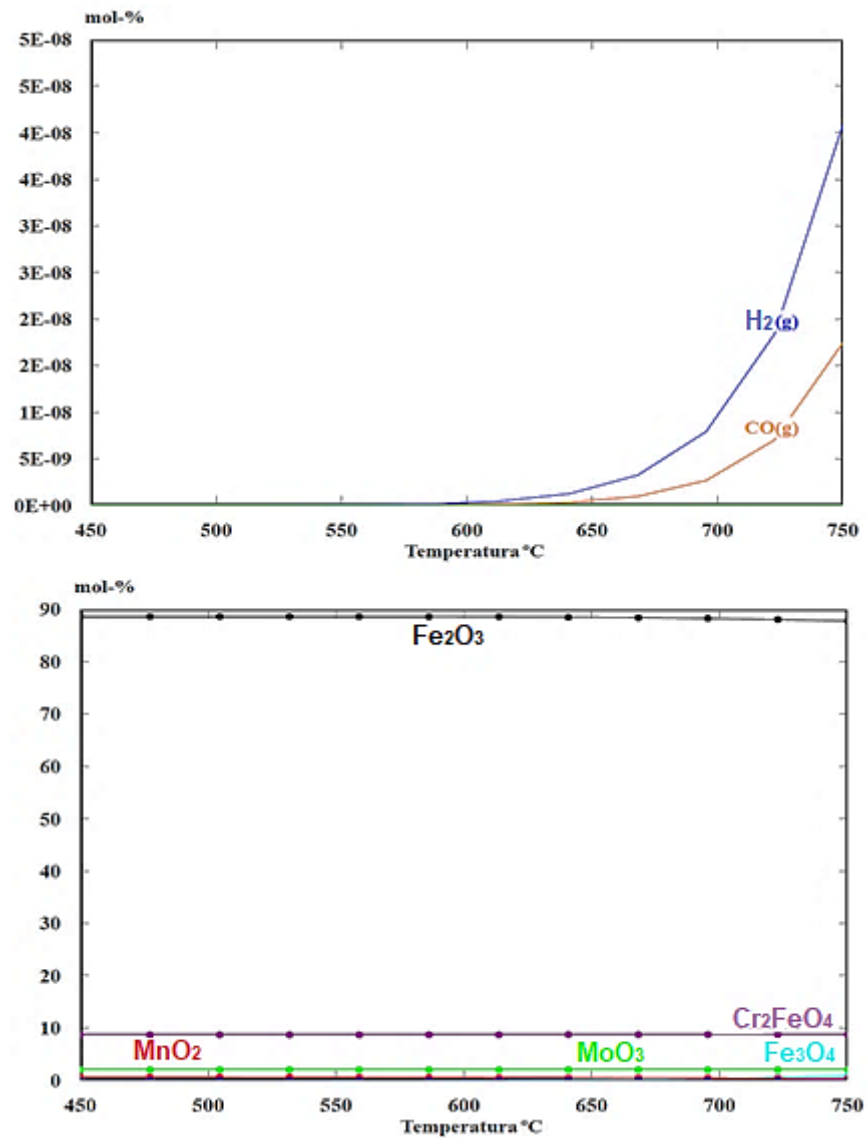
Finalmente, las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

5.3 RESULTADOS DE CARBURIZACIÓN

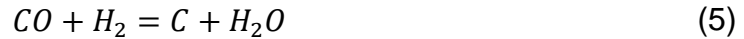
5.3.1 Termodinámica de la carburización. En muchos de los trabajos presentados anteriormente en los ambientes con CO₂ se han reportado desfavorables condiciones termodinámicas para la carburización. Las actividades de carbono obtenidas teóricamente han resultado por debajo de la actividad de carbono necesaria para causar la carburización del acero P91. Aunque, a partir de los análisis de TEM-XRD, así como de SEM-EDS (de la sección transversal) se han determinado carburos en la microestructura de la aleación. Este comportamiento sugiere que la fuerza motriz de la carburización no es necesariamente la diferencia de potenciales entre el ambiente y la aleación, sino que el transporte directo de las especies carburizantes hasta la matriz metálica debe ser considerado.

Los resultados obtenidos del equilibrio termodinámico no mostraron ninguna novedad en este ambiente, indicando que la oxidación sigue siendo el fenómeno más favorable en los ambientes estudiados (ver Figura 84). Por otra parte, respecto al comportamiento del CO en la mezcla de gases, se puede notar un incremento de su concentración a partir de los 650 °C.

Figura 84. Equilibrio termodinámico y comportamiento del CO en el ambiente de carburización



Para realizar el cálculo de la actividad de carbono en el ambiente de estudio se implementaron las siguientes ecuaciones.



De las cuales, la reacción (5) no se tuvo en cuenta considerando el comportamiento mostrado en la Figura 84 respecto a las especies CO y H₂ a altas temperaturas; dado que su reacción no muestra ser termodinámicamente favorable. Adicionalmente, la posibilidad de que dicha reacción tenga lugar es más pequeña, considerando que el vapor de agua necesita alcanzar el metal o reaccionar con la capas de óxido para liberar las moléculas de hidrogeno. Por lo tanto, se utiliza la bien conocida reacción de Boudouard (7) para calcular la actividad de carbono en un ambiente de combustión²²⁵, acompañado de las siguientes expresiones.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_{CO} P_{O_2}^{0,5}}{P_{CO_2}} \right), \text{ con } \Delta G^\circ = 282420 - 86,8T \text{ (J/mol)} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{P_{CO_2} a_{c,gas}}{P_{CO}^2} \right), \text{ con } \Delta G^\circ = -170700 + 174,5T \text{ (J/mol)} \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que el equilibrio termodinámico arroja las siguientes presiones parciales: $P_{O_2} = 6,0 \times 10^{-2} atm$, $P_{CO_2} = 3,3 \times 10^{-1} atm$ y $P_{H_2O} = 6,1 \times 10^{-1} atm$. Con estos valores y las expresiones de la (6-9) se calculó la actividad de carbono en el ambiente de carburización ($a_{c,gas}$), cuyos valores estuvieron entre 10^{-20} y 10^{-28} . Por otra parte, el cálculo de la actividad de carbono en el acero P91 ($a_{c,P91}$) se realizó contemplando el carburo más estable de la aleación²²⁶, como se muestra en las ecuaciones (10) y (11).

²²⁵ YOUNG D., Op. Cit.

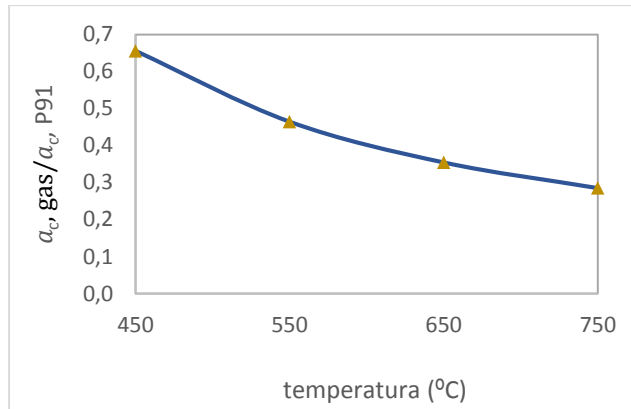
²²⁶ *Ibíd.*



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{Cr_{23}C_6}^{1/6}}{a_{Cr}^{23/6} a_{C,P91}} \right), \text{ con } \Delta G^\circ = -411200 - 38,7T \text{ (J/mol)} \quad (11)$$

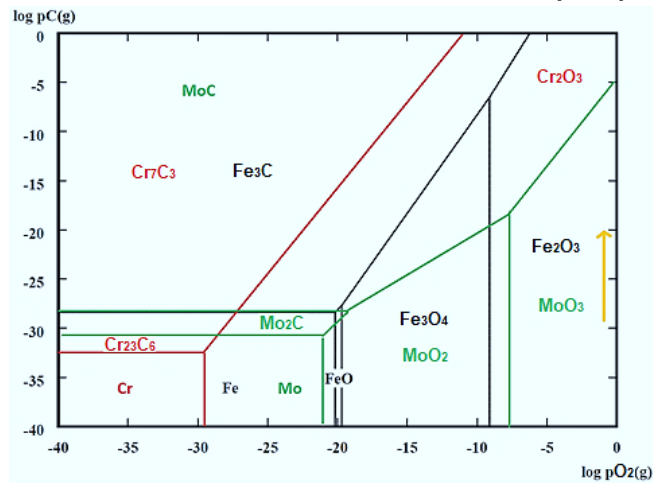
Para este cálculo se asume la actividad del carburo $Cr_{23}C_6$ como 1 y se emplea la composición de Cr en el acero, correspondiente a 0,08439. Finalmente, los valores obtenidos de $a_{c,P91}$ se ubicaron en el rango comprendido entre 10^{-19} y 10^{-28} . La Figura 85 muestra la relación $a_{c,gas}/a_{c,P91}$ resultante, indicando valores mayores de actividad de carbono en la aleación que en el ambiente, por lo tanto se sugiere que la fuerza motriz difusiva no favorece la formación de carburos, para lo cual se requiere cumplir con: $a_{c,gas}/a_{c,P91} \geq 1$.

Figura 85. Relación entre la actividad de carbono en el ambiente y acero P91 en ambiente de carburización



Finalmente, los valores obtenidos para la actividad de carbono y la presión parcial de oxígeno en el ambiente ($P_{O_2} = 6 \times 10^{-2} atm$) indicaron la presencia exclusiva del fenómeno de oxidación, tal y como se señala en la Figura 86 por la flecha amarilla.

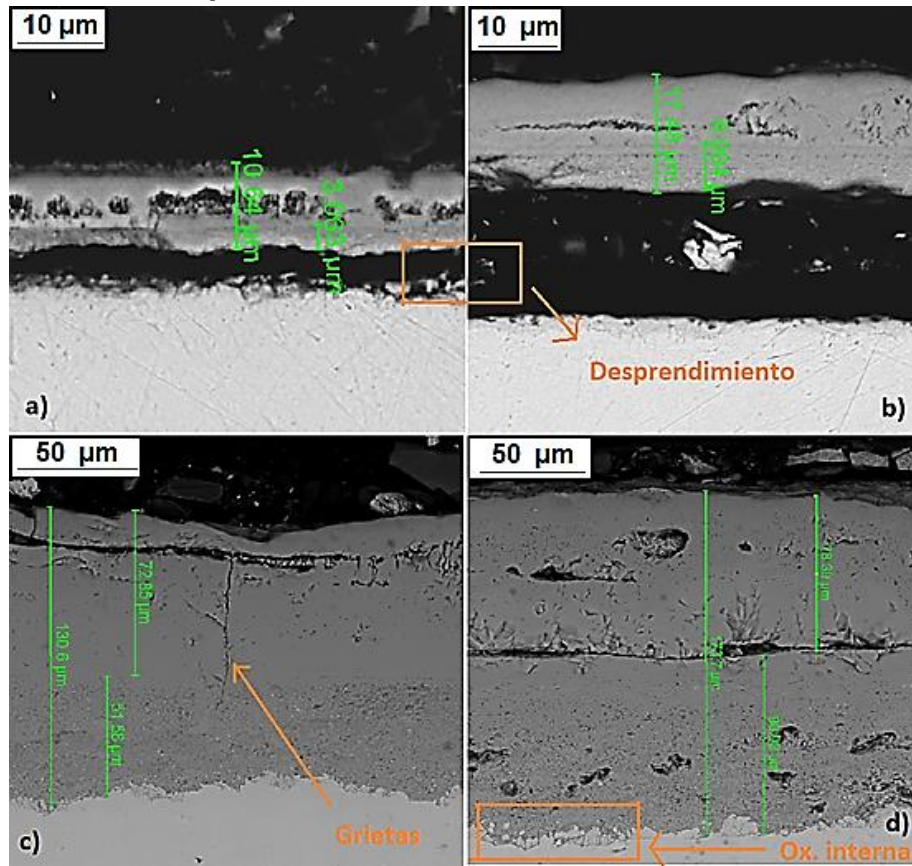
Figura 86. Diagrama de estabilidad de fases a 750 °C (atm)



5.3.2 Análisis químicos

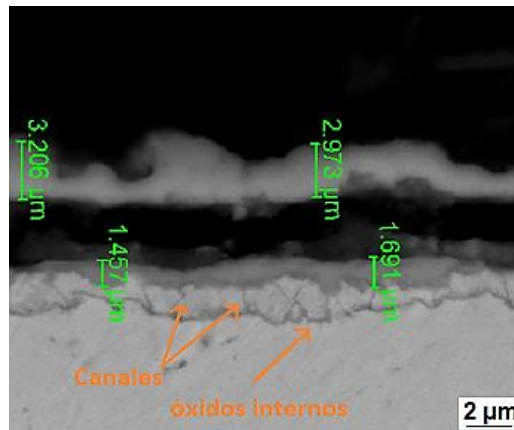
Morfología y composición elemental de las capas formadas: Tras observar las imágenes de SEM en la Figura 87 se puede apreciar un comportamiento similar en la morfología a lo encontrado en los estudios de oxidación y nitruración. El desprendimiento señalado por las imágenes de SEM a 450 y 550 °C se relaciona con los procesos de relajación térmica de la resina sobre la cual se realizaba el *mounting* de los cupones.

Figura 87. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de carburización



Por otra parte, a las temperaturas de 650 y 750 °C fue más sencillo identificar largas grietas entre las capas, así como una zona de oxidación interna en el metal, comportamiento que se puede apreciar con mayor claridad en la Figura 88.

Figura 88. SEM de capa de óxido formada en acero P91 después de 1 h en ambiente de carburización a 750 °C



A pesar de haber un desprendimiento entre las capas, en la Figura 88 se logra observar cómo es la zona de oxidación interna en las primeras etapas. En los nanocanales que se logran apreciar se reporta con frecuencia la formación de pequeños nódulos de FeO y Cr_2O_3 ^{227 228 229 230}, dadas las pequeñas presiones parciales oxígeno y limitado acceso del vapor de agua a la interfase óxido/aleación.

Finalmente, el perfil elemental de carbono a lo largo de la capa de óxido, mostrado en la Figura 89, se comportó de manera similar que en las mediciones realizadas en los anteriores ambientes. Además, el alcance de este análisis (SEM-EDS) no permitió identificar una zona de carburización apropiadamente sobre el acero P91.

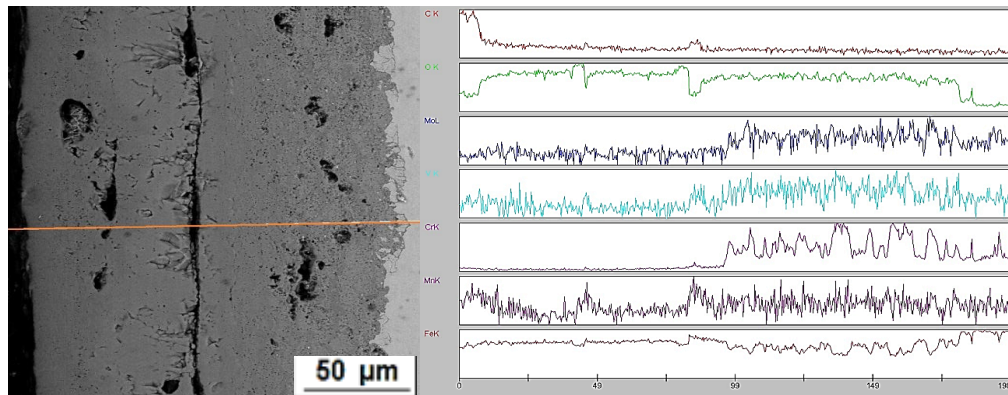
²²⁷ SAUNDERS S., MONTEIRO M., and RIZZO F., Op. Cit.

²²⁸ EHLERS J. et al., Op. Cit.

²²⁹ QUADAKKERS W. J., ENNIS P. J., ZUREK J., and MICHALIK M., Op. Cit.

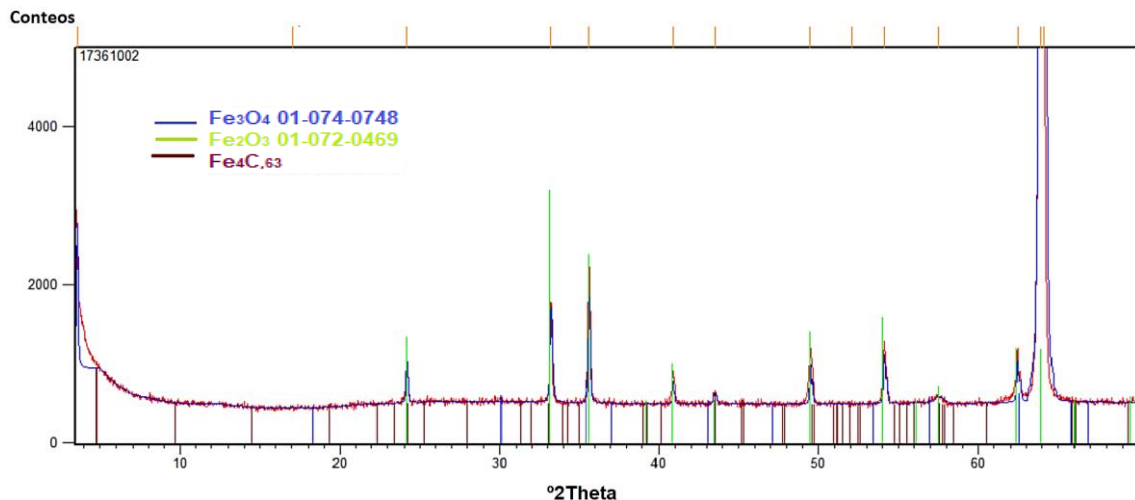
²³⁰ KAYA K., HAYASHI S., and UKAI S., Op. Cit.

Figura 89. SEM-EDS con perfil elemental a lo largo de la capa de óxido formada después de 200 h a 750 °C en ambiente de carburización



Fases encontradas entre las capas: A través del análisis convencional de XRD a 650 y 750 °C permitió identificar del carburo $\text{Fe}_4\text{C}_{,63}$ entre las capas (Figura 90). Este carburo no es frecuentemente reportado en la literatura de carburización, en las cuales se hacen mayores esfuerzos por identificar los carburos en la matriz metálica. Por su parte, el carburo $\text{Fe}_4\text{C}_{,63}$ es un compuesto estable a elevadas temperaturas²³¹.

Figura 90. XRD de la capa de óxido obtenida después de 200 h a 750 °C en ambiente de carburización

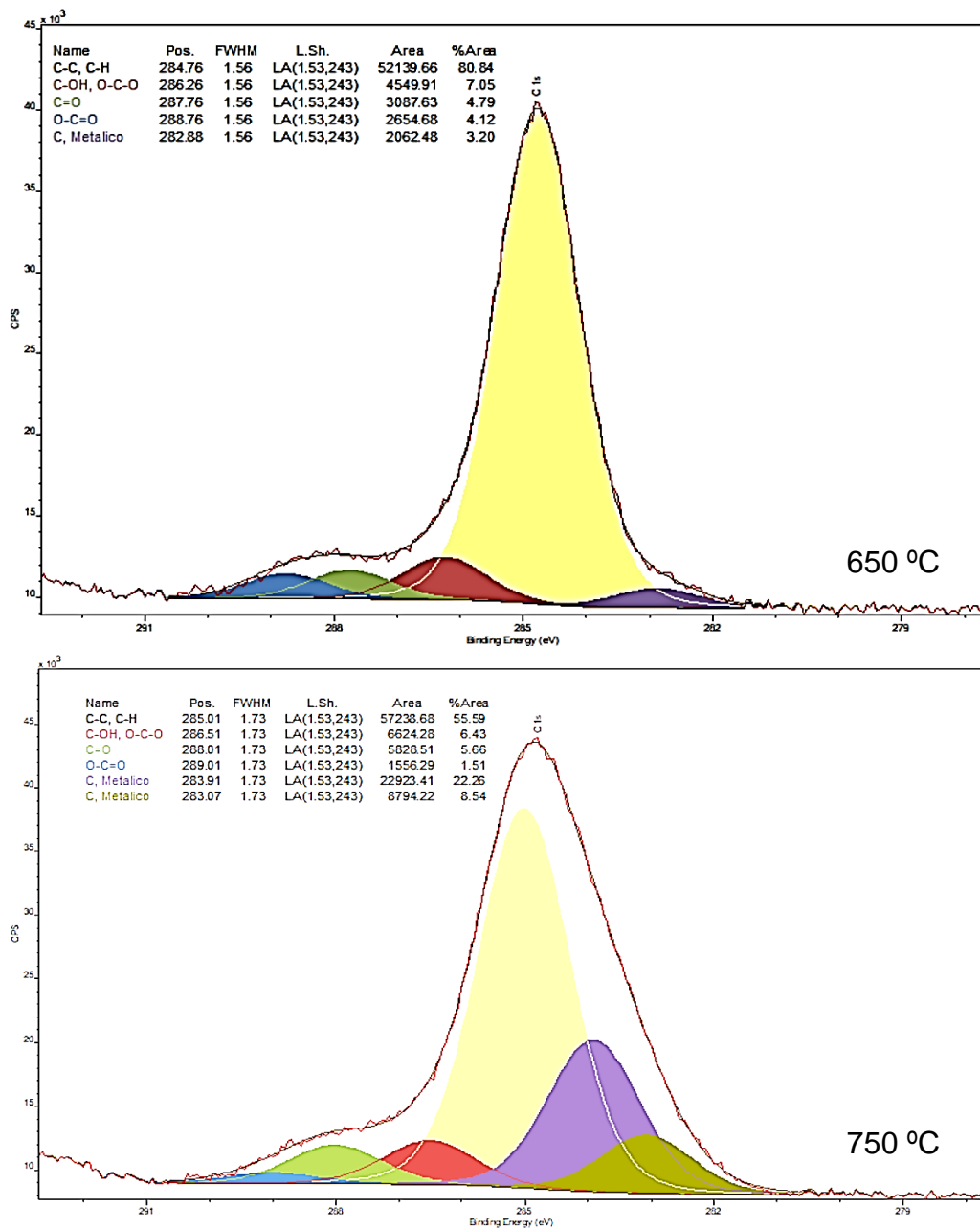


²³¹ OLIVER C., CANEIRO A., and GARCIA J., "Formation of nanocrystalline phases in sol-gel masses in the Fe- WC (O) system and densification up to 1100 °C," vol. 1, pp. 95–103, 2012

Compuestos en la superficie de las capas: Los análisis de XPS también permitieron identificar carburos superficiales, explicados por la adsorción de las especies CO/CO₂ sobre la capa externa de óxidos de hierro. Este proceso, acompañado de la disociación de la molécula de CO, de acuerdo a la reacción de Boudouard, da lugar a la precipitación del carbono en la capa externa, promoviendo la formación de carburos de hierro que es la reacción más probable por su abundancia en esta capa.

En la Figura 91, se muestran las posiciones y la manera como se realizó la deconvolución del pico C 1s. Al comparar estos resultados con los de la deconvolución mostrada en la Figura 75 en el ambiente de nitruración, se logra observar la contribución de los carburos metálicos.

Figura 91. XPS de la capa de óxido formada a 650 y 750 °C después de 200 h en el ambiente de carburización



En la Figura 92 se muestra con mayor claridad el análisis comparativo realizado; en el cual se puede ver la aparición de dos picos en la región Si 2p, identificados como

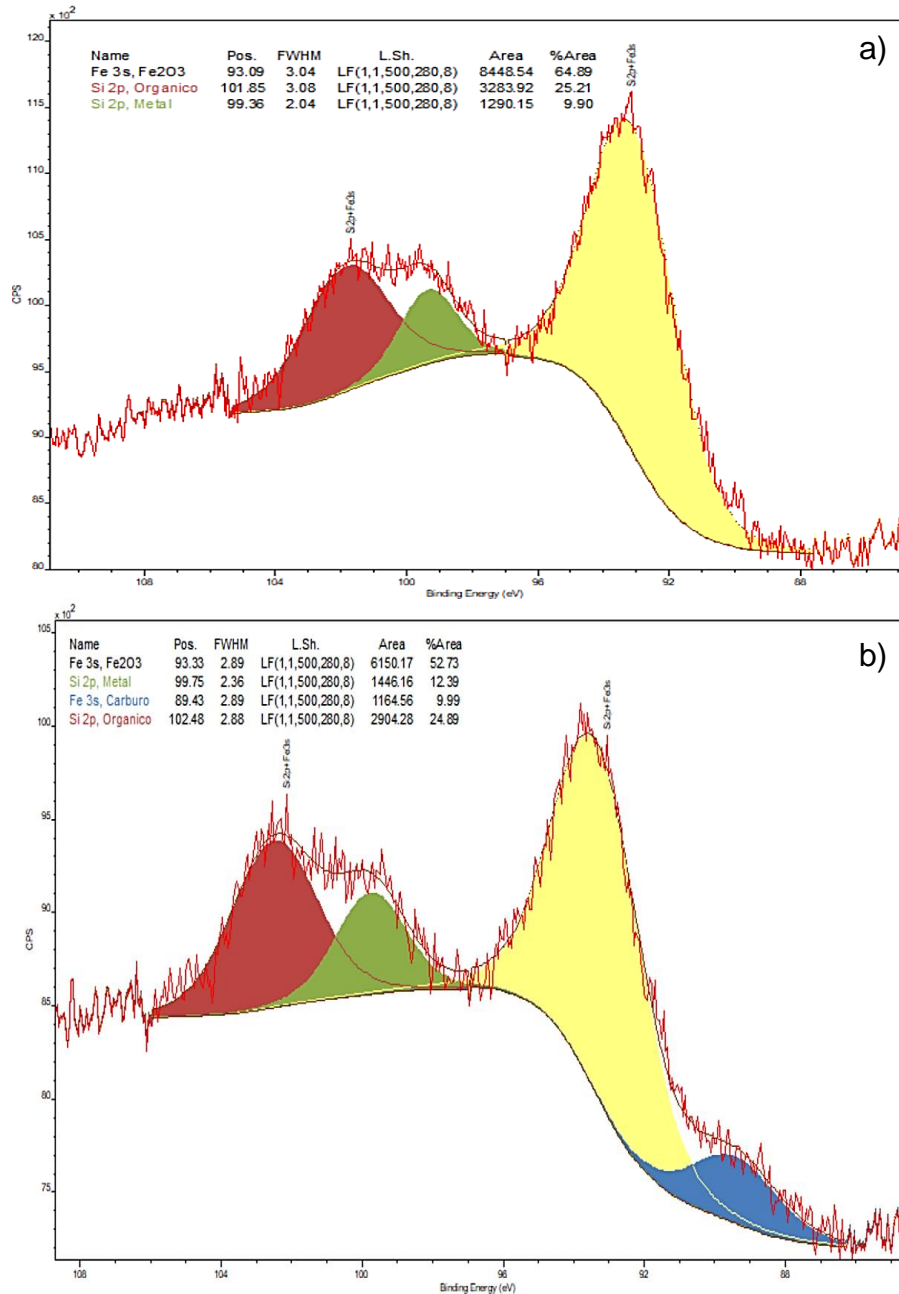
Si orgánico y metálico en las posiciones ~ 102 eV y ~ 99 eV respectivamente^{232 233}. En virtud de lo anterior, la presencia de un probable carburo de silicio (SiC) pudo estar relacionada con los procesos de preparación inicial de las muestras (papel abrasivo), considerando que este compuesto es termodinámicamente muy estable (alcanzando su descomposición a los 2.730 °C) y la lectura en el espectro de XPS del Si metálico, probablemente en solución sólida. Adicionalmente, este carburo pudo ubicarse también en la región C 1s en la posición ~ 283 eV²³⁴.

²³² MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

²³³ FISHER T., Op. Cit.

²³⁴ JIANG L. PLANK, N., GUNDLACH A., WALTON A., and CHEUNG R., "Inductively coupled plasma etching of SiC," Rebecca Cheung's home page, Institute for Integrated Micro and Nano Systems. [Online]. Available: <http://www.homepages.ed.ac.uk/rc/SiCetch.html>. [Accessed: 01-Nov-2018].

Figura 92. XPS de la región Si 2p + Fe 3s en a) la capa de óxido formada en oxidación 750 °C/200 h y b) la capa de óxido formada en ambiente de carburización a 750 °C/200 h



Por su parte, la región Fe 3s señaló una importante diferencia respecto al ambiente de oxidación, dando lugar a la contribución de un segundo pico en la posición ~89,5

eV. Si bien, esta posición energética está por debajo del rango reportado en las bases de datos para el Fe 3s (~90 eV), probablemente el valor obtenido se explique por un efecto de carga generado durante la medición, dado que otros elementos que pudieran ser asignados a dicha energía, como el Zn y el Au, no hacen parte de la composición del acero P91. Dicho lo anterior, la posición ~89,5 eV pudiera ser asignada a un carburo de hierro, teniendo en cuenta que su participación en la región Fe 2p-1/2 se da a una menor energía (~708 eV) que la de la hematita (~710,8 eV)²³⁵. Sin embargo, su demostración en esta región es muy complicada, debido a la alta concentración de hematita en comparación al posible carburo.

Finalmente, los resultados cuantitativos indicaron para 650 °C: 36 %C, 40 %O, 22 %Fe, 1 %Mo y 1 %Mn. Mientras que, para 750 °C: 60 %C, 26 %O, 12 %Fe, 1 %Mn y 1 %Mo, indicando una alta presencia de carbono en la mayor temperatura de trabajo.

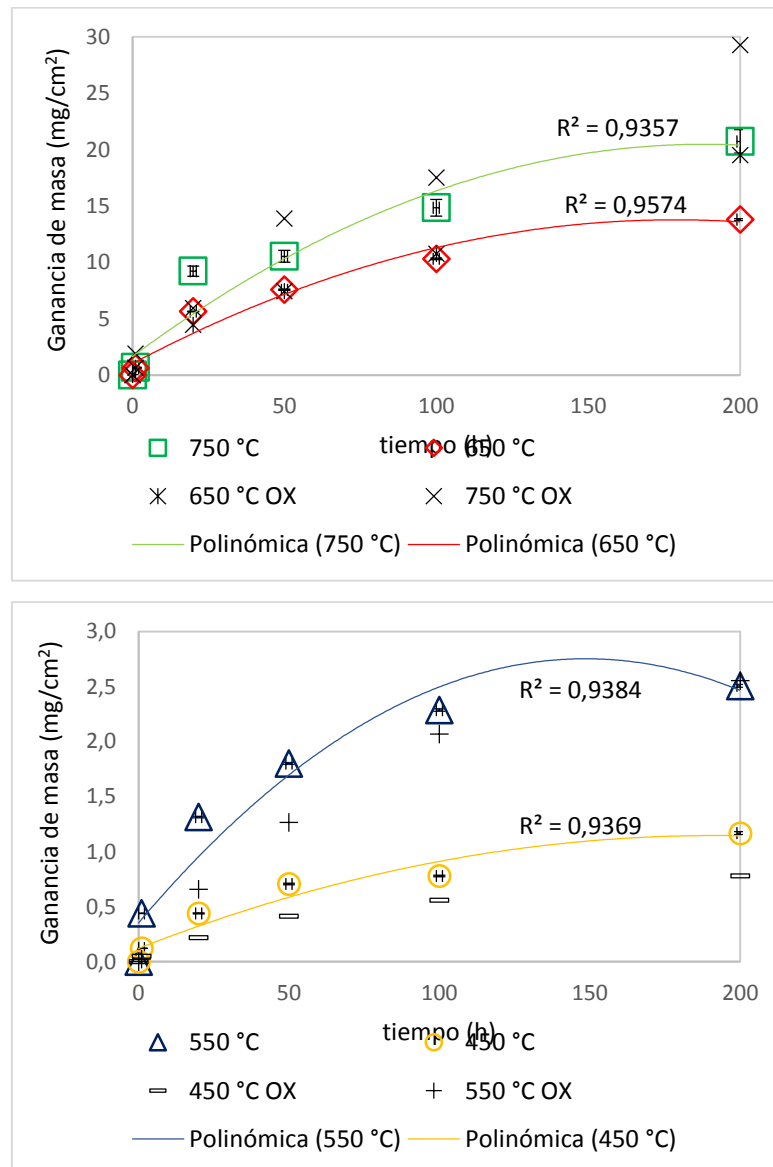
5.3.2 Cinéticas de oxidación en un ambiente rico en CO₂. Como se muestra en la Figura 93 y 94, el comportamiento del acero P91 en el ambiente de carburización presentó algunas diferencias respecto a los resultados obtenidos en la oxidación pura. Para el *set* de bajas temperaturas la ganancia de masa obtenida fue levemente superior, mientras que en el *set* de altas temperaturas ligeramente inferior.

Los resultados obtenidos entonces implican que podría existir un comportamiento sinérgico entre las especies O₂, H₂O y CO₂ a bajas temperaturas, pero una reducción de la contribución del CO₂ a 650 y 750 °C (ver Anexo D). La base de dicho planteamiento se fundamenta en la necesidad de descomposición que presenta la molécula de CO₂ y de la reducción en la cinética de su reacción directa con los cationes metálicos del acero.

²³⁵ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

Con el fin de corroborar la afirmación anterior se pueden comparar las constantes cinéticas obtenidas en ambos ambientes, las cuales se muestran resumidas en las Tablas 21 y 23. De otra forma, haciendo seguimiento a la velocidad de degradación del acero en las Figuras 78 y 95 se puede llegar a la misma conclusión.

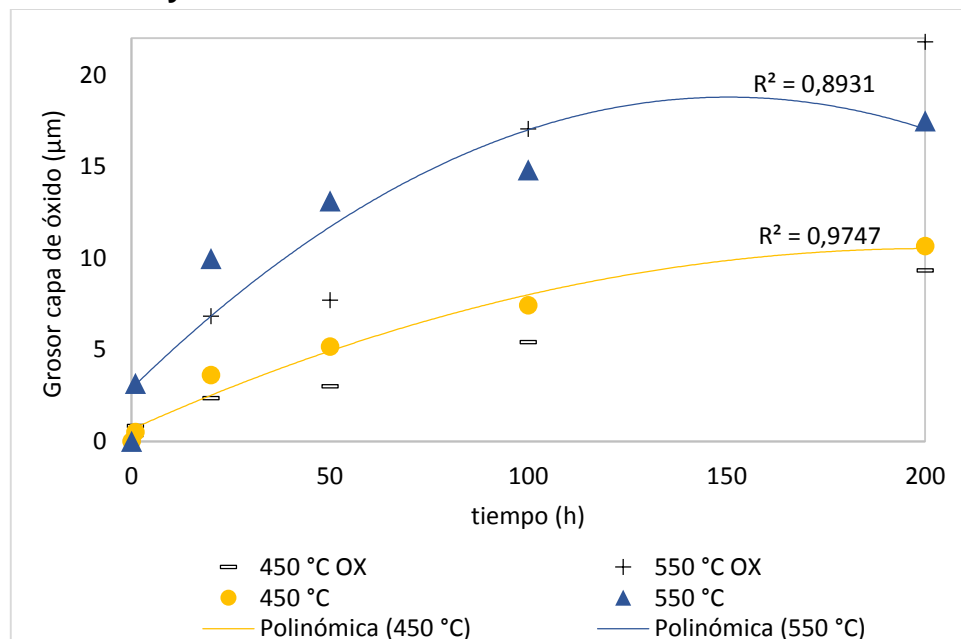
Figura 93. Comparación de ganancia de masa entre ambientes de oxidación y carburización



De acuerdo con la Figura 93 y 94, a 450 °C y 550 °C la velocidad de corrosión del acero P91 fue mayor en el ambiente de carburización que en el de oxidación, dando lugar a una corrosión cualitativamente severa²³⁶. Estos resultados permiten deducir que el efecto conjunto del O₂, H₂O y CO₂ tiende a ser más representativo a bajas temperaturas en un ambiente de refinería simulado.

Los resultados obtenidos a 450 °C indican también que la reacción de disociación del CO, como lo sugiere la reacción de Boudouard (4) ²³⁷, es mucho más favorable a bajas temperaturas, aspecto que se puede concluir de manera similar a partir de la actividad de carbono obtenida y resumida en la Figura 85 (ver Anexo D).

Figura 94. Comparación del crecimiento de la capa de óxido en los ambientes de carburización y oxidación



El estudio de la relación entre las capas externa e interna dio a conocer un poco más sobre el crecimiento de las mismas (ver en la Figura 96), indicando que la

²³⁶ NACE International, Op. Cit.

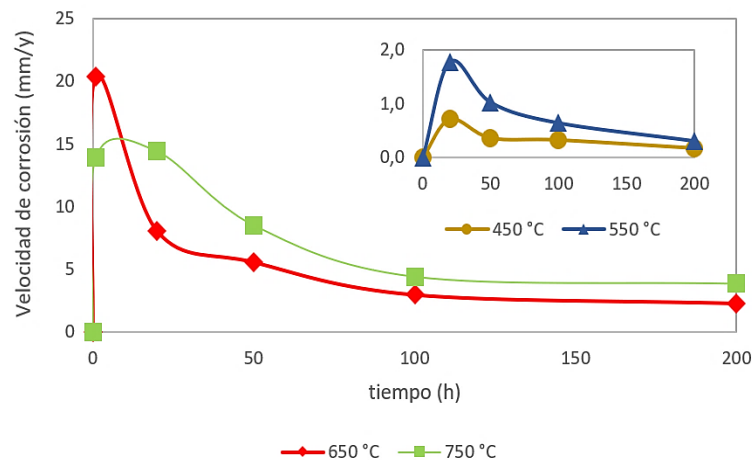
²³⁷ YOUNG D., Op. Cit.

relación entre estas capas se acerca a la unidad con el incremento de la temperatura. Por su parte, en las Figuras 63 y 72 se demostró que esta relación también se acerca a uno cuando los tiempos son largos. Un análisis de dichos resultados permite deducir que tanto los procesos difusivos como los de transporte de especies químicas entre las capas se incrementan con el paso del tiempo y el incremento de la temperatura; lo cual tiene sentido, ya que con el incremento de estas variables se favorece la aparición de fallas entre las capas y la creación de rutas rápidas de acceso a través de las mismas.

Tabla 23. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de carburización

	Ganancia de masa (mg^2/cm^4h)	Crecimiento capa total ($\mu m/cm^2$)	Crecimiento capa externa ($\mu m/cm^2$)	Crecimiento capa interna ($\mu m/cm^2$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
450 °C	$6,6 \times 10^{-3}$	0,56	0,21	0,09	0,20
550 °C	$3,1 \times 10^{-2}$	1,46	0,48	0,46	0,31
650 °C	$9,4 \times 10^{-1}$	73,54	24,715	12,98	2,27
750 °C	$2,1 \times 10^0$	145,4	36,34	36,50	3,85

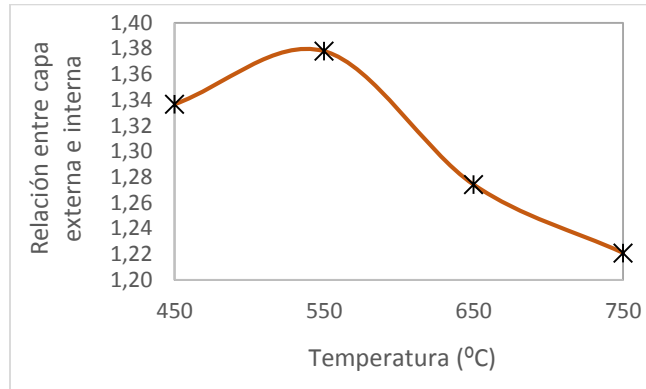
Figura 95. Velocidad de corrosión en ambiente de carburización



Finalmente, el comportamiento general de las constantes cinéticas respecto a las temperaturas evaluadas fue el mismo, cuadrático. Mientras que, las energías de activación fueron levemente menores: 125,7 y 127,1 kJ/mol para el grosor de las

capas y la ganancia de masa respectivamente; lo que se explica por el incremento del potencial de oxidación introducido por la presencia del CO₂ en el ambiente (ver Anexo D).

Figura 96. Relación entre el crecimiento de las capas de óxido con la temperatura (200 h)



5.3.3 Análisis físicos

5.3.3.1 Análisis de la microestructura del acero: A pesar de que las micrografías mostradas en la Figura 97 se observan microestructuras diferentes a las encontradas en los anteriores ambientes, no fue posible sugerir con certeza la presencia de la carburización interna.

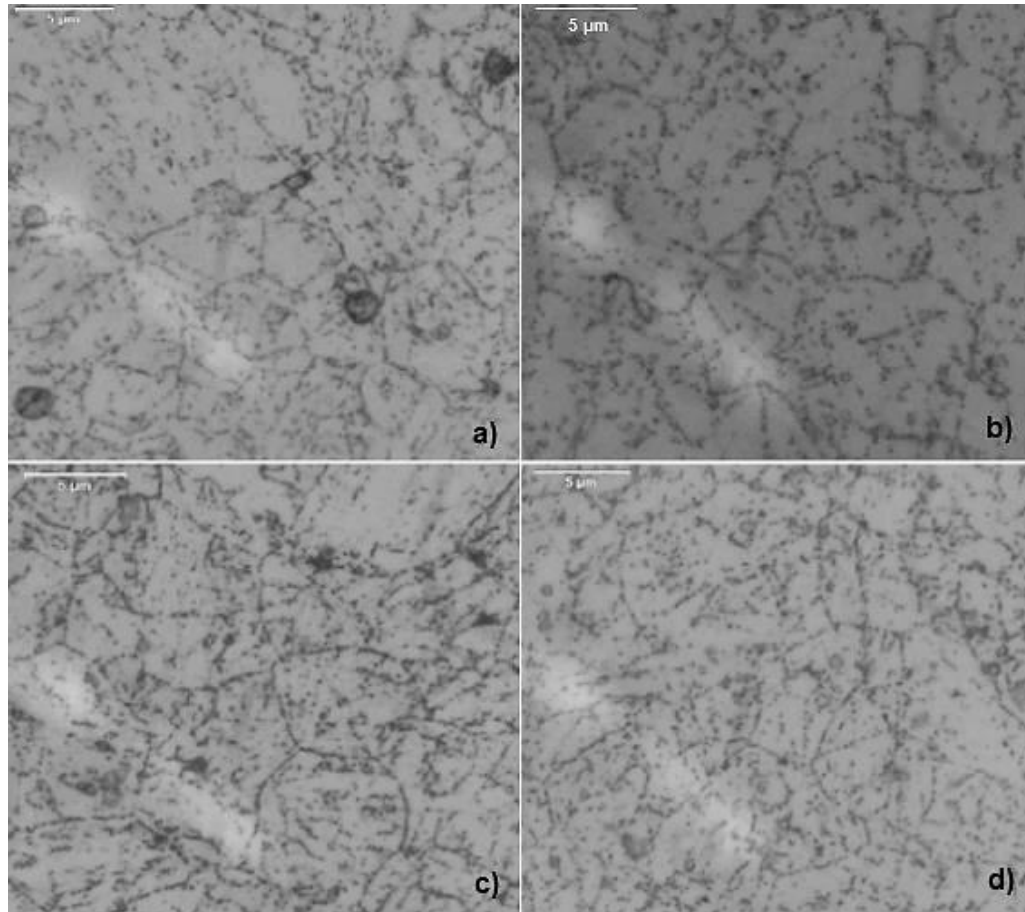
En esta ocasión, la matriz ferrítica fue más rica en precipitados y no se observaron las mismas islas de ferrita que en las metalografías del fenómeno oxidación pura. Los carburos se ven más finos, distribuidos tanto en los límites de granos como en el interior de los mismos. Estos resultados están relacionados también con los tamaños de granos identificados, los cuales fueron número 8, los más pequeños según la norma ASTM E112²³⁸ (ver Anexo D).

²³⁸ ASTM E112 - 10, 2004.

A 450 °C se observaron con mayor facilidad algunas aglomeraciones, cuyas zonas oscuras son ricas en carbono (efecto que también pudo ser producto del ataque químico recibido por la superficie analizada). Típicamente, después de largos tiempos de exposición en un ambiente rico en CO₂, se esperarían carburos simples de la forma M₂₃C₆ y M₇C₃, ricos en cromo y molibdeno principalmente. También, se podría esperar una matriz metálica cada vez más ferrítica producto de la coalescencia de los granos.

El efecto que produce la formación de carburos en la interfase acero/óxido consiste en el agotamiento del cromo, que en un 9 % no es suficiente para pasivar los fenómenos corrosivos que ocurren sobre el acero P91, además su reducción puede generar la sensibilización de la aleación por los múltiples precipitados en los límites de granos.

Figura 97. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de carburización (1500 X)



5.3.3.2 Dureza y Microdureza: En cuanto a los análisis de las propiedades mecánicas de dureza y microdureza no se encontraron resultados significativos. La dureza se mantuvo constante y la microdureza no mostró una tendencia clara. Aunque, si se logró concluir (al igual que en los capítulos anteriores) que a 750 °C/200 h la matriz ferrítica se volvió más blanda, a causa del crecimiento de sus granos.

Tabla 24. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de carburización

	Inicial	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
HRA	47,0	47,5	47,2	48,1	44,1
HV	229,4	242,9	208,5	241,5	200,5

5.4 MECANISMO DE CARBURIZACIÓN DEL ACERO P91 EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA

De acuerdo con los resultados obtenidos y presentados en esta sección, se planteó el mecanismo de carburización del acero P91 en un ambiente rico en CO₂. En general, los resultados permitieron concluir sobre la presencia de carburos entre las capas de óxidos y en su superficie, no obstante su identificación en la matriz metálica no fue posible con las técnicas de caracterización empleadas.

Inicialmente, como se mostró en el capítulo de oxidación, se tiene la formación de una capa nanométrica rica en óxidos de cromo y hierro. El bajo porcentaje de Cr del acero P91 no favorece el crecimiento de una capa pasivadora de Cr₂O₃ y en su lugar se obtiene una capa de espinela que facilita el transporte acelerado de elementos y especies químicas, tanto desde la aleación como del ambiente gaseoso.

En los tiempos iniciales, la formación de carburos producto de la reacción directa entre el CO₂ y el acero presenta dificultades. El pequeño grosor de las capas en los tiempos iniciales de óxido y los altos potenciales de oxígeno en el ambiente juegan en contra de la precipitación de carburos. Para soportar esta idea se encontró que para temperaturas bajas y tiempos cortos de exposición la difusión de elementos se da preferencialmente hacia la interfase óxido/gas, donde la formación de óxidos es termodinámicamente más favorable.

La formación de carburos requiere de tiempos largos de evaluación, ya que la aparición de múltiples rutas rápidas facilita el ingreso de la especie CO_2 entre las capas y su reacción directa con el metal, a bajas presiones parciales de oxígeno. Por su parte, el efecto de la variable temperatura es más contradictorio; dado que, a pesar de generar mayor porosidad en las capas de óxido, la termodinámica sugiere que la actividad de carbono es más favorable a la temperatura más baja ($450\text{ }^\circ\text{C}$).

Otros resultados de la termodinámica no sugieren la formación de carburos en las condiciones de estudio seleccionadas, contrario a los resultados obtenidos en la superficie de las capas, que es donde se cumplen con mayor facilidad las condiciones simuladas. Estas incongruencias se explican por la no idealidad de los procesos de corrosión, donde efectos como la adsorción superficial de especies no está contemplado por las energías libres de formación de especies químicas.

Por otro lado, se confirmó que la fuerza motriz para la formación de carburos no es necesariamente la difusión en estado sólido, dada por el gradiente de concentración de carbono, sino que más bien la especie CO_2 puede ingresar por las nanocavidades encontradas entre las capas hasta alcanzar la superficie metálica o potenciales bajos de oxígeno entre las mismas, para finalmente dar lugar a la precipitación de carburos (ver Figura 98).

Otros estudios han llegado a la misma conclusión, más aún se ha demostrado que la presión parcial de oxígeno en la interfase metálica es cercana a $7,4 \times 10^{-32}\text{ atm}$, y que la presión parcial de CO aumenta entre las capas hasta alcanzar un máximo en la interfase óxido/metal²³⁹. Dichos argumentos, explican la formación de carburos internos por el incremento de la actividad de carbono en la interfase metálica, hasta

²³⁹ KAYA K., HAYASHI S., and UKAI S., Op. Cit.

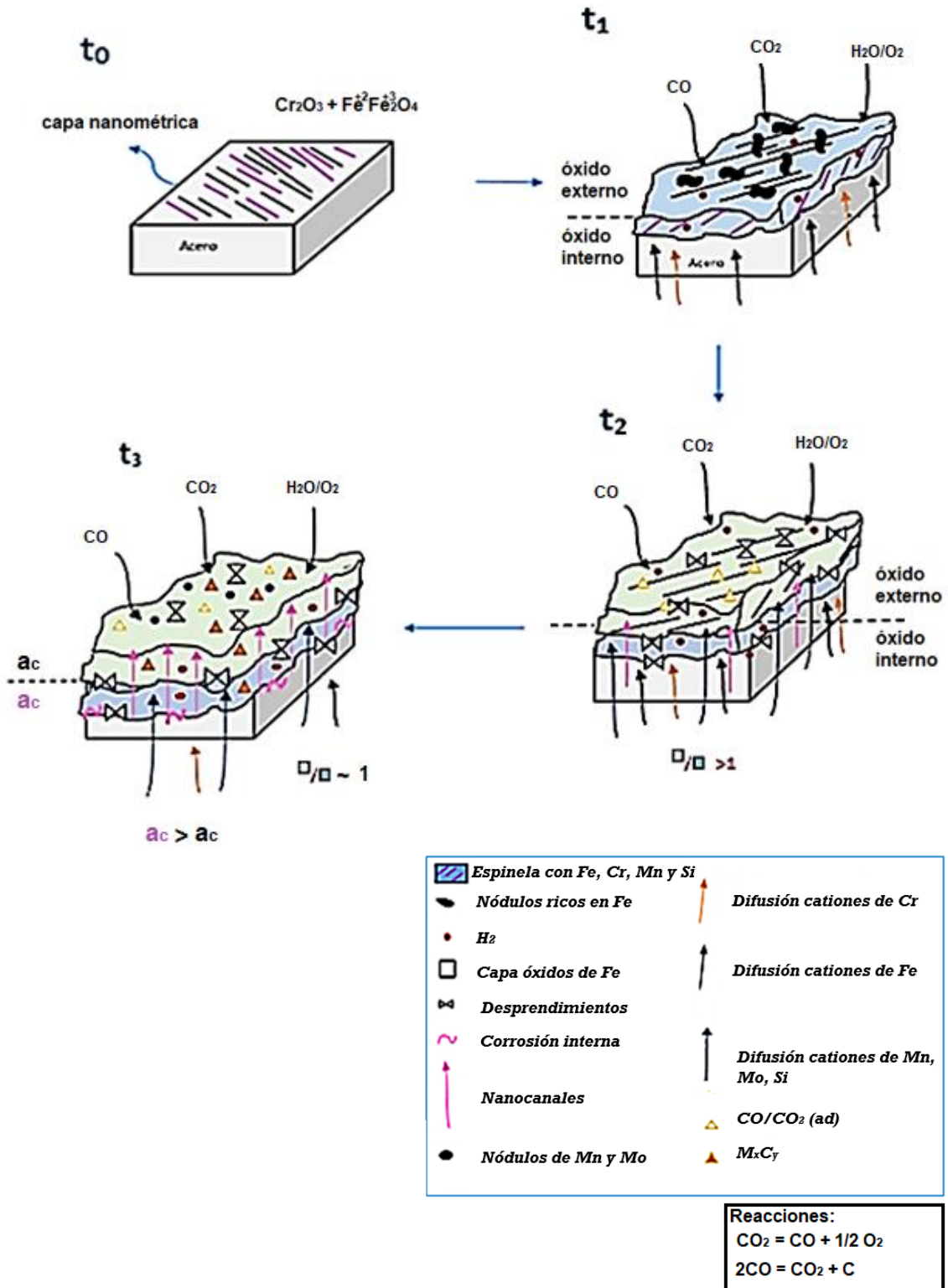
alcanzar valores suficientemente altos que promuevan los procesos difusivos hacia su interior.

Por otra parte, también se ha demostrado el ingreso de la especie CO_2 hasta la interfase metálica con el seguimiento de isotopos C^{16}O_2 y C^{18}O_2 ²⁴⁰, dando lugar a la reacción de disociación del CO de acuerdo a la reacción de Bourdoudard y obteniendo tanto la oxidación como la carburización interna.

Finalmente, se encontró un efecto competitivo entre el vapor de agua y el dióxido de carbono, producto de la lucha por las rutas difusivas y por una menor contribución del CO_2/CO a la oxidación con el incremento de la temperatura.

²⁴⁰ TAYLOR M. R., CALVERT J. M., LEES D. G., and MEADOWCROFT D. B., "The Mechanism of Corrosion of Fe-9 % Cr Alloys in Carbon Dioxide," vol. 14, no. 6, pp. 499–516, 1980

Figura 98. Mecanismo de Carburización en ambiente simulado de la refinería colombiana



6. SULFURACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA

6.1 ANTECEDENTES

En el proceso de combustión actual de la refinería colombiana es frecuente la presencia del H₂S en los GR como agente sulfurante. Aunque, su participación es de carácter fluctuante, con concentraciones mucho menores al 1 % en el proceso de combustión²⁴¹. La sulfuración es uno de los principales problemas de corrosión de la industria petroquímica^{242 243 244 245 246}, siendo el culpable del 18 % del total de fallas reportadas²⁴⁷. Algunos de los sulfuros que se depositan en los aceros ferríticos en las mezclas de gases con H₂S son: FeCr₂S₄ y Fe_xS_y. Durante la formación de estos compuestos se liberan moléculas de H₂, que a su vez tienden a generar fragilización en las aleaciones²⁴⁸.

La corrosión por sulfuros se manifiesta principalmente a través de la formación de capas, pero también puede dar lugar a la precipitación de sulfuros en el interior de las aleaciones. Cuando el fenómeno de oxidación y sulfuración actúan en conjunto

²⁴¹ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

²⁴² LAI G., Op. Cit.

²⁴³ JOHN R., Op. Cit.

²⁴⁴ YU C. NGUYEN, T., ZHANG J., and YOUNG D., Op. Cit.

²⁴⁵ REBAK R., "Sulfidic corrosion in refineries - A review," Corros. Rev., vol. 29, no. 3–4, pp. 123–133, 2011

²⁴⁶ WEN X., BAI P., LUO B., ZHENG S., and CHEN C., "Review of recente progress in the study or corrosion products of steels in a hydrogen sulphide enviroment," Corros. Sci., no. 5, p. 61, 2018

²⁴⁷ FERNANDEZ M., "Corrosion en la industria petrolera," Laboratoriode operaciones unitarias I, 2011. [Online]. Available: <https://lopei.wordpress.com/corrosion-en-la-industria-petrolera/>. [Accessed: 06-Mar-2019].

²⁴⁸ WEN X., BAI P., LUO B., ZHENG S., and CHEN C., Op. Cit.

se reduce la velocidad de sulfuración en las aleaciones, de manera que entre mayor cantidad de oxígeno en el ambiente más se reduce su efecto^{249 250}.

Por otro lado, los compuestos termodinámicamente más probables para aleaciones Fe-Cr son: FeS, CrS, Cr₃S₄ y Cr₂S₃²⁵¹, mientras que en la literatura de sulfuración son frecuentemente reportadas las capas de FeCr₂S₄ y Fe_xS_y^{252 253}. Adicionalmente, para aceros ricos en Ni, Co y Mn, los elementos que tienden a difundirse con mayor facilidad a través de las capas de óxidos para reaccionar con el azufre presente en el ambiente son: Mn>Fe>Co>Ni>Cr, en su orden²⁵⁴.

La sulfuración sobre los aceros ferríticos ha sido estudiada en diversas mezclas gaseosas, con SO_x en ambientes oxidantes y en ambientes reductores con H₂S. En cada caso con la rápida formación de sulfuros, cuya cinética de crecimiento es del tipo lineal a bajas presiones parciales de oxígeno²⁵⁵.

Respecto a la sulfuración en ambientes ricos en H₂S, entre 400 y 700 °C se ha reportado la formación de dos capas en aleaciones ferríticas; la capa externa compuesta por FeS y la interna por la espinela FeCr₂S₄, esta última producto del fácil transporte de las especies sulfurantes entre las capas.

Con frecuencia se reporta que el mecanismo de formación de las capas de sulfuros va acompañado de continuos desprendimientos, a causa de la alta fragilidad de las

²⁴⁹ LAI G., Op. Cit.

²⁵⁰ LOBNIG R. and GRABKE H., "Mechanisms of simultaneous sulfidation and oxidation of fe-cr and fe-cr-ni-alloys and of the failure of protective chromia scales," Corros. Sci., vol. 30, no. 10, pp. 1045–1071, 1990

²⁵¹ YOUNG D., "Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys," Int. J. Hydrogen Energy, vol. 32, no. 16, pp. 3763–3769, 2007

²⁵² REBAK R., Op. Cit.

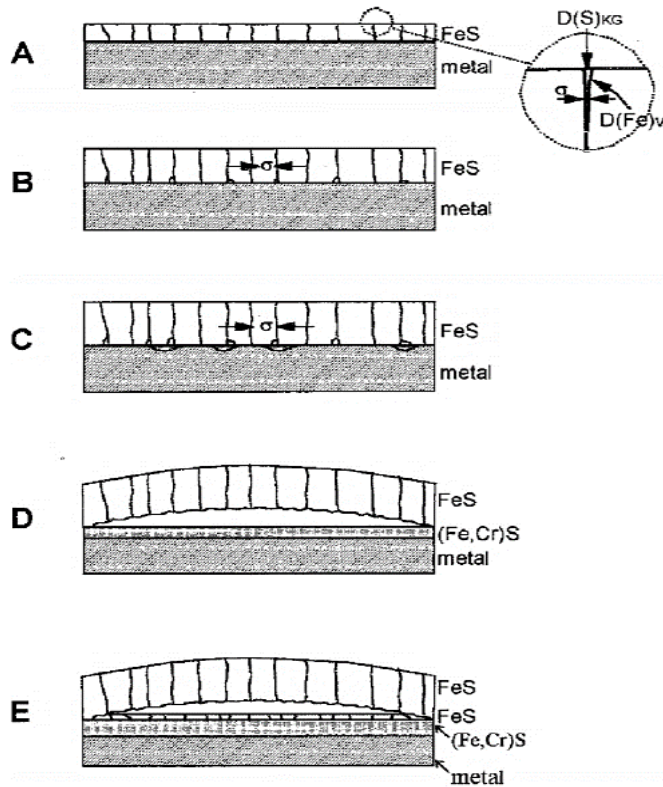
²⁵³ SCHULTE M., RAHMEL A., and SCHUTZE M., "The Sulfidation Behavior of Several Commercial Ferritic and Austenitic Steels," Oxid. Met., vol. 49, no. 1/2, pp. 32–70, 1998

²⁵⁴ KUTZ M., Handbook of Environmental Degradation of Materials, 3rd ed. Cambridge, United States: William Andrew, 2018.

²⁵⁵ SCHULTE M., RAHMEL A., and SCHUTZE M., Op. Cit.

mismas, justificando la ley de crecimiento lineal que describe su crecimiento en ambientes reductores (ver Figura 99)²⁵⁶.

Figura 99. Mecanismo de crecimiento de capas de sulfuros en aceros ferríticos



Fuente: SCHULTE M., RAHMEL A., and SCHUTZE M., "The Sulfidation Behavior of Several Commercial Ferritic and Austenitic Steels," *Oxid. Met.*, vol. 49, no. 1/2, pp. 32–70, 1998

Cuando el ambiente de H_2S va acompañado de H_2O se presenta la oxidación/sulfuración simultánea, en cuyo caso el mecanismo de sulfuración propuesto para el H_2S se reproduce de forma similar. El crecimiento de la capa dúplex típicamente es de cinética lineal pero de mayor ganancia de masa; relacionado con la presencia de sulfuros (FeS) en la capa interna. Esto, a su vez

²⁵⁶ *Ibíd.*

depende de la cantidad de Cr en la aleación, de las presiones parciales de oxígeno y de las presiones parciales de azufre en la mezcla de gases^{257 258}.

En el caso de la acción única de la especie SO₂, la capa interna de la morfología dúplex también da lugar al enriquecimiento de sulfuros tipo (Fe, Cr)S con el incremento de los tiempos de exposición. A diferencia de los ambientes anteriores, la ley de crecimiento de las capas es logarítmica, relacionado con la adsorción de sulfatos superficiales, cuyo efecto principal es la obstaculización de las rutas de transporte de oxígeno entre las capas²⁵⁹.

En cuanto a las atmósferas con presencia de SO₂ y H₂O a 550 °C²⁶⁰ [108] se han reportado resultados similares a los encontrados en los dos ambientes anteriores. La ganancia de masa del acero ferrítico ha sido mayor cuando actúan en conjunto los efectos oxidantes y sulfurantes. También, se reporta la formación de una capa de óxido dúplex con una capa externa de Fe₃O₄ y una capa interna de Fe₃O₄ + (Fe, Cr)₃O₄. Por su parte, los sulfuros se reportan tanto en la interfase entre las dos capas como en la interfase metálica; ricos en Fe en el primer caso y abundantes en Cr en la interfase óxido/metal. Además, con la técnica de *Glow-discharge optical emission spectroscopy (GDOES)* se cuantificó la presencia de sulfuros en las muestras evaluadas, indicando su mayor precipitación en la capa interna e interfase metálica.

Finalmente, en el caso de la sulfuración en mezclas de gases con SO₂ y oxígeno, se ha determinado la existencia de una temperatura crítica en la cual la velocidad

²⁵⁷ LOBNIG R. and GRABKE H., Op. Cit.

²⁵⁸ KIM M., PARK S., and LEE D., "Corrosion of Fe- 2 , 25 % Cr-1 % Mo steels at 600-800 °C in N₂/H₂O/H₂S atmospheres," Energy procedia, vol. 14, no. 2011, pp. 1837–1842, 2012.

²⁵⁹ NÜTZMANN K., KRANZMANN A., and STEPHAN-SCHERB C., "The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂ atmosphere," Mater. High Temp., vol. 35, no. 6, pp. 558–568, 2018

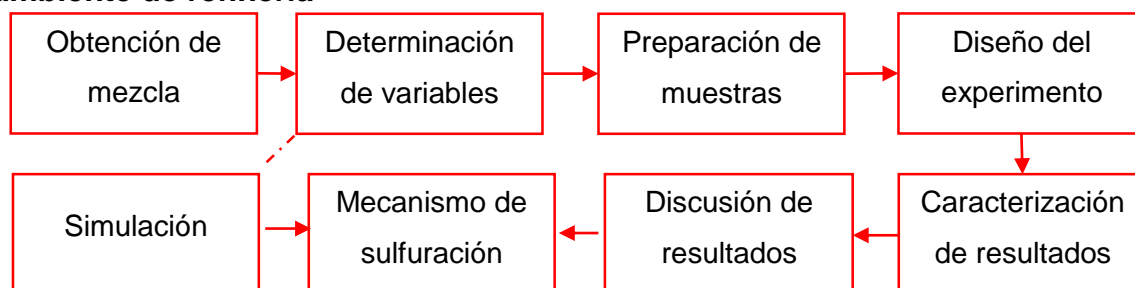
²⁶⁰ YOUNG D., HUCZKOWSKI P., OLSZEWSKI T., HÜTTEL T., SINGHEISER L., and QUADAKKERS W., "Non-steady state carburisation of martensitic 9-12%Cr steels in CO₂ rich gases at 550°C," Corros. Sci., vol. 88, pp. 161–169, 2014

de corrosión es más alta²⁶¹. Teniendo en cuenta que la presencia de las especies SO₂ y O₂ dan lugar a la formación de SO₃, por lo que el ratio SO₂/O₂ juega un papel importante en estas atmósferas. Adicionalmente, la sulfuración presenta mucho más dificultades en este tipo de ambientes, incentivando así la curiosidad investigativa de este fenómeno corrosivo en ambientes oxidantes, como se da actualmente en el proceso de combustión de las refinerías colombianas²⁶².

6.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA SULFURACIÓN

A continuación, se presenta el esquema metodológico empleado para la evaluación del fenómeno de sulfuración (ver Figura 100).

Figura 100. Metodología para evaluación de sulfuración simulada en un ambiente de refinería



6.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de sulfuración Teniendo en cuenta los PTC calculados y presentados en la Tabla 5, se seleccionó el ambiente de N₂-O₂-H₂O-H₂S. No se estudió la mezcla de gases O₂-H₂O-H₂S por dos razones: el efecto de la nitruración es suprimido por la presencia del H₂S^{263 264} y por seguridad en el laboratorio en caso de fugas.

²⁶¹ HAFLAN B. and KOFSTAD P., "The reaction of nickel with SO₂ + O₂/ SO₃ at 500-900 °C," Corros. Sci., vol. 23, no. 12, pp. 1333–1352, 1983

²⁶² LAI G., Op. Cit.

²⁶³ YOUNG D., Op. Cit.

²⁶⁴ ZHENG X. G. and YOUNG D. J., "Corrosion of pure in CO-CO₂-SO₂-N₂ atmospheres," Corros. Sci., vol. 36, no. 12, pp. 1999–2015, 1994

Tabla 25. Composición molar del ambiente simulado de sulfuración

	N₂	O₂	H₂O	H₂S
% Molar	79,37	1,92	18,34	0,37

6.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. Las variables evaluadas se presentaron en la metodología general como temperatura y tiempo, para una presión atmosférica y un flujo másico constante de 0,02 kg/h.

Para obtener los flujos utilizados de la mezcla O₂ y H₂O se calibro la temperatura de humidificación del flujo volumétrico de O₂ en H₂O (ver Anexo A). Así, con las propiedades físicas de los gases a 298,15 K y la temperatura de almacenado de los gases, se calculó un flujo volumétrico de 5 cm³/min para el O₂ y de 35,83 mg/min para el flujo másico de vapor de agua. El flujo de H₂S/N₂ fue de 209 cm³/min y su ingreso en el sistema se realizó después del humidificador principal para evitar reacciones acuosas indeseadas.

La preparación de los cupones de acero P91 se realizó siguiendo los lineamientos planteados en la fase 7 de la metodología del marco metodológico general.

6.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión para la sulfuración. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones de sulfuración empleadas. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente, la presión parcial de oxígeno y la presión parcial de azufre.

6.2.4 Diseño experimental para la sulfuración. El diseño experimental empleado en la evaluación de todos los ambientes es presentado en el marco general (ver Figura 7). En este caso, el oxígeno puro se humidifico en agua para una temperatura de 96 °C en el burbujeador, a continuación la mezcla 99,5 %H₂S - 0,5 %N₂ fue al encuentro del ambiente húmedo antes de su ingreso a los hornos. Al final del arreglo

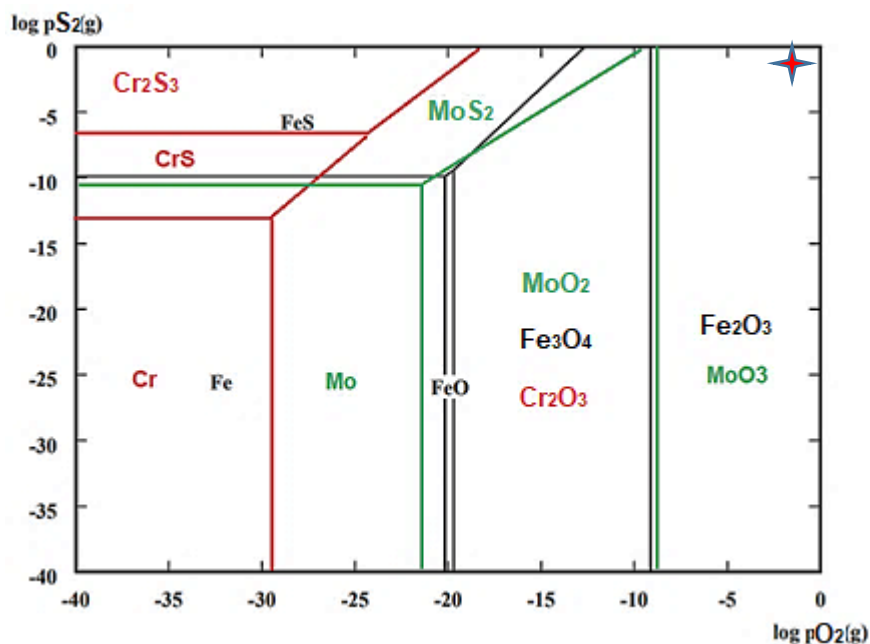
experimental los gases fueron neutralizados en una solución 1 M de NaOH en un segundo burbujeador.

Finalmente, las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

6.3 RESULTADOS DE SULFURACIÓN

6.3.1 termodinámica de la sulfuración. A través de los resultados arrojados por el equilibrio termodinámico se obtuvieron los siguientes rangos en las presiones parciales de azufre y oxígeno: $1 \times 10^{-36} \text{ atm} \leq P_{S_2} \leq 3 \times 10^{-31} \text{ atm}$ y $1,1 \times 10^{-2} \text{ atm} \leq P_{O_2} \leq 1,3 \times 10^{-2} \text{ atm}$. El diagrama de fases en la Figura 101 señaló que para las presiones parciales calculadas de oxígeno y azufre la formación de sulfuros no es factible.

Figura 101. Diagrama de fases a 750 °C en ambiente de sulfuración en atm

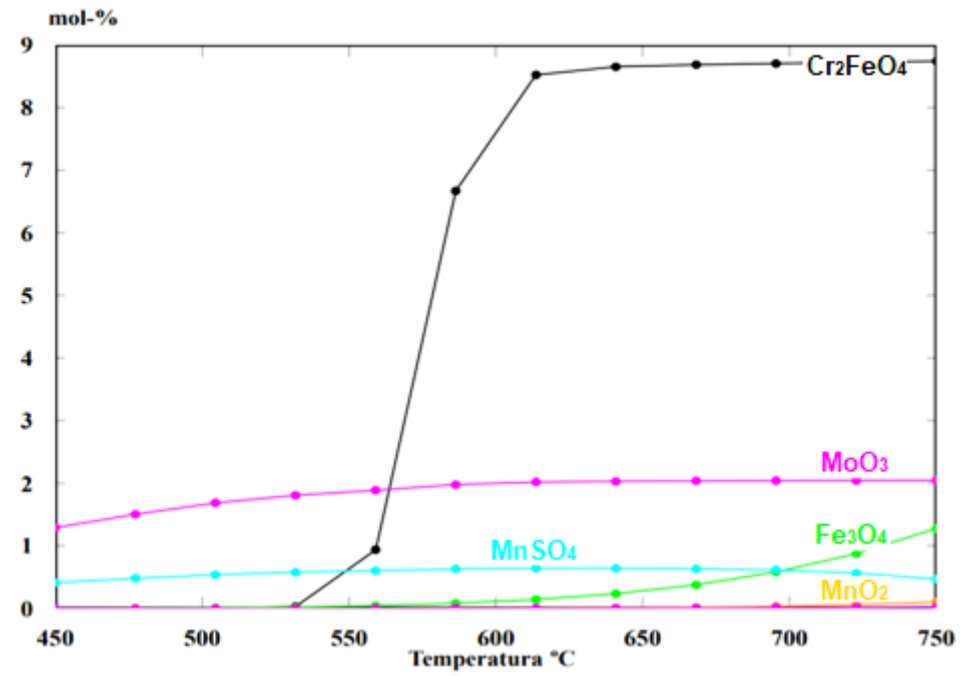
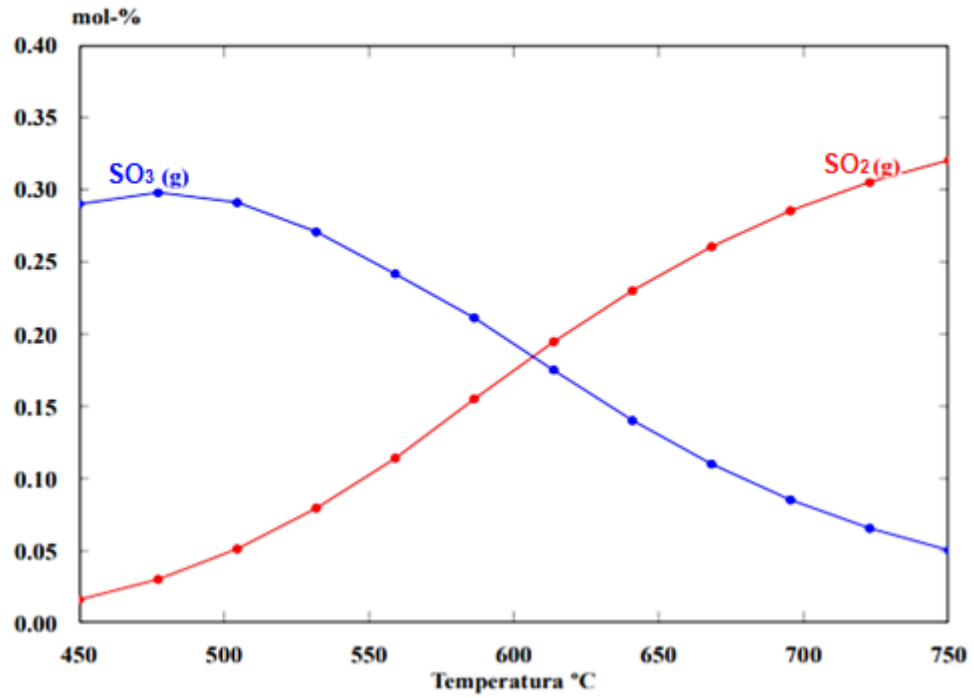


Por su parte, los resultados del equilibrio termodinámico si indicaron la posibilidad de sulfuración sobre el acero P91, puntualmente de sulfatos dada la alta concentración de oxígeno en el ambiente. Los sulfatos típicamente son inestables a altas temperaturas, excepto el MnSO_4 , cuyo punto de fusión esta alrededor de los 710 °C.

La oxidación siguió siendo el fenómeno dominante en los ambientes simulados, tal y como se observa en la Figura 102. En esta ocasión no se mostró la hematita con el propósito de tener una mejor idea de las tendencias mostradas por los demás compuestos formados en las temperaturas evaluadas.

El comportamiento de las especies SO_2 y SO_3 , en las cuales se descompone el H_2S por el exceso de aire, también se puede apreciar en la Figura 102. La relación entre estos dos compuestos es inversa, con una mayor presencia de SO_3 a baja temperaturas y una concentración superior de SO_2 por encima de los 600 °C.

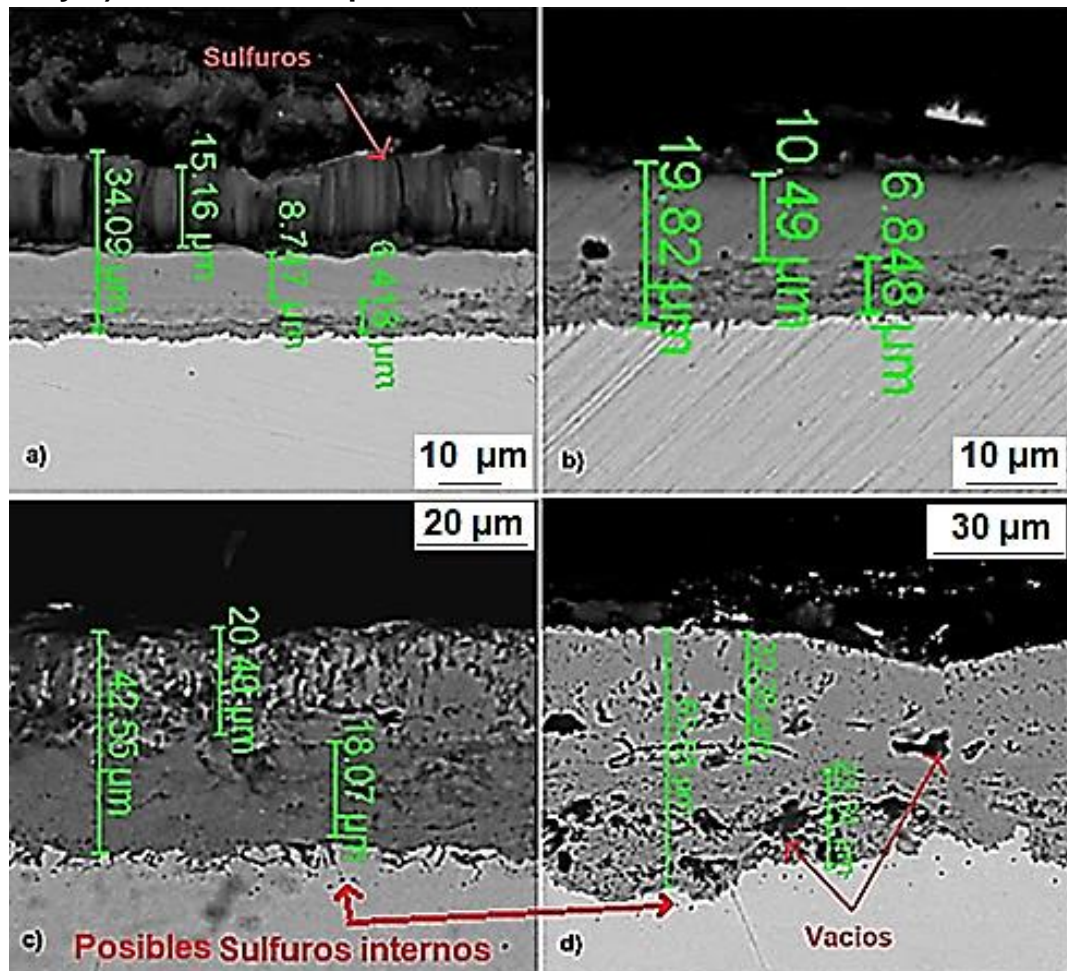
Figura 102. Equilibrio termodinámico en ambiente de sulfuración



6.3.2. Análisis químicos

Morfología y composición elemental de las capas formadas: Por medio de la técnica de SEM-EDS fue posible identificar la presencia de azufre entre las capas de óxido formadas, como se señala en las Figuras 103, 104 y 105.

Figura 103. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de sulfuración

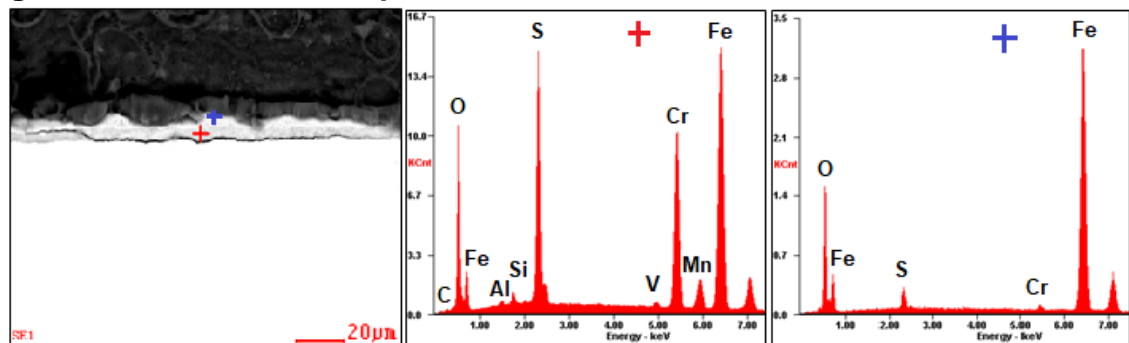


En la Figura 104 se observa que la capa externa a 450 °C / 20 h está compuesta de Fe, O y S, es decir que es probable la formación de FeS en la misma. Por su parte, en la capa interna se identificaron principalmente los elementos: Mn, Cr, Fe, O y S,

donde los compuestos MnSO_4 y FeCr_2S_4 serían los más factibles, de acuerdo con los resultados termodinámicos y lo reportado por otros autores.

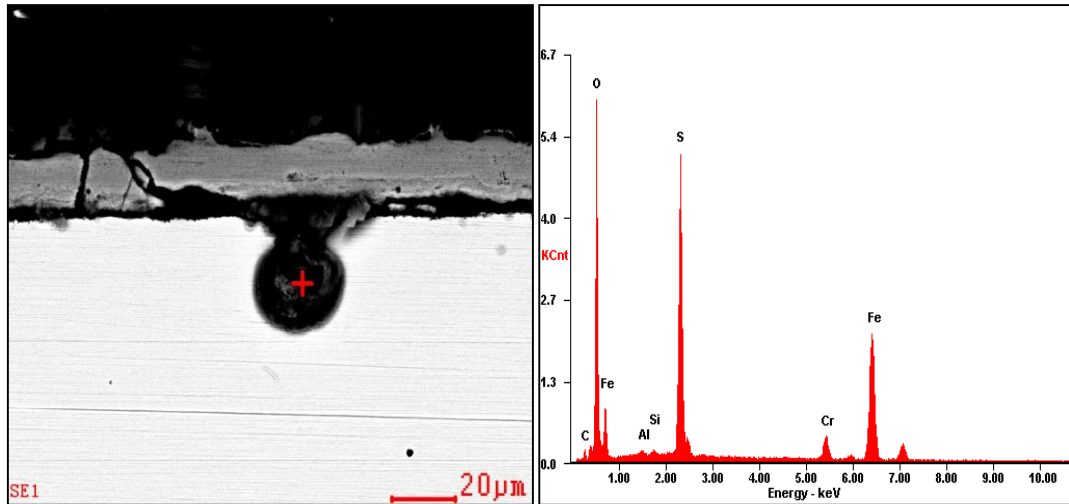
Los resultados anteriores se replicaron en todas las temperaturas evaluadas, sin embargo la presencia de sulfuros fue más evidente a $450\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual la especie SO_3 es la dominante. Esta tendencia se puede explicar por la ausencia de una capa interna de FeCr_2O_4 termodinámicamente estable (ver Figura 102).

Figura 104. Sulfuros en capas de óxido formadas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ / 20 h



Por otra parte, como se muestra en la Figura 105 también se encontró una penetración del azufre hasta la parte interna de la aleación, por lo tanto se deduce una alta fragilidad de las capa de óxidos formadas en los ambientes con SO_x .

Figura 105. Sulfuración interna del acero P91 a 450 °C/ 20 h



Otro aspecto evidente en las imágenes de SEM fue que la relación entre la capa externa e interna fue más difícil de identificar, dificultando el estudio cinético individual de las capas de óxido.

Fases encontradas en las capas: La medición de fases cristalinas a través del análisis convencional de XRD confirmó la formación de sulfuros y óxidos a 650 °C (ver en Figura 107), mientras que a 750 °C solo se determinó hematita y magnetita, óxidos típicos de la capa externa de la morfología dúplex (ver Figura 106).

En concordancia con los resultados encontrados mediante las caracterizaciones de SEM-EDS, se corroboró la presencia de precipitados de troilita (FeS) entre las capas. Además, no se descarta la presencia de otros sulfuros en la superficie, tal y como se discute seguidamente en los resultados de XPS.

Figura 106. XRD de la capa de óxido formada en ambiente de sulfuración a 750 °C / 200 h

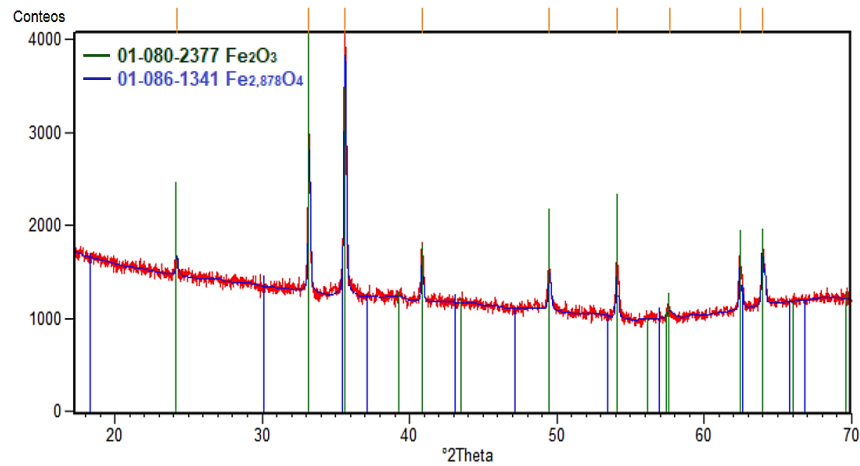
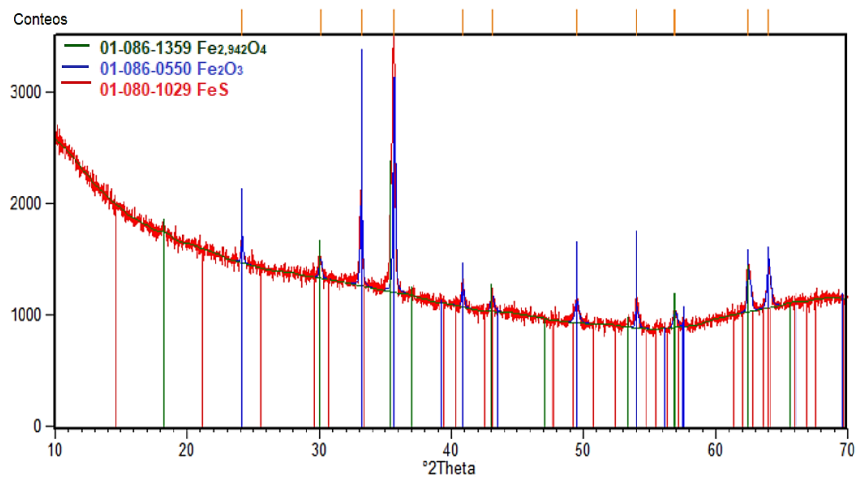
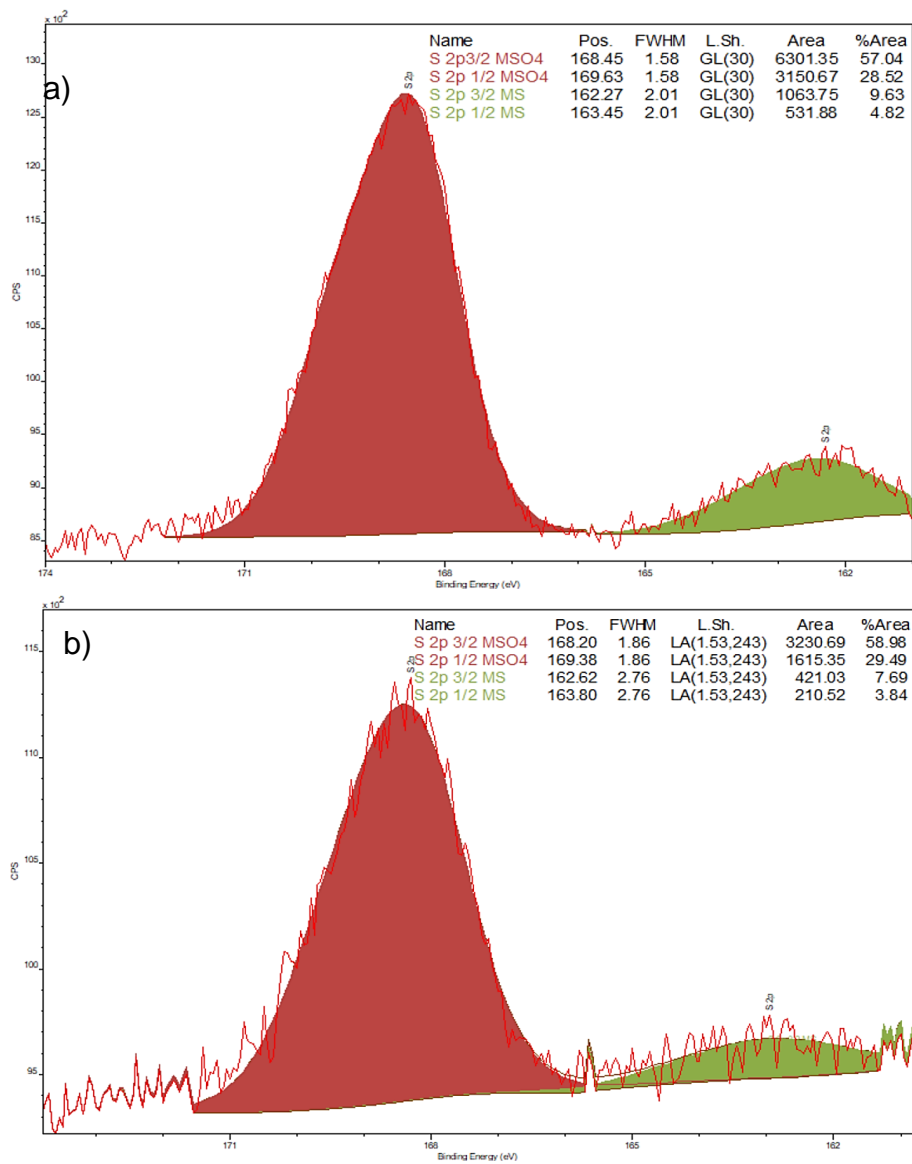


Figura 107. XRD de la capa de óxido formada en ambiente de sulfuración a 650 °C/200 h



Composición superficial de las capas: A través del análisis de XPS en la superficie de las capas de óxido se demostró la formación tanto de sulfuros como de sulfatos (ver Figura 108), mientras que con la técnica de XRD solo se obtuvieron sulfuros. La razón de esta diferencia no necesariamente implica que no se forman sulfatos entre las capas, sino que su identificación es de mayor dificultad.

Figura 108. Deconvolución región S 2p a) 650 °C y b) 750 °C después de 200 h en ambiente de sulfuración



A 650 °C, se encontraron los elementos C, O, Fe y S en la superficie, indicando las especies FeSO₄ y FeS en las posiciones S 2p 3/2 ~168,45 eV y ~162,27 eV

respectivamente, de acuerdo con las bases de datos y el manual de XPS^{265 266 267} (ver en Figura 108).

La confirmación de los sulfuros en la región del Fe 2p se realizó como se logra ver en la Figura 109. Los estados químicos encontrados fueron Fe₃O₄, Fe₂O₃ y FeS/FeSO₄ en las posiciones Fe 2p 3/2 ~709,24 eV, ~710,37 eV y ~712,19 eV respectivamente^{268 269 270 271}. Teniendo en cuenta, que para los compuestos con azufre se utilizó un solo pico, por ubicarse en misma posición energética en la región Fe 2p.

A 750 °C se identificaron las regiones Fe, Mn, Mo, C, O y S en la medición de XPS. La inspección de las regiones metálicas en las regiones Mn 2p y Mo 3d no presentaron variaciones apreciables respecto al ambiente de oxidación, dando lugar a la deconvolución de los óxidos Mn_xO_y y MoO₃ en las posiciones Mn 2p 3/2 ~641,34 eV y Mo 3d 5/2 ~232,06 eV, respectivamente.

²⁶⁵ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., Op. Cit.

²⁶⁶ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

²⁶⁷ FISHER T., Op. Cit.

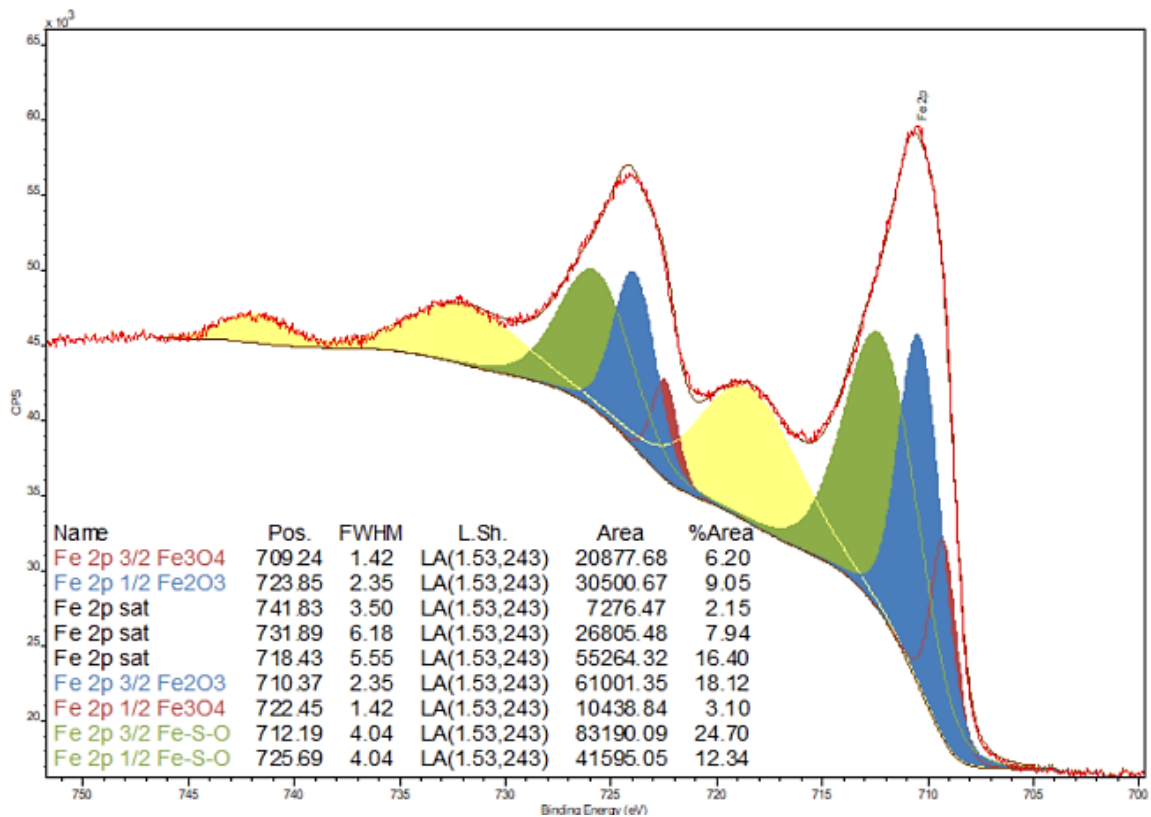
²⁶⁸ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

²⁶⁹ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., Op. Cit.

²⁷⁰ FISHER T., Op. Cit.

²⁷¹ BIESINGER M., Op. Cit.

Figura 109. Región Fe 2p en capa de óxidos formada a 650 °C y 200 h en ambiente de sulfuración



Los resultados de la cuantificación para 650 °C fue: 30 %C, 15 %Fe, 51 %O y 4 %S y para 750 °C: 44 %C, 29 %Fe, 17 %O, 4 %S, 3 %Mo y 2 %Mn. Es decir, que la concentración de sulfuros en la superficie es pequeña, pero a su vez tan importante como la presencia de las especies de Mo y Mn.

Al comparar con los resultados de la simulación, la precipitación de sulfuros y sulfatos no se vio inhibida, a pesar de que la presión parcial de oxígeno en la superficie fue desfavorable. El desfase con los resultados experimentales se relaciona con la aparición de fenómenos de adsorción superficiales de SO₂ y SO₃, los cuales fomentan la formación de sulfatos/sulfuros y óxidos durante su descomposición. Finalmente, no se descarta la precipitación del MnSO₄ en la

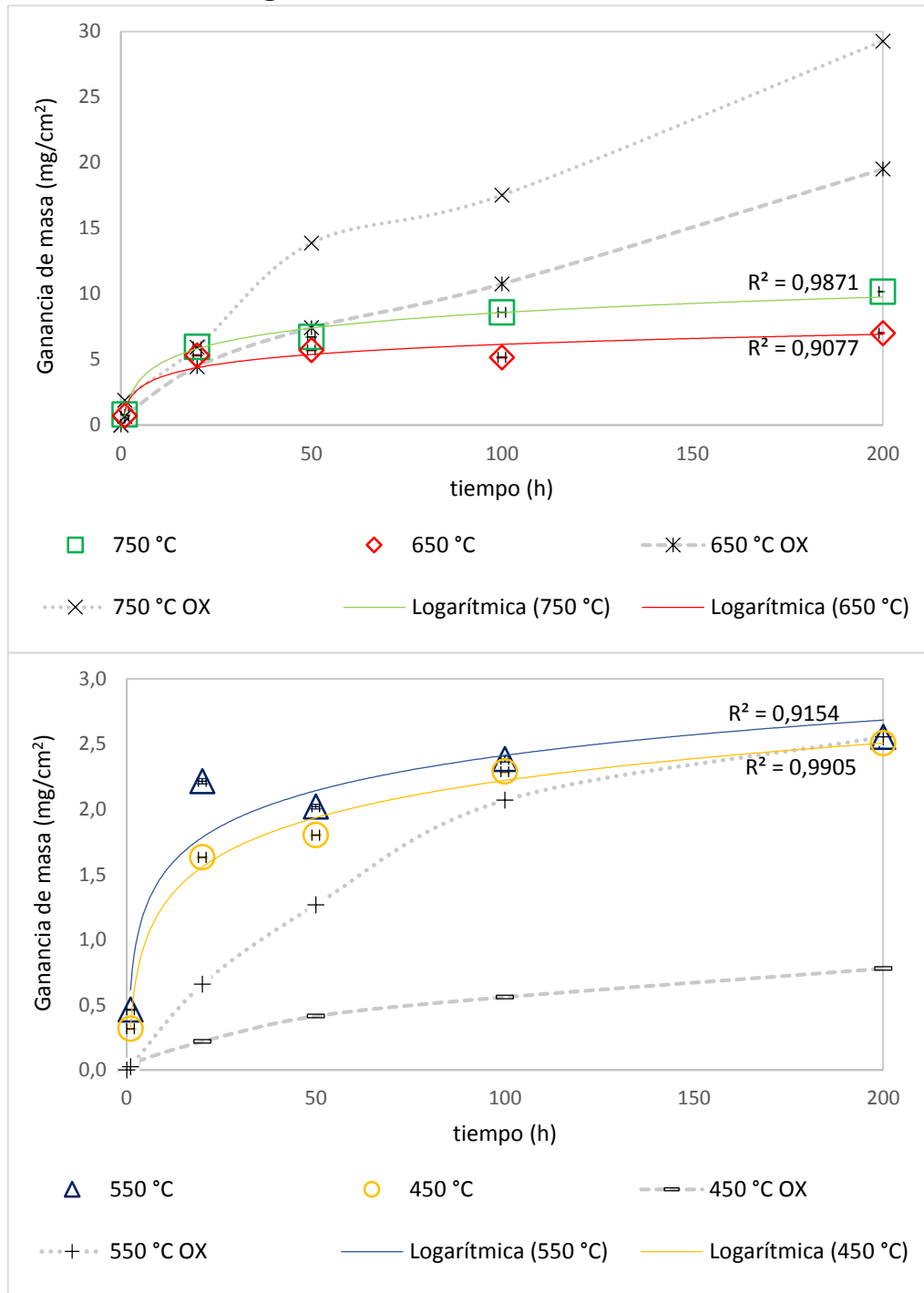
superficie o entre las capas, dado que representa el sulfato más estable a altas temperaturas, como se observó en la Figura 102.

6.3.3 Cinética de la oxidación/sulfuración simultánea. El comportamiento de las gráficas obtenidas en el ambiente de sulfuración presentó una tendencia diferente a las obtenidas en los demás efectos. En este caso la ley cinética de crecimiento de las capas fue logarítmica, indicando una ganancia de masa vertiginosa en los primeros tiempos de exposición, para luego estabilizarse tras 20 h de corrosión (ver Figura 110).

Por otro lado, también se encontró que a 450 y 550 °C la ganancia de masa fue mayor en el ambiente sulfuración respecto al de oxidación, mientras que a 650 y 750 °C se presentó el caso contrario. Los agentes sulfurantes presentes en cada set de temperaturas dan una explicación a las tendencias obtenidas en las curvas de la Figura 110. Por ejemplo, a 450 y 550 °C la especie sulfurante es el SO_3 , mientras que a 650 y 750 °C es el SO_2 ; es decir, que posiblemente la especie SO_3 haya dado lugar a un efecto sinérgico entre la oxidación y la sulfuración, en tanto que el SO_2 señaló una competencia entre los dos fenómenos.

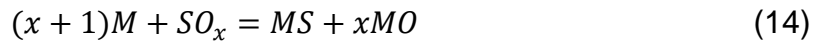
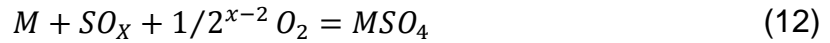
El hecho de que la capa de óxido crezca hasta las 20 h a 650 y 750 °C implica la existencia de una barrera que dificulta la difusión del oxígeno hacia el interior de las capas. Tanto los sulfatos y sulfuros derivados de la descomposición del SO_2 y SO_3 serían los culpables de obstaculizar las nanocavidades a través de las cuales se alimenta el crecimiento de las capas de óxidos.

Figura 110. Graficas de ganancia de masa en ambiente de sulfuración



En adición, la difusión de los elementos de la aleación a través de las capas y su reacción con las especies SO_x y sulfatos precipitados, da lugar a la formación de

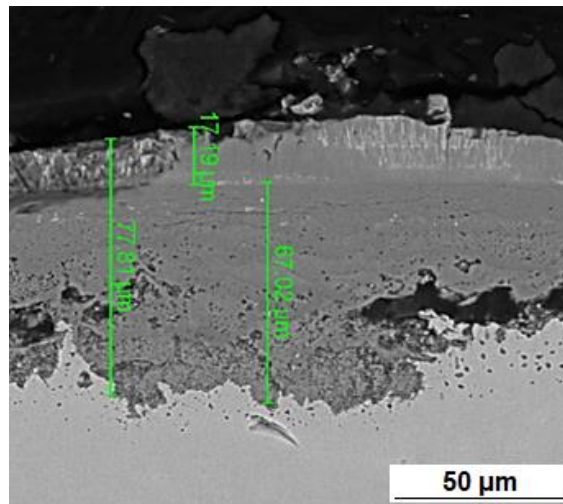
más sulfuros y al crecimiento controlado de óxidos, tal y como lo indican las siguientes reacciones químicas (12-14).



Otra factible explicación al comportamiento de la ganancia de masa a 650 y 750 °C se relaciona con el desprendimiento de una parte de la capa externa, cuya posibilidad se explica por la fragilidad de las capas de óxido crecidas en ambientes de sulfuración. Sin descartar la acción conjunta tanto de la barrera difusiva como de los pequeños desprendimientos en la capa externa.

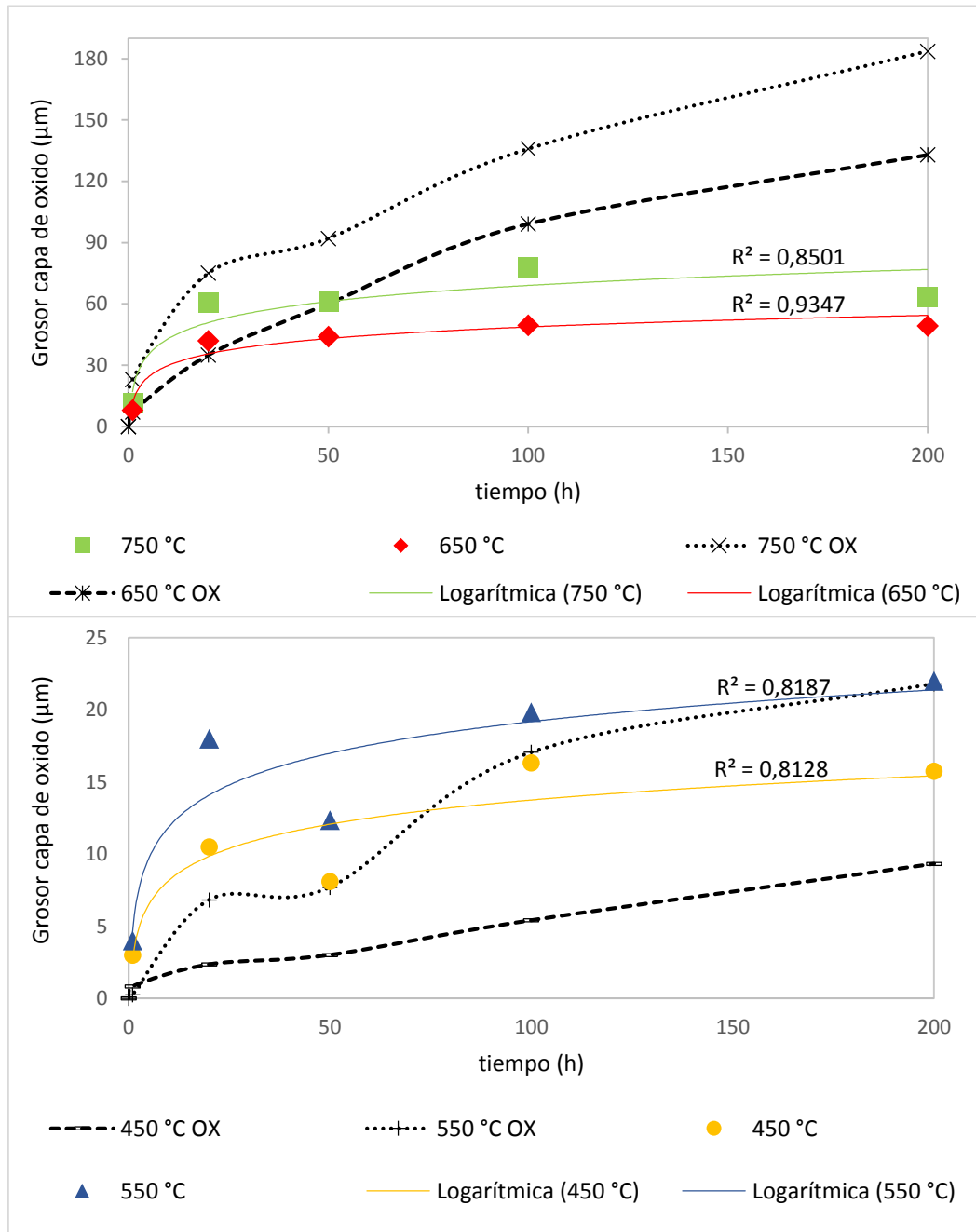
En la Figura 111 se muestra que la capa interna es por mucho más grande que la externa, hecho que no se presentó en ninguno de los ambientes anteriores. Por lo tanto, el desprendimiento de esta capa es un factor importante para considerar en los estudios cinéticos de sulfuración. Además, se podría establecer un punto crítico para el crecimiento de las capas en cada temperatura: a 450, 550, 650 y 750 °C esos espesores serían 16, 22, 50 y 78 μm , respectivamente (ver en Figura 112).

Figura 111. Capa de óxido formada en ambiente de sulfuración a 750 °C y 100 h de corrosión



En la Figura 112 también se aprecia la misma tendencia mostrada por la gráfica de ganancia de masa. No obstante, la identificación de la frontera que separa las capas de la morfología dúplex fue de mayor complejidad, producto de los pequeños desprendimientos de la capa externa.

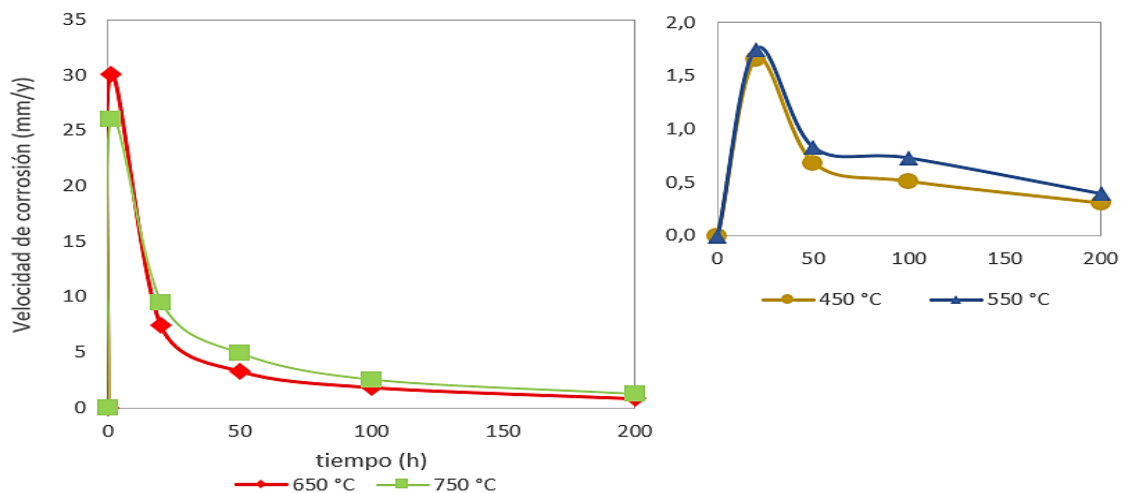
Figura 112. Grosor de las capas de óxidos formadas en ambiente de sulfuración



En otros resultados, la velocidad de corrosión obtenida en este ambiente fue superior a la del ambiente de oxidación a 450 e igual a 550 °C, mientras que a 650 °C y 750 °C fue inferior, sin embargo, cualitativamente severa en todos los casos

(ver Figura 113). Los resultados de la velocidad de degradación del acero a 650 y 750 °C se explica por la obstaculización de las nanocavidades de rápido transporte de masa por parte de los sulfatos depositados.

Figura 113. Velocidad de corrosión en ambiente de sulfuración



En la Tabla 26 se puede hacer seguimiento a las constantes cinéticas derivadas de este ambiente, excepto las de la capa externa, que pueden ser calculadas con la expresión (4). Por otra parte, la relación entre las constantes cinéticas y la temperatura siguió demostrando la misma tendencia cuadrática (ver Anexo E).

Tabla 26. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de sulfuración

	Ganancia de masa ($mg/cm * h$)	Grosor de la capa total ($\mu m/h$)	Grosor capa interna ($\mu m/h$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
450 °C	0,412	3,169	1,481	0,31
550 °C	0,391	2,423	2,411	0,39
650 °C	1,105	8,164	3,339	0,85
750 °C	1,713	11,294	5,211	1,25

Finamente, el estudio de la energía de activación arrojó valores mucho menores a los otros ambientes, 31, 6 y 29, 7 kJ/mol , es decir que la sulfuración induce a una

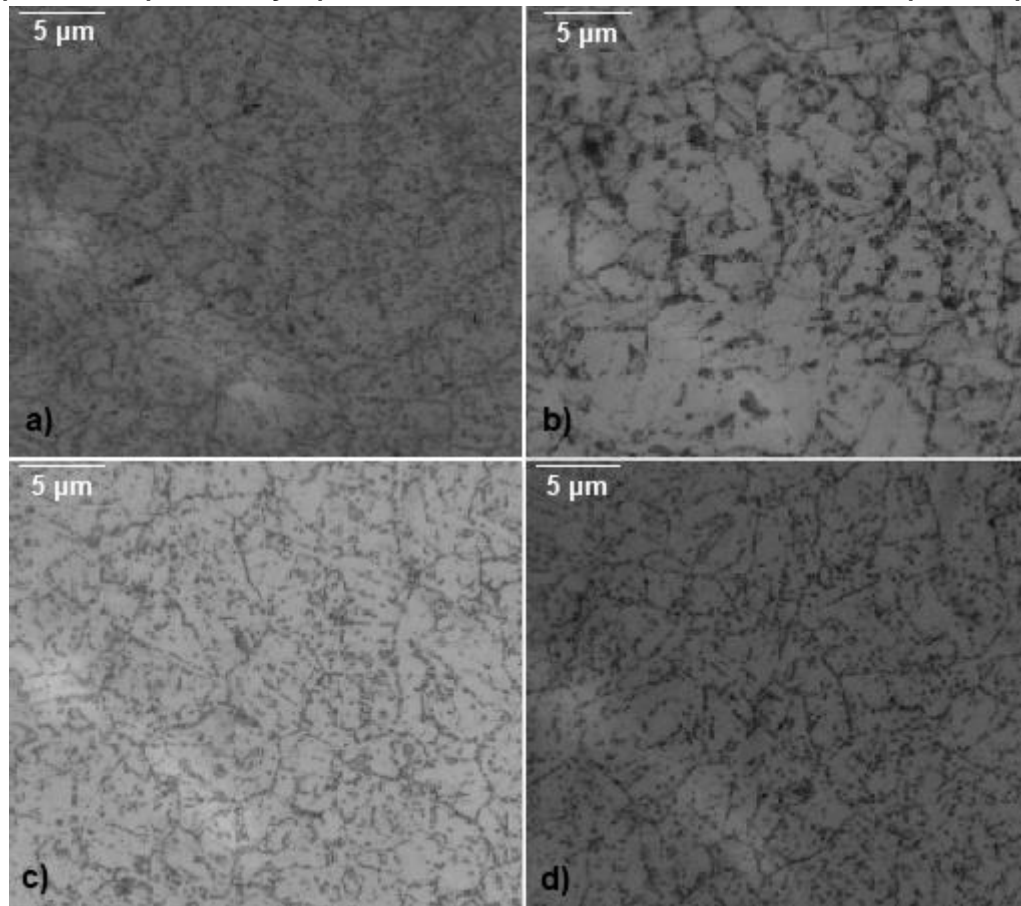
mayor agresividad del fenómeno de corrosión en mezclas de gases con SO_x (ver Anexo E).

6.3.4 Análisis físicos

6.3.4.1 Microestructura del acero: Para estas muestras el tamaño de grano encontrado en las metalografías también fue de 8 (ver Anexo E), típico de microestructuras estables con buena resistencia mecánica.

Los precipitados observados en la Figura 114 corresponden principalmente a carburos y carbonitruros. La viabilidad de sulfuros intermetálicos en la microestructura del acero es factible, tal y como se demostró en las imágenes de SEM, empero, las técnicas de caracterización empleadas para este fin no fueron suficientes para asegurar su presencia.

Figura 114. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de sulfuración (1500 X)



Normalmente, la sulfuración interna se caracteriza por la profundidad de la zona afectada por medio de mediciones en la zona transversal de las muestras. Técnicas como: SEM *mapping*, GDOES, TEM-XRD o *Forward Scatter Detector with Electron Backscatter Diffraction* (FSD-EBSD) son muy útiles para la identificación de sulfuros^{272 273 274}.

²⁷² LAI G., Op. Cit.

²⁷³ CHANDRA K., KRANZMANN A., SALIWAN R., ODER G., and RIZZO F., Op. Cit.

²⁷⁴ YOUNG D., HUCZKOWSKI P., OLSZEWSKI T., HÜTTEL T., SINGHEISER L., and QUADAKKERS W., Op. Cit.

6.3.4.2 Dureza y Microdureza: Las propiedades mecánicas de dureza y microdureza no aportaron nuevos resultados a la discusión (Ver Tabla 27). La dureza se mantuvo constante y la microdureza dentro del rango típico para el acero P91 según los estándares de fabricación.

Tabla 27. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de sulfuración

	Inicial	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
HRA	47,0	47,5	47,2	47,0	46,0
HV	229,4	242,9	208,5	249,0	239,9

6.4 MECANISMO DE SULFURACIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a través de las técnicas de gravimetría, SEM-EDS, XRD y XPS se logró comprender en buena medida como se da el fenómeno de sulfuración durante las primeras 200 h de corrosión en un ambiente simulado de refinería sobre el acero P91.

La sulfuración se puede dar a lo largo de toda la capa de óxido depositada sobre el acero P91, incluso puede presentarse en los límites de los granos de ferrita en la microestructura de la aleación, cuando se alcanzan altos potenciales de azufre en la interfase metálica.

Típicamente, en los ambientes de refinería compuestos por H₂S se da la formación de las especies SO₂ y SO₃, gracias a la cantidad de aire en exceso empleada en los hornos. Son estos gases los que finamente dan lugar a la sulfuración del acero P91. El SO₃ actúa particularmente en las temperaturas inferiores a 600 °C, mientras que el SO₂ en temperaturas superiores.

La capa de óxido formada en estas condiciones demostró ser de carácter frágil, con desprendimientos, de crecimiento acelerado y dominada por una ley de crecimiento logarítmica. A bajas temperaturas la oxidación tuvo un efecto sinérgico con la sulfuración pero a altas temperaturas se vio reducida, razón por la que se plantean dos mecanismos de sulfuración (ver Figura 115), uno para 450 y 550 °C y otro para 650 y 750 °C.

A bajas temperaturas la sulfuración y oxidación se dan en forma simultánea, tanto el vapor de agua como el oxígeno molecular y el SO_3 se desplazan entre las nanocavidades formadas entre las capas hasta alcanzar la superficie metálica. Este rápido transporte de masa va acompañado de adsorción superficial de la especie SO_3 . Al final, como resultado de estos dos mecanismos, se da la formación de sulfatos, sulfuros y óxidos a lo largo de todas las capas. No obstante, la sulfuración tiende a poner un límite en el crecimiento de las capas de óxido.

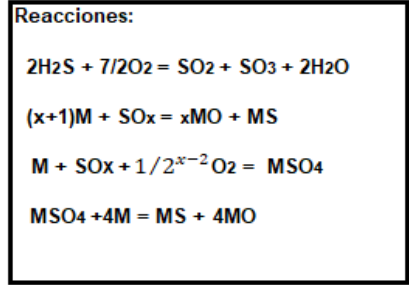
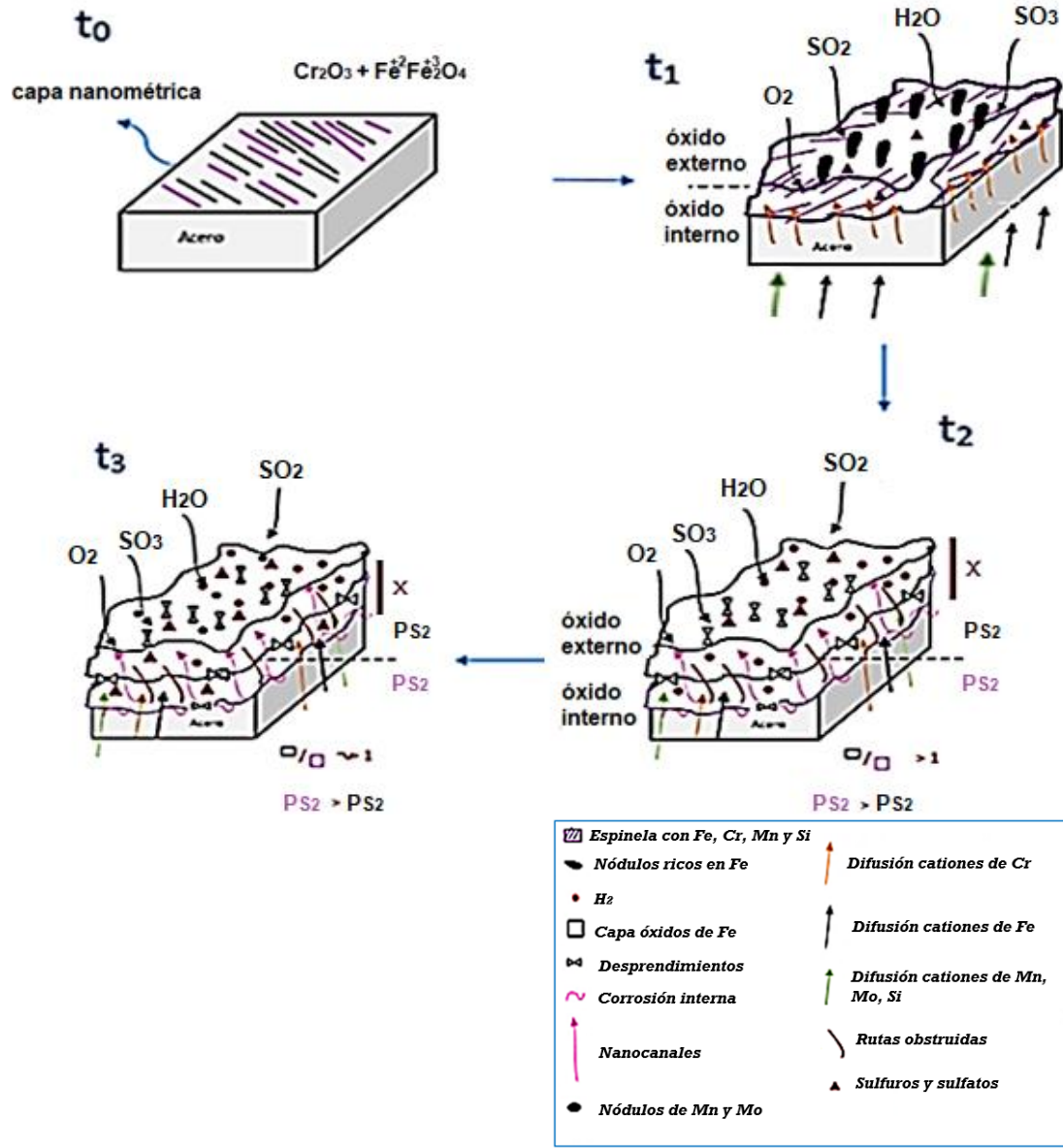
A altas temperaturas el comportamiento obtenido en la cinética sugirió un efecto competitivo entre la oxidación y sulfuración. La capa de óxido crece aceleradamente en los tiempos iniciales para luego estabilizarse; es decir que el SO_2 al descomponerse a 650 y 750 °C obstaculiza los canales a través de los cuales se alimenta la capa interna. Entonces, la oxidación del acero P91 queda controlada por las reacciones de descomposición del SO_2 , sulfatos y sulfuros. Mientras que, al tiempo que la capa externa crece rica en sulfuros, también tiende a desprenderse producto de la continua formación de sulfatos y sulfuros de hierro superficiales.

En resumen, es la acción combinada entre efectos de adsorción, volatilización y continuas reacciones entre las especies azufradas con el oxígeno libre, las que terminan por generar fragilidad en las capas de óxido, su desprendimiento e incluso taponamiento.

En cuanto a los productos de corrosión, Para todas las temperaturas evaluadas se encontró la formación de sulfatos y sulfuros; que fueron principalmente de Fe en la capa externa, formando FeS y FeSO₄, pero ricos en Fe, Cr y Mn en la capa interna, posiblemente, dando lugar a los compuestos FeCr₂S₄, MnSO₄ y otros sulfuros típicos de dichos elementos.

Al igual que con los anteriores efectos, la sulfuración se presentó sin respetar completamente lo indicado por la termodinámica. Estos resultados se explican por las disminuciones de las presiones parciales de oxígeno y azufre en el interior de las capas, aspecto no considerado en las simulaciones por la no idealidad de los fenómenos corrosivos.

Figura 115. Mecanismo de sulfuración del acero P91 en un ambiente simulado de refinería



7. CORROSIÓN EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA LIBRE DE H₂S

7.1 ANTECEDENTES

En un entorno de combustión sin H₂S la carburación y oxidación son los efectos de corrosión más importantes a altas temperaturas, el primero afectando la ductilidad y la termofluencia de las aleaciones y el segundo creando una barrera para la difusión iónica entre los estados sólido y gaseoso. No obstante, la nitruración es un efecto que también merece ser considerado, ya que como se demostró anteriormente, su participación es factible aún en ambientes con altos potenciales de oxígeno. Por lo tanto, el estudio de un ambiente de combustión sin H₂S permite conocer el efecto simultáneo de la nitruración-carburización.

La carburización y nitruración simultánea sobre aceros ferríticos (Fe - 25 %Cr)²⁷⁵ se ha estudiado en ambientes reductores compuestos por CO-CO₂ y N₂ a 900 °C. Los resultados obtenidos demostraron que cuando se forma una capa continua de Cr₂O₃ se puede evitar la acción conjunta tanto del nitrógeno como del carbono con la matriz metálica. Sin embargo, otra es la realidad para aceros con menores porcentajes de Cr, como es el caso del acero P91, que da lugar a capas altamente porosas que promueven el ingreso de especies químicas entre las mismas.

Por su parte, en ambientes de combustión se le ha dado más importancia al fenómeno de carburización, por ser el efecto corrosivo con mayores reportes de fallas en la industria²⁷⁷. Por ejemplo, la carburización por *metal dusting* ha sido

²⁷⁵ ZHENG X. G. and YOUNG D. J., Op. Cit.

²⁷⁶ ZHENG X. and YOUNG D., "High-Temperature Corrosion of Cr₂O₃-Forming Alloys in CO-CO₂-N₂ Atmospheres," Oxid. Met., vol. 42, no. 3/4, 1994

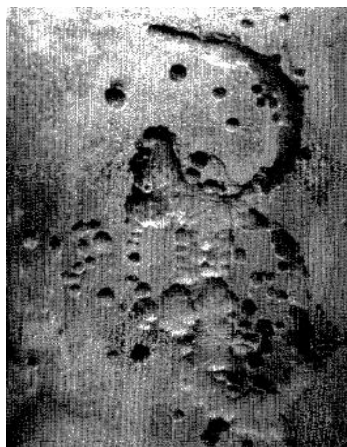
²⁷⁷ FERNANDEZ M., Op. Cit.

reportada como la causa de la reducción de la vida útil del acero P91 (ver Figura 116) en equipos que trabajan en atmósferas ricas en hidrocarburos a altas temperaturas²⁷⁸.

Además, estudios realizados en ambientes de combustión controlados (CH₄, CO, CO₂ y H₂) han señalado la posibilidad de la carburización y oxidación simultánea para largos periodos de exposición del acero P91 y temperaturas entre 450 y 750 °C²⁷⁹.

Finalmente, existe poca información disponible sobre el comportamiento conjunto de las especies N₂, CO₂, H₂O en ambientes con altos potenciales de oxidación; condiciones bajo las cuales se da actualmente el proceso de combustión en la refinería de petróleo colombiana.

Figura 116. Ataque por *metal dusting* en la superficie del acero P91 durante su uso en horno de la industria petroquímica



Fuente: JU G., WU W., and DAI S., "Failure of 9Cr-1Mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit," vol. 74, no. 1997, pp. 199–204, 1998

²⁷⁸ JU G., WU W., and DAI S., Op.Cit.

²⁷⁹ PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op.Cit.

7.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGN

A continuación, se presenta el esquema metodológico empleado para la evaluación de la corrosión en ambiente de combustión de gas natural (ver Figura 117).

Figura 117. Metodología para evaluación de la corrosión en ambiente de CGN



7.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de CGN. Teniendo en cuenta los PTC calculados y presentados en la Tabla 5, se seleccionó el ambiente de CO₂-N₂-O₂-H₂O, como se muestra en la Tabla 28.

Tabla 28. Composición molar del ambiente simulado de sulfuración

	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂
% Molar	72,39	1,75	16,73	9,13

7.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. Las variables evaluadas se presentaron en la metodología general como temperatura y tiempo, para una presión atmosférica y un flujo másico constante de 0,02 kg/h.

Para obtener los flujos utilizados de la mezcla CO₂-N₂-O₂ y H₂O se requirió calibrar la temperatura de humidificación para el flujo volumétrico de CO₂-N₂-O₂ en H₂O (ver Anexo A). Con las propiedades físicas de los gases a 298,15 K y la temperatura de

almacenado de los gases, se calculó un flujo volumétrico de 238,15 cm³/min para la mezcla CO₂-N₂-O₂ y de 35,83 mg/min para el flujo másico de vapor de agua.

La preparación de los cupones de acero P91 se realizó siguiendo los lineamientos planteados en la fase 7 de la metodología del marco metodológico general.

7.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión en ambiente de CGN. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones empleadas. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente, la presión parcial de oxígeno, de nitrógeno y la actividad de carbono.

7.2.4 Diseño experimental para ambiente de CGN. El diseño experimental empleado en la evaluación de todos los ambientes es presentado en el marco general en la Figura 7. El cilindro de gases secos consistió en una mezcla de CO₂-N₂-O₂, la cual se humidificó en agua para una temperatura de 59 °C en el burbujeador. A continuación, la mezcla 10,97 % CO₂, 86,93 %N₂ y 2,10 % O₂ fue al encuentro del ambiente húmedo antes de su ingreso a los hornos.

Finalmente, las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

7.3 RESULTADOS DE CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGN

7.3.1 Simulación de productos de corrosión. La simulación termodinámica de este ambiente resulta de una mezcla de resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5. La participación de una mayor cantidad de compuestos redujo las presiones parciales de oxígeno, nitrógeno y la actividad de carbono en el ambiente, con los

siguientes valores: $P_{O_2} = 1,7 * 10^{-2} atm$, $P_{N_2} = 7,2 * 10^{-1} atm$ y $P_{CO_2} = 9,1 * 10^{-2} atm$. También, hubo una disminución en la cantidad de NO y CO libre, con magnitudes en el orden de 10^{-5} y $10^{-11} atm$, respectivamente.

Las gráficas del equilibrio termodinámico no se presentaron en estos resultados, producto del comportamiento reiterado de los capítulos anteriores, donde prevalecen los óxidos de Fe, Cr, Mn y Mo.

Por su parte, la actividad de carbono en este caso fue calculada suponiendo que el carburo más estable en la superficie del acero P91 es de tipo Cr_7C_3 . Este ejercicio se realizó teniendo en cuenta que tanto los precipitados de M_7C_3 como los de $M_{23}C_6$ son factibles en la aleaciones ferríticas; donde, dependiendo de la actividad de carbono en la interfase metálica deberían formarse primero del tipo M_7C_3 y luego del tipo $M_{23}C_6$ en la parte interna del metal, puesto que los potenciales de carburización disminuyen hacia el interior del acero^{280 281 282}.

Con los valores obtenidos de $P_{O_2} = 1,7 * 10^{-2} atm$, $P_{CO_2} = 9,1 * 10^{-2} atm$ y las expresiones de la (6-9), se calculó la actividad de carbono en el ambiente de CGN ($a_{c,gas}$), cuyos valores estuvieron entre 10^{-20} y 10^{-28} . Estas magnitudes fueron similares a las obtenidas en ambiente de carburización, dado que se mantienen las relaciones morales entre el oxígeno y el dióxido de carbono.

Por otra parte, el cálculo de la actividad de carbono en el acero P91 ($a_{c,P91}$) se realizó con las expresiones (15) y (16).



²⁸⁰ LAI G., Op.Cit.

²⁸¹ YOUNG D., Op.Cit.

²⁸² KAYA K., HAYASHI S., and UKAI S., Op.Cit.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{Cr_7C_3}^{1/3}}{a_{Cr}^{7/3} a_{C,P91}} \right), \text{ con } \Delta G^\circ = -174509 - 25,5T \text{ (J/mol)} \quad (16)$$

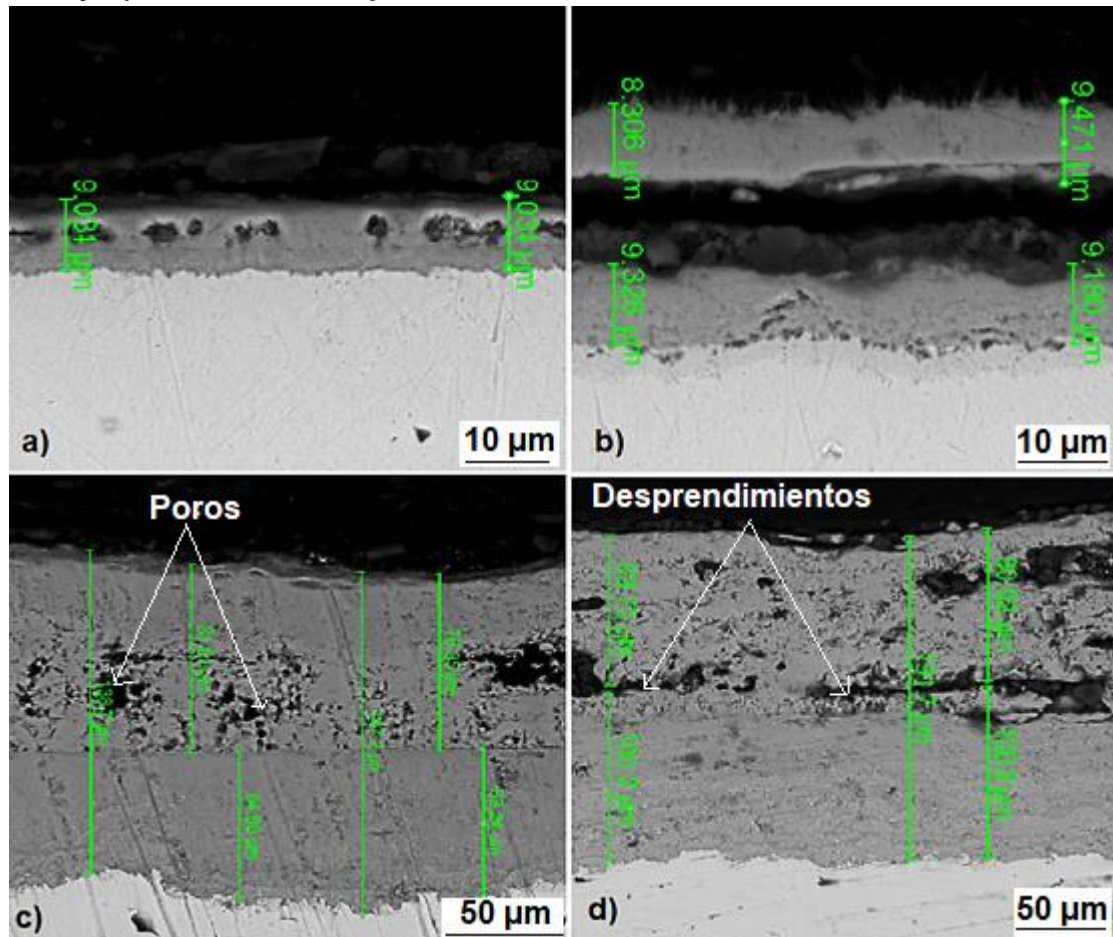
Para este cálculo se asume la actividad del carburo Cr_7C_3 como 1, y se utiliza el valor de 0,08439 referente a la fracción en peso de Cr en el acero P91. Finalmente, los valores obtenidos de $a_{C,P91}$ se ubicaron en el rango comprendido entre 10^{-8} y 10^{-12} , es decir, que la relación $a_{C,gas}/a_{C,P91}$ se alejó mucho más de la posibilidad difusiva de la carburización al asumir que el carburo Cr_7C_3 es el más estable del acero ferrítico.

7.3.2 Análisis químicos

Morfología y composición elemental de las capas formadas: En la Figura 118 se muestran las morfologías obtenidas de la capa de óxido para el ambiente de CGN, guardando semejanza con los resultados de los ambientes de referencia de nitruración y carburización.

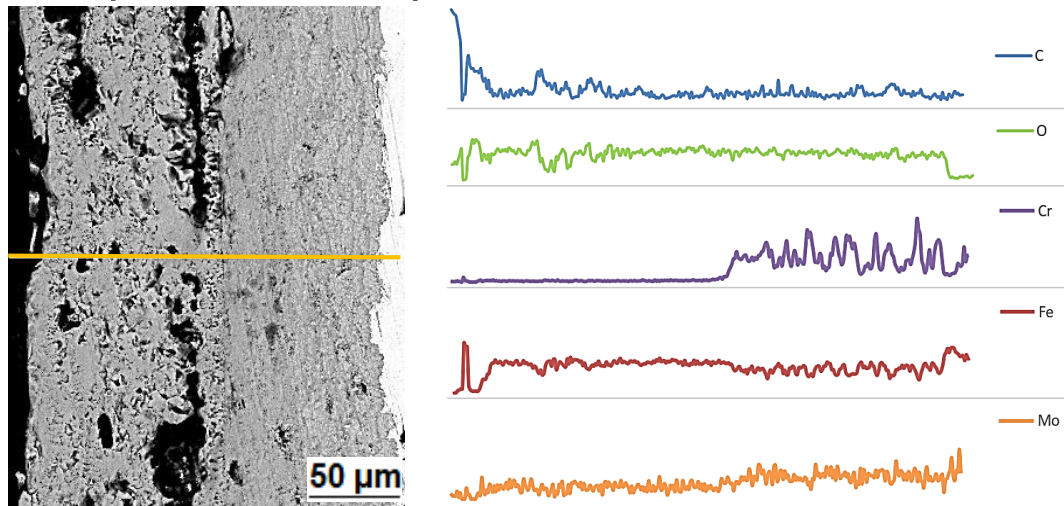
La morfología de la capa dúplex estuvo conformada por una capa externa con desprendimientos y grandes acumulaciones de poros. Si bien, este comportamiento se ha replicado en todos los ambientes anteriores, es posible que la presencia de nitruros y carburos entre las capas incremente su deterioro, a causa de la expansión volumétrica que acompaña la formación de dichos compuestos.

Figura 118. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de CGN



Por otro lado, el EDS-*line* de la Figura 119 no reproduce un perfil elemental para el carbono que permita identificar su acumulación entre las capas. En cuanto a la estructura dúplex, esta se define al hacer seguimiento a los perfiles de los elementos Fe y Cr. Finalmente, la región del Mo supone su mayor concentración en la capa interna de espinela.

Figura 119. Perfil elemental obtenido por SEM-EDS en el ambiente de CGN a 750 °C después de 200 h de exposición



Fases encontradas entre las capas: Mediante el análisis convencional de XRD se determinó la presencia de nitruros entre las capas de óxido, no así de carburos. Los nitruros fueron identificados como Fe_4N a 450 °C y FeN a 750 °C (ver Anexo F), al igual que se presentó en el ambiente de nitruración (ver Figura 120). Así mismo, es factible que la formación de estos nitruros haya sido en el interior de la capa externa, considerando las imperfecciones típicas de su morfología.

En relación con lo anterior, los nitruros de hierro encontrados pudieron haberse precipitado en los múltiples espacios vacíos condensados en la capa externa. Teniendo en cuenta, que tanto la presencia de compuestos volátiles como la participación del vapor de agua y los rápidos efectos difusivos de los cationes de hierro, contribuyen con la creación de dichos espacios. Por lo tanto, la nitruración es causa de tales efectos sinérgicos, a los cuales adiciona una mayor fragilidad, producto de la expansión volumétrica que acompaña su formación. Finalmente, el análisis de fases cristalinas también identificó hematita, magnetita, wustita y cromita en la capa de óxidos dúplex (ver en Figura 121).

Figura 120. XRD de la capa de oxidó formada en ambiente de CGN a 450 °C y 200 h de corrosión

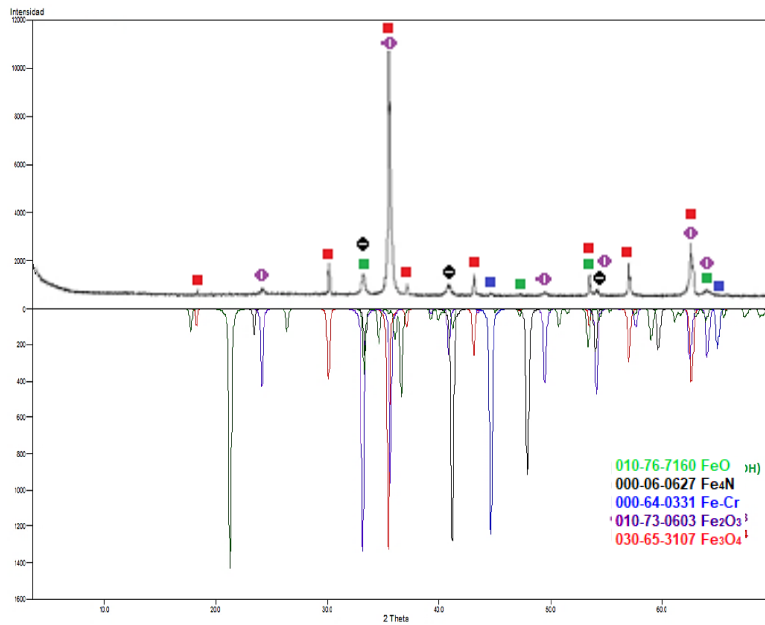
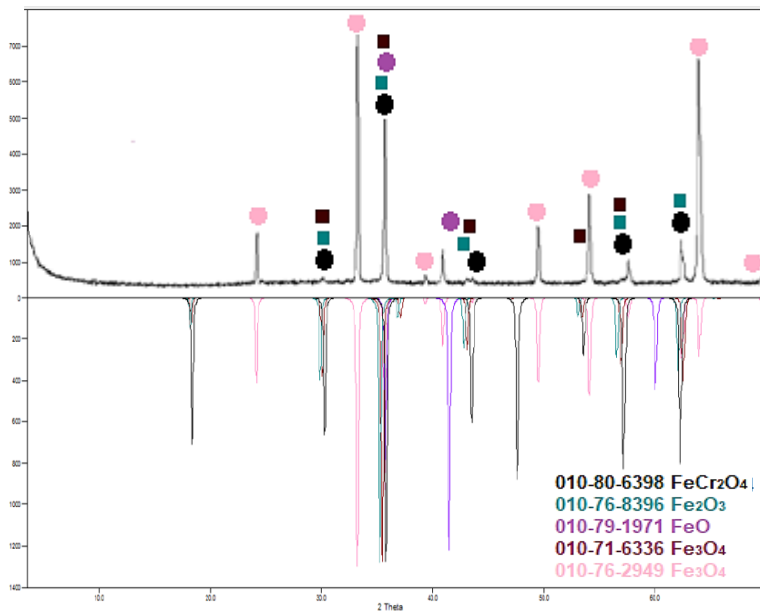
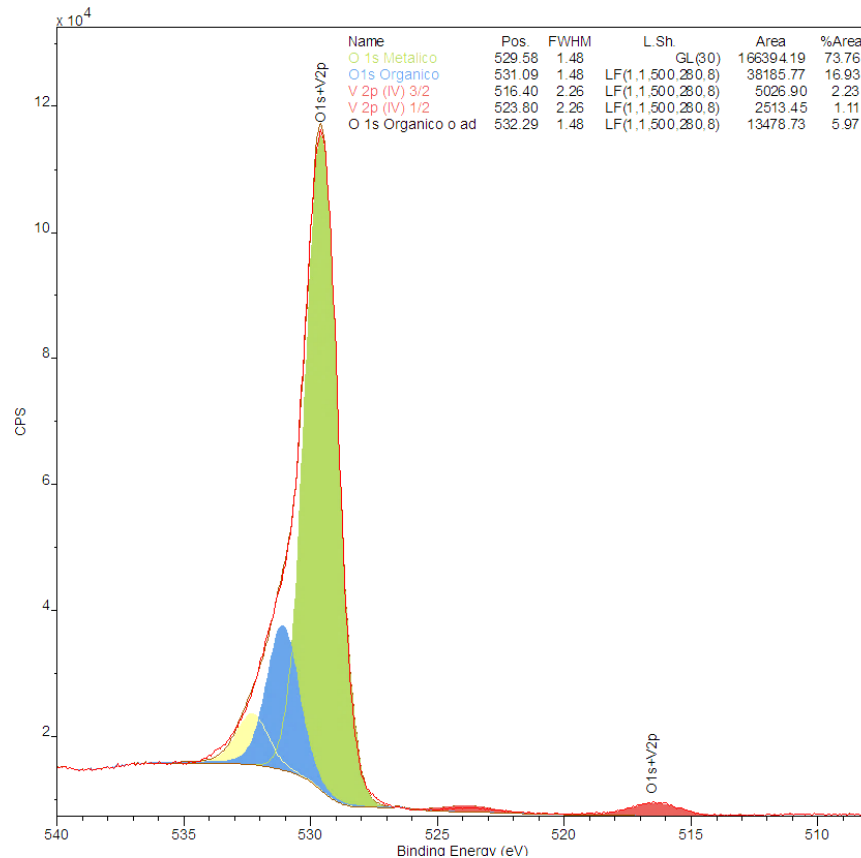


Figura 121. XRD de la capa de oxidó formada en ambiente de CGN a 650 °C y 200 h de corrosión



Composición de la superficie de las capas: Uno de los resultados interesantes obtenidos a través de la técnica de XPS en el ambiente de CGN fue la identificación del óxido de vanadio (IV) (ver Figura 122).

Figura 122. XPS de la región O 1s a 750 °C y 200 h de exposición en ambiente de CGN



Típicamente, las regiones V 2p y O 1s son muy cercanas y se ubican en la misma ventana energética, comprendida entre 540 y 510 eV. En la región O 1s se reproducen con regularidad los óxidos metálicos en las posiciones cercanas a 529-531 eV, mientras que a energías mayores se encuentra el oxígeno orgánico y adsorbido. En la Figura 122 se logran diferenciar dos posiciones adicionales en 516,4 y 523,8 eV, correspondientes al V 2p 3/2 y V 2p 1/2, respectivamente. De

acuerdo con las bases de datos y manuales de XPS^{283 284 285 286}, en tales posiciones se resuelve el óxido de vanadio (IV).

El VO₂ o V₂O₄ es un compuesto térmicamente estable a altas temperaturas, no obstante, otros óxidos de la misma familia no poseen las mismas propiedades. Por ejemplo, el V₂O₅ tiene su punto de fusión a 690 °C, lo que resulta en corrosión catastrófica a temperaturas superiores (750 °C), actuando entonces en detrimento de las capas de la morfología dúplex.

Misma discusión se puede realizar para los óxidos de manganeso, de los cuales el MnO₂ tiene su punto de fusión a los 535 °C, fomentando la corrosión catastrófica del acero P91 durante su implementación a temperatura superiores (550, 650 y 750 °C). Estos aspectos no son menos importantes y requieren ser considerados para el diseño de nuevos aceros de baja aleación.

Respecto a las regiones de interés en este ambiente, es decir las regiones N 1s y C 1s, solo se estudió la última (ver Figura 123). Lo anterior, teniendo en cuenta que la región N 1s se traslapa con frecuencia en su totalidad con la región Mo 3p, impidiendo un análisis apropiado.

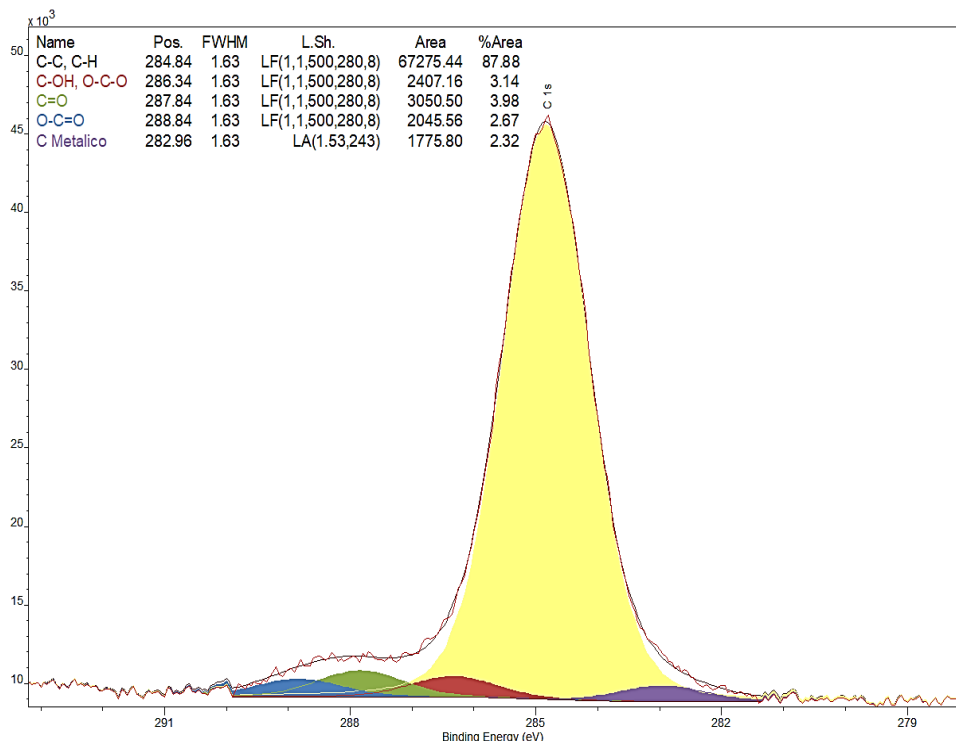
²⁸³ MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., Op. Cit.

²⁸⁴ NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., Op. Cit.

²⁸⁵ FISHER T., Op. Cit.

²⁸⁶ BIESINGER M., Op. Cit.

Figura 123. XPS de la región C 1s en capa de óxido formada en ambiente de CGN a 650 °C



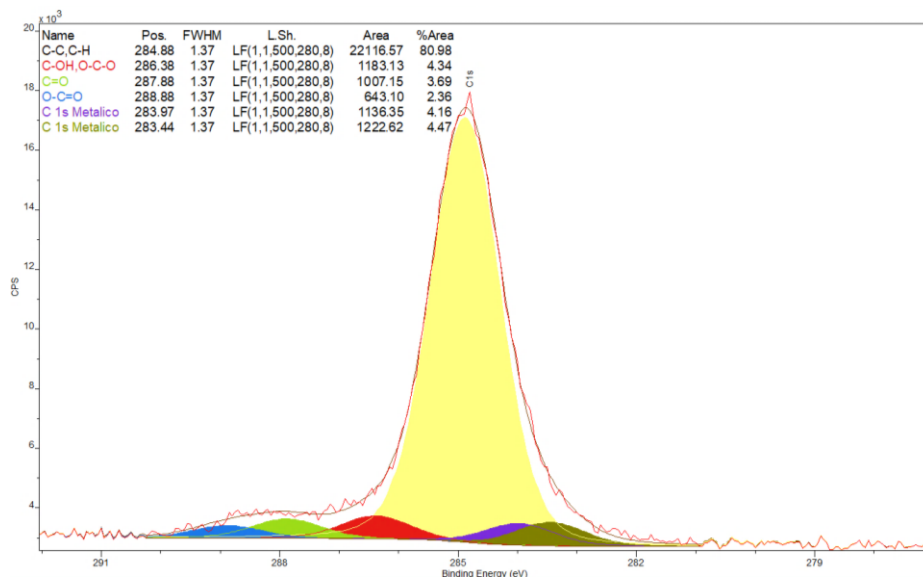
La deconvolución de la región C 1s en este ambiente se realizó teniendo en cuenta la discusión de resultados de la misma región presentada en el capítulo de carburización. Se encontraron carburos metálicos en las posiciones 282,96 y 283,97-283,44 eV a 650 y 450 °C, respectivamente (ver en Figura 123 y 124).

En estas mediciones también se identificó silicio, el cual, como se demostró previamente, también suele hacer presencia en las energías cercanas a 283 eV en la región C 1s. Entonces, considerando la posible presencia de SiC en la superficie, se concluye la formación de carburos metálicos con mayor seguridad a 450 °C, dada la presencia de dos posiciones energéticas típicas. Finalmente, en esta temperatura, se identificaron adicionalmente los elementos O y Fe, por lo que se pudo relacionar el carburo obtenido con un carburo de hierro.

La cuantificación de los elementos presentes en las mediciones a ambas temperaturas dio los siguientes resultados: 76 % Fe, 17 %O y 7 %C a 450 °C y 51 %C, 39 %O, 8 %Fe, 1 %Mo y 1 %Mn a 650 °C.

Los resultados de XPS sugieren que las especies CO y/o CO₂ tienden a ser adsorbidas superficialmente, causando la precipitación de carburos via reacción de descomposición de Boudouard. Por otro lado, la no identificación de carburos por parte del análisis de XRD no descarta su presencia entre las capas de óxido, sino, que más bien se relaciona con su difícil identificación.

Figura 124. XPS de la región C 1s en capa de óxido formada en ambiente de CGN a 450 °C

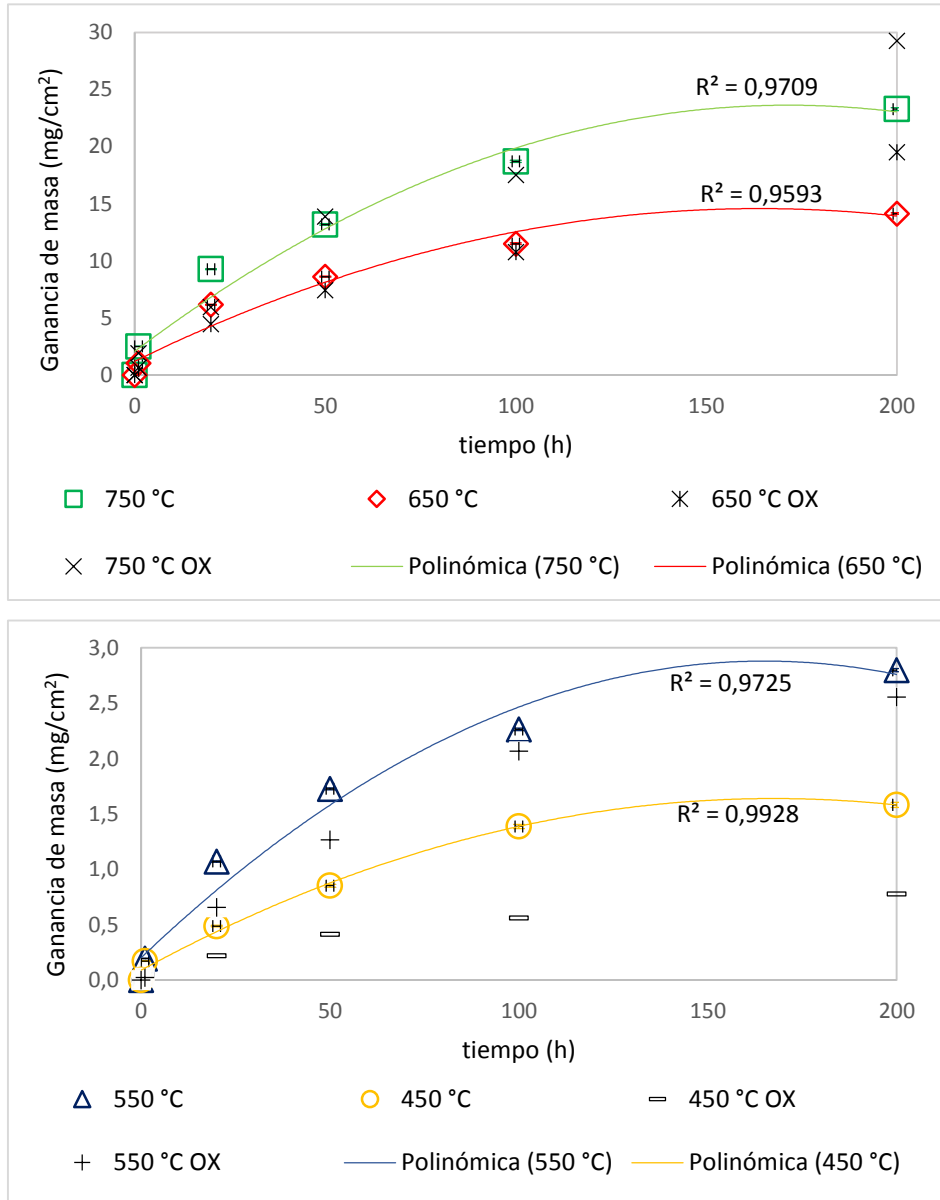


Análogamente a la discusión realizada en el ambiente de sulfuración, en la superficie de las capas de óxido es posible la formación de carbonatos en posiciones energéticas entre 288 y 289 eV, aunque, estos compuestos se pueden condensar solo a bajas temperaturas por su baja estabilidad térmica.

7.4.2 Cinética de corrosión en ambiente de CGN. Al igual que en el ambiente de carburización y nitruración, el comportamiento de las curvas de ganancia de masa

y del grosor de las capas de óxido, mostró una tendencia parabólica (ver Figura 125). Al comparar con los resultados obtenidos en el capítulo de oxidación, también se encontró un efecto sinérgico entre el CO₂ y O₂/H₂O a bajas temperaturas, pero con una acción disminuida del CO₂ a 650 y 750 °C (ver Anexo D).

Figura 125. Comportamiento cinético de la capa de óxido en ambiente de CGN

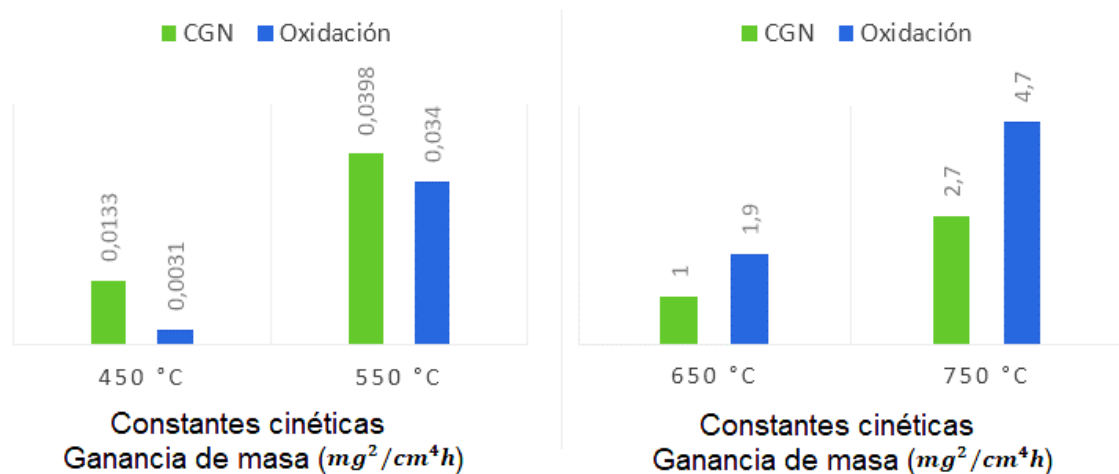


Se descarta algún efecto importante sobre el crecimiento de las capas de óxido por parte del fenómeno de nitruración, puesto que en dicho ambiente, como se demostró en el capítulo 4, la ganancia de masa por oxidación no se perturbada.

Para confirmar que se replicó la misma tendencia que en el ambiente de carburización, se compararon las constantes cinéticas obtenidas en el ambiente de oxidación y CGN. En la Figura 126 se puede apreciar con mayor claridad el comportamiento sinérgico CO_2 y $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, así como la acción reducida del CO/CO_2 a altas temperaturas.

Por otro lado, se realizó la comparación del crecimiento de la capa de óxido entre los ambientes de CGN, oxidación, nitruración y carburización. En la Figura 127 se logra ver un comportamiento similar para todos los efectos, con solo algunas pequeñas variaciones en los grosores totales de cada temperatura evaluada.

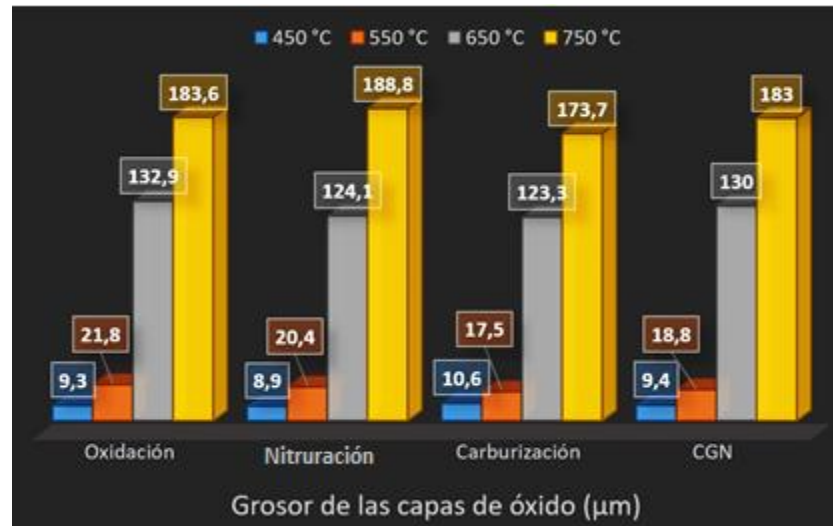
Figura 126. Comparación de constantes cinéticas obtenidas para la ganancia de masa entre el ambiente de CGN y oxidación



El estudio cinético basado en los grosores de las capas de óxido no condujo a las mismas conclusiones que al hacer seguimiento a la ganancia de masa. Por ejemplo, no se observó con claridad la tendencia que se señala en la Figura 126 respecto a

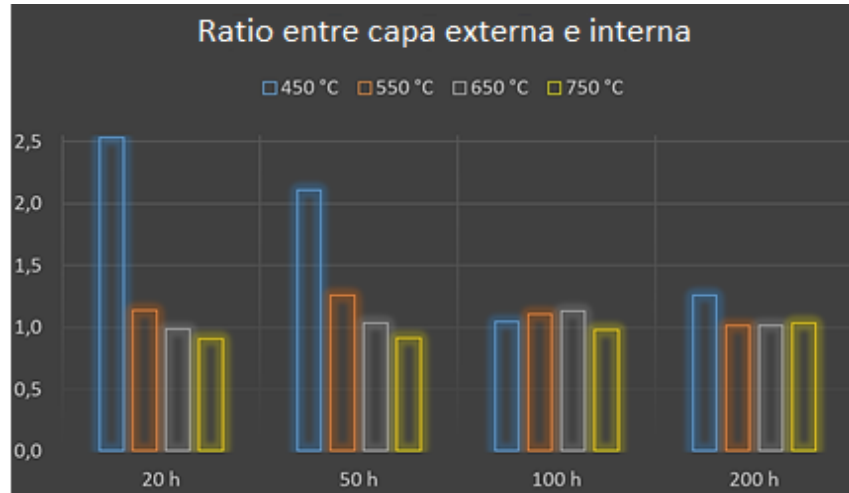
los efectos existentes entre el CO₂ y O₂/H₂O. Esta anotación se explica por la limitada eficacia que acompañan las mediciones de las capas a través del análisis de SEM, producto de su desprendimiento durante el montaje en la resina y de su crecimiento heterogéneo a lo largo de la superficie metálica.

Figura 127. Comparación del crecimiento de las capas de óxido del ambiente de CGN con los efectos corrosivos sin H₂S



En adición al análisis del grosor de las capas de óxido, también se calculó el ratio entre los grosores de la capa externa e interna. En la Figura 128 se señala que dicha relación tiende a estar muy cerca a uno, a pesar de la alta desviación en algunas medidas. En general, resulta que entre menor sea la temperatura y los tiempos de oxidación, es más difícil identificar la frontera característica de la capa dúplex.

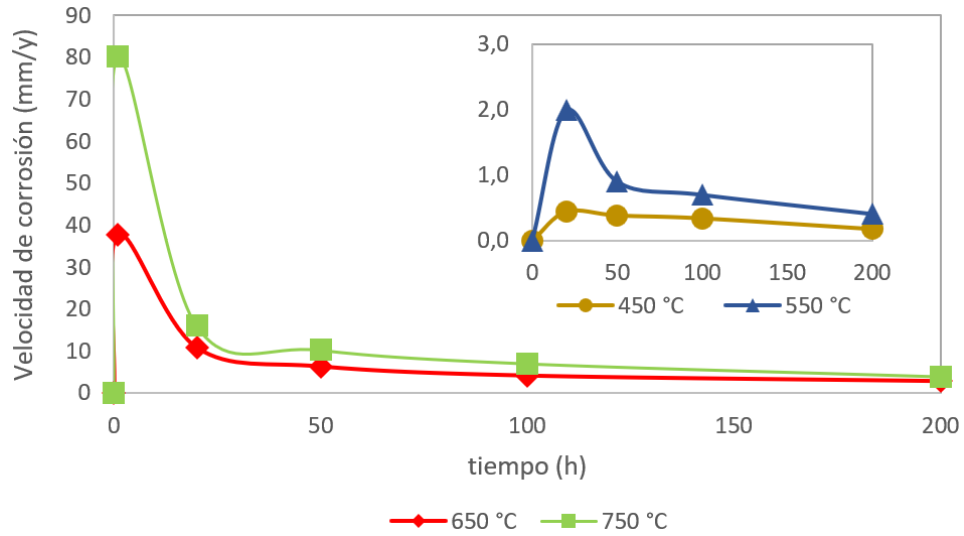
Figura 128. Relación entre capa externa e interna en ambiente de CGN



La explicación física de la relación existente entre la capa interna y externa sobre el acero P91 implica un importante mecanismo de difusión de cationes metálicos y aniones de oxígeno hacia las interfases óxido/gas y óxido/aleación, respectivamente. La capa de espinela crece en los espacios que alguna vez ocuparon los metales en la aleación, favorecida por el rápido suministro de oxígeno a la interfase de la aleación por parte de las especies CO, CO₂, NO, OH y H₂O, las cuales se desplazan vía nanocanales. Dichos compuestos, que alimentan la oxidación interna, también pueden formar nitruros, carburos o acumular carbono, nitrógeno o hidrogeno durante su descomposición.

Por otro lado, el seguimiento al grosor de la capa interna señaló que la velocidad de corrosión es de carácter alta a 450 °C y severa para las demás temperaturas de estudio (ver en Figura 129 y Tabla 29). Estas observaciones conducen a la conclusión de que el acero P91 no es recomendable para su uso bajo las condiciones actuales del proceso de combustión de la refinería colombiana (al menos según su comportamiento después de las primeras 200 h de evaluación).

Figura 129. Velocidad de corrosión en ambiente de CGN



Finalmente, el estudio de la energía de activación se mantuvo en el rango obtenido en los otros ambientes, con los valores 133,5 y 117,2 kJ/mol , a partir del seguimiento al grosor de las capas y de la ganancia de masa respectivamente. Por su parte, las constantes cinéticas mantuvieron su tendencia cuadrática respecto a la temperatura (ver Anexo F).

Tabla 29. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de CGN

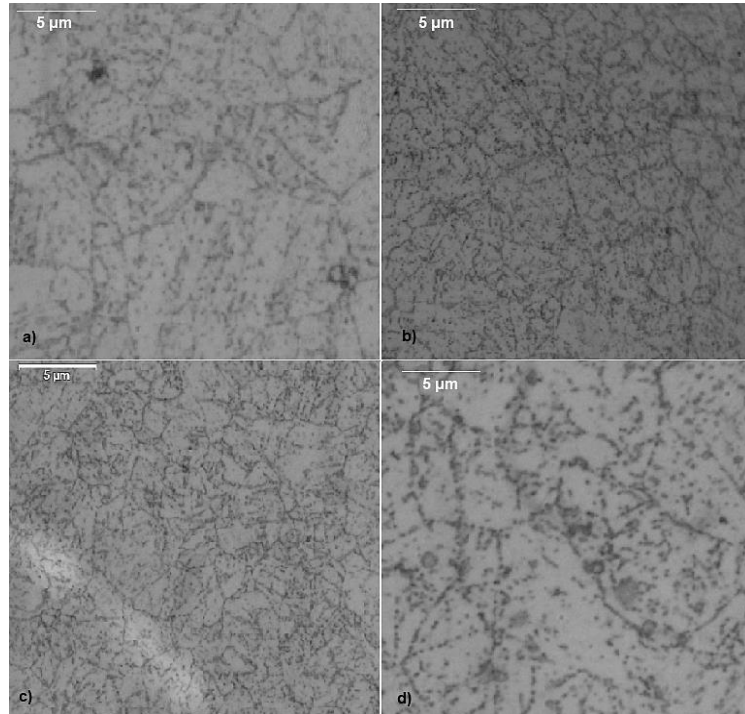
	Ganancia de masa (mg^2/cm^4h)	Grosor de la capa total ($\mu m/cm^2$)	Grosor capa interna ($\mu m/cm^2$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
450 °C	0,013	0,445	0,082	0,18
550 °C	0,040	1,805	0,426	0,45
650 °C	1,006	85,210	20,020	2,82
750 °C	2,745	174,060	44,878	3,94

7.4.3 Análisis físicos

7.4.3.1 Microestructura del acero en ambiente de CGN: Las micrografías obtenidas en este ambiente fueron muy similares a las presentadas en el capítulo

de carburización (ver Figura 130). El tamaño de los granos encontrados fue de 8, indicando una microestructura ferrítica estable (ver Anexo F).

Figura 130. Micrografías del acero P91 después de 200 h de exposición: a) 450 °C, b) 550 °C c) 650 °C y d) 750 °C en el ambiente de CGN (1500 X)



Al comparar estas micrografías con las presentadas en los ambientes de oxidación y nitruración, se identificó una matriz ferrítica con una mayor abundancia de precipitados. Estos resultados podrían implicar la carburización de la aleación, sin embargo su confirmación no fue posible a partir de los análisis realizados.

Entre tanto, la nitruración interna o formación de carbonitruros tampoco se descarta, aunque existe una menor evidencia de su participación. En ese sentido, al comparar las metalografías de nitruración y oxidación en los capítulos 3 y 4, no se encontraron cambios que pudieran relacionarse como una huella característica de estos compuestos, que a su vez hubiera sido de utilidad para su determinación en este ambiente de CGN.

Finalmente, el estudio termodinámico de este capítulo arrojó una menor favorabilidad para la formación de nitruros que de carburos en las condiciones evaluadas.

7.4.3.2 Dureza y Microdureza: Las propiedades mecánicas de dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h continuas de corrosión en ambiente de CGN no manifestaron una tendencia particular. La dureza permaneció relativamente constante, excepto por su valor atípico a 550 °C, relacionado con una medición en una zona altamente ferrítica y/o un cambio inducido durante el mecanizado o preparación de los cupones. En cuanto a la microdureza, esta se mantuvo en el rango reportado en los estudios anteriores (ver Tabla 30).

Tabla 30. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de CGN

	Inicial	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
HRA	47,0	46,6	44,2	47,2	47,2
HV	229,4	258,7	188,6	227,8	234,5

7.5 MECANISMO DE CORROSIÓN EN UN AMBIENTE SIMULADO DE COMBUSTIÓN DE GAS NATURAL EN LA REFINERÍA COLOMBIANA

Tomando como base los resultados obtenidos en esta sección se planteó un mecanismo de corrosión en un ambiente de combustión de gas natural simulado (ver Figura 131). En general, se demostró que la nitruración del acero P91 en ambientes reales de combustión también merece ser considerada, en cuyo caso tiene el potencial para actuar simultáneamente con el bien conocido fenómeno de carburización.

Mas aún, en las condiciones de corrosión simuladas de un ambiente de combustión sin H₂S, se presentan los efectos simultáneos de oxidación, nitruración y

carburización. Aunque, una buena capa de óxido; adherente, compacta y continua podría ser el mejor aliado de un acero durante su corrosión a elevadas temperaturas. No obstante, como ya se demostró anteriormente, el acero P91 es incapaz de formar una capa protectora de Cr_2O_3 bajo las condiciones estudiadas. En cambio, si da lugar a la formación de una capa de óxidos dúplex permeable, con múltiples poros, grietas y desprendimientos. Por lo tanto, la capa formada es de rápido crecimiento, con una alta difusión de cationes de Fe y de aniones de O; favoreciendo así, la aparición de nanocanales y de una capa de espinela en los espacios vacantes dejados por los metales liberados de la superficie de la aleación. En coherencia con lo anterior, el acero P91 se vuelve sensible a la carburización y nitruración simultánea en un ambiente de combustión.

La capa de óxido formada sobre el acero P91 se encontró propensa a la corrosión catastrófica cuando se da la precipitación de óxidos de bajo punto de fusión, tales como el óxido de vanadio (IV) y el óxido de manganeso (IV), por encima de los 690 y 535 °C, respectivamente.

Por otro lado, la velocidad de oxidación o degradación del acero, bajo las condiciones simuladas tiende a ser severa. Es decir, que aún sin el efecto sinérgico de otros tipos de corrosión, el acero P91 posee un pronóstico de vida limitado en ambientes húmedos.

La formación de carburos (MC) y nitruros (MN) en este entorno de combustión se determinó factible. Estos compuestos se pueden precipitar tanto en las capas de óxido como en la interfase metálica, alterando las propiedades mecánicas del acero y causando fragilidad en las capas de óxido formadas.

El mecanismo de precipitación de las especies MC y MN responde a la acción conjunta de fenómenos físicos y químicos. Los resultados de XPS y XRD demostraron que la formación de carburos y nitruros no solo es probable en el

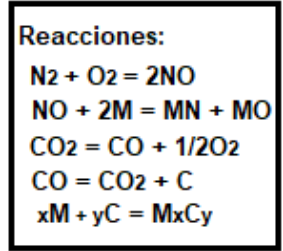
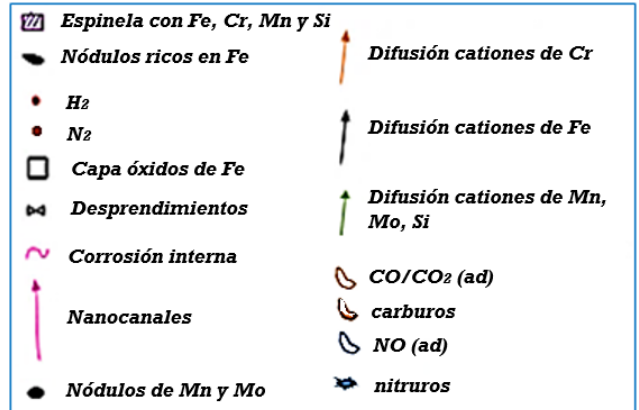
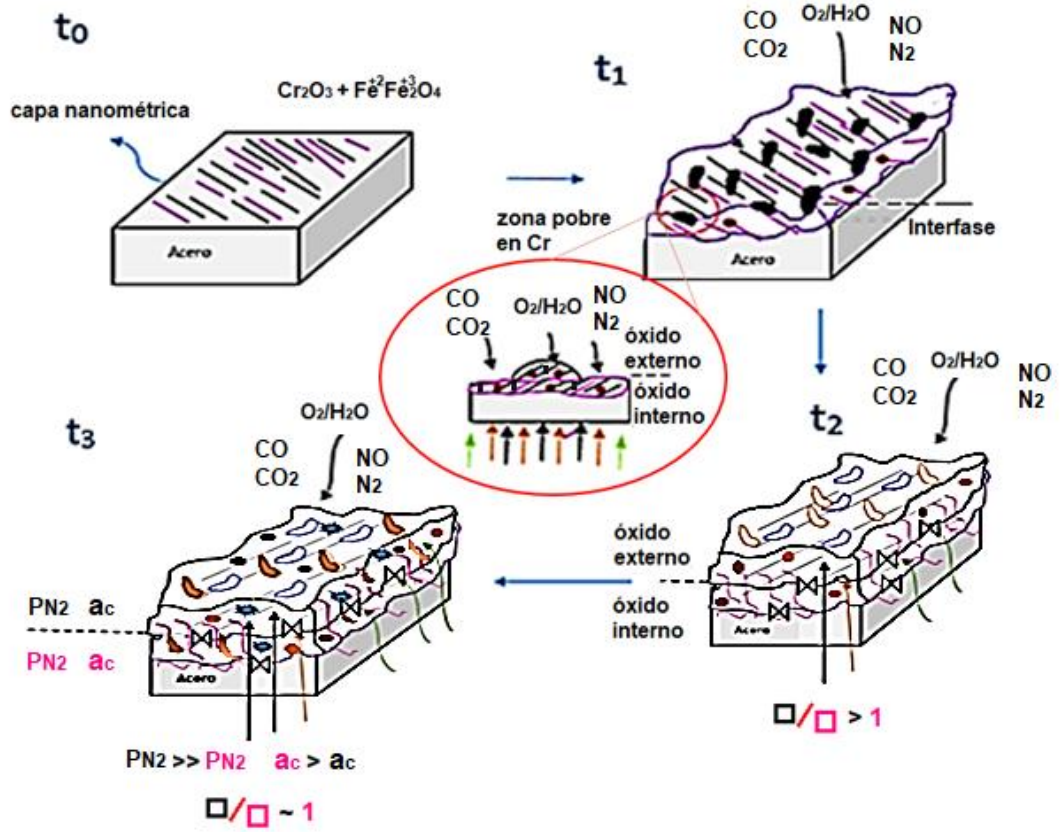
interior de las capas de óxido, sino que también existe una importante contribución de la adsorción superficial de los compuestos NO, CO/CO₂ y H₂O.

La formación interna de MC y MN se explica por los bajos potenciales de oxidación en la interfase óxido/metal y por el transporte rápido de masa por parte de las especies NO, CO/CO₂ y H₂O; las cuales, como se demostró con previamente, atraviesan las capas de óxido hasta alcanzar la matriz metálica vía nanocanales, para dar lugar a la precipitación de nitruros, carbonitruros y carburos del tipo (Fe,Cr)_xN_y, (Nb,V:C,N) y M₂₃C₆, respectivamente.

Entre tanto, la formación de MC y MN en la capa externa y sus cercanías es más complicada, dado los altos potenciales de oxígeno en la interfase óxido/gas. A pesar de ello, los resultados de XPS indicaron que la adsorción superficial de la especie CO₂ y su descomposición vía reacción de Boudouard son posibles.

Finalmente, a bajas temperaturas la reacción de descomposición del CO₂ tiende a contribuir tanto a la carburización como a la oxidación, mientras que a altas temperaturas su contribución con este último efecto se ve disminuida.

Figura 131. Mecanismo de corrosión del acero P91 en un ambiente simulado de combustión de gas natural



8. CORROSIÓN EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA CON H₂S

8.1 ANTECEDENTES

Hasta este punto se han evaluado una parte importante de los distintos efectos corrosivos que pueden tener lugar en un ambiente de combustión simulado de la refinería colombiana. Comenzando desde el mecanismo de oxidación del acero P91 en un ambiente de H₂O/O₂, siguiendo con la evaluación de su grado de protección contra los gases CO₂, N₂ y H₂S, y terminando con su comportamiento ante la acción conjunta de los gases CO₂ y N₂. Finalmente, en este capítulo se aporta a la discusión el estudio de los efectos simultáneos de los gases CO₂ y H₂S en un ambiente de ignición ideal de GR.

Sobre aceros ferríticos como el P91 se han realizado múltiples investigaciones en diversos ambientes con la participación conjunta de las especies CO₂ y H₂S (o sus derivados), entre los cuales se discuten los siguientes: CO₂-SO₂²⁸⁷, CO₂-SO₂-CO²⁸⁸ [110], CO₂-SO₂-O₂^{289 290}, CO₂-SO₂-H₂O^{291 292}, CO₂-SO₂-O₂-H₂O^{293 294} [108], [112] y CH₄-H₂-SO₂-CO-CO₂-H₂S²⁹⁵.

²⁸⁷ ZHENG X. G. and YOUNG D. J., Op. Cit.

²⁸⁸ *Ibíd.*

²⁸⁹ CHANDRA K., KRANZMANN A., SALIWAN R., ODER G., and RIZZO F., Op. Cit.

²⁹⁰ YOUNG D., HUCZKOWSKI P., OLSZEWSKI T., HÜTTEL T., SINGHEISER L., and QUADAKKERS W., Op. Cit.

²⁹¹ YU C. NGUYEN, T., ZHANG J., and YOUNG D., Op. Cit.

²⁹² YOUNG D., HUCZKOWSKI P., OLSZEWSKI T., HÜTTEL T., SINGHEISER L., and QUADAKKERS W., Op. Cit.

²⁹³ *Ibíd.*

²⁹⁴ OTSUKA N., "Carburization of 9 %Cr steels in a simulated oxyfuel corrosion environment," *Oxid. Met.*, vol. 80, no. 5–6, pp. 565–575, 2013

²⁹⁵ SERNA J., Op. Cit.

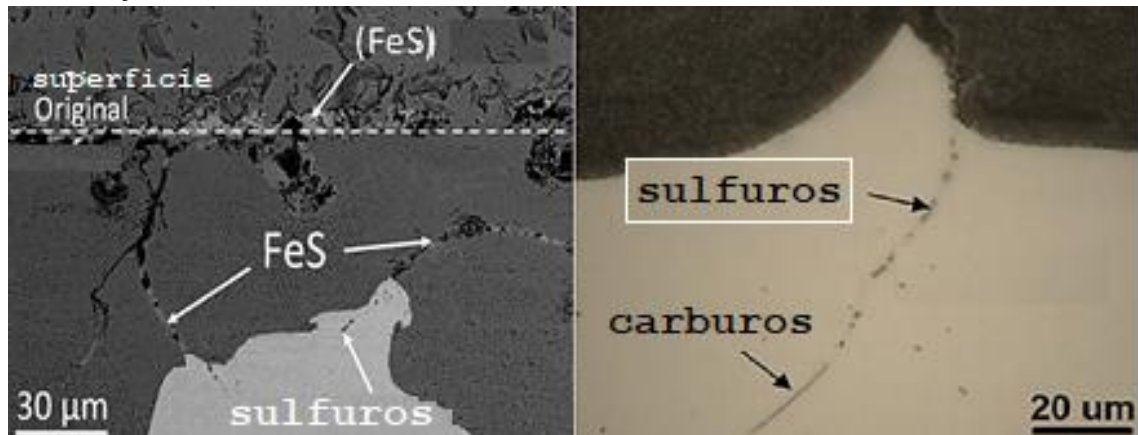
En atmósferas con CO₂ y SO₂, en general se ha reportado la formación de sulfuros a lo largo de toda la capa de óxido dúplex, al igual que la carburización del metal base. El crecimiento de capas se ha calificado como vertiginoso, con una tendencia directamente proporcional al tiempo de evaluación. Adicionalmente, en estas mezclas la carburización se ve reducida por su competencia con la sulfuración. Finalmente, se concluye sobre la formación de sulfuros de hierro (FeS) en toda la capa de óxido y de Cr_xS_y cerca a la interfase óxido/aleación.

En el ambiente CO₂-SO₂-H₂O se encontró una cinética irregular, relacionada con constantes pérdidas de masa o desprendimientos de la capa de óxidos de hierro. Mientras que, en ausencia del SO₂ el crecimiento de la capa de óxido siguió una ley de crecimiento parabólica, de mayor ganancia de masa. Otros resultados, sugieren la presencia de FeS y Cr_xS_y en la capa interna, así como la sulfuración y carburización del metal base. La reducción de la carburización en este tipo de ambientes también ha sido objeto de discusión, adjudicando dicho comportamiento a la obstaculización de las rutas de transporte de masa que causan los sulfuros/sulfatos formados a lo largo de la capa de óxido²⁹⁶ ²⁹⁷. Además, dichos compuestos también tienden a reducir la actividad de carbono y los potenciales de oxígeno en la interfase óxido/metal. Estas condiciones son ideales para la corrosión interna, cuya precipitación de compuestos a lo largo de la aleación se da en el orden de mayor a menor estabilidad termodinámica: primero sulfuros internos y luego carburos internos como se muestra en la Figura 132.

²⁹⁶ JONSSON T., JÄRDNÄS A., SVENSSON J. E., JOHANSSON L. G., and HALVARSSON M., "The effect of traces of SO₂ on iron oxidation: A microstructural study," *Oxid. Met.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 193–213, 2007

²⁹⁷ JÄRDNÄS A., SVENSSON J. E., and JOHANSSON L. G., "Influence of SO₂ on the oxidation of 304L steel in O₂ + 40% H₂O at 600 °c," *Oxid. Met.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 249–263, 2008

Figura 132. SEM de a) la capa de óxido en ambiente de CO₂-SO₂-H₂O y b) los sulfuros y carburos internos en aleación ferrítica del mismo ambiente



Fuente: YU C. NGUYEN, T., ZHANG J., and YOUNG D., "Corrosion of Fe-9Cr-(Mn, Si) alloys in CO₂-H₂O-SO₂ gases," Corros. Sci., vol. 98, no. 9, pp. 516-529, 2015

Por otro lado, al adicionar O₂ a la mezcla CO₂-SO₂ se reduce significativamente la velocidad de crecimiento de las capas de óxidos, menor a la obtenida en el ambiente CO₂-O₂ pero buscando una tendencia parabólica. En este caso, los sulfuros desaparecen de la capa externa para concentrarse en la capa interna, dando lugar a la formación de FeS y Cr_xS_y. Por su parte, la carburización del metal no se ve inhibida e incrementa con la temperatura y tiempo de exposición.

Al evaluar el acero ferrítico en la mezcla CO₂-SO₂-O₂ con el efecto del vapor de agua, también se encuentra ausencia de sulfuros o sulfatos superficiales. En la capa interna se precipitan sulfuros del tipo (Fe, Cr)S, al tiempo que se genera la carburización interna del acero, incrementándose con la temperatura. Finalmente, la ganancia de masa resulta ser mayor que en el ambiente de CO₂-SO₂-O₂.

Por otra parte, en una atmósfera reducida de CH₄-H₂-CO-CO₂-H₂S se reportaron efectos simultáneos de carburización y sulfuración para una concentración 0,1 %v/v de H₂S, así como la formación de una capa de óxidos frágil. Al incrementarse la concentración de H₂S al 1 %v/v, la carburación fue inhibida y las capas de óxidos

presentaron desprendimientos. No obstante, en ambos casos se reportó la posible formación de FeS y Cr_xS_y , pero no se identificaron carburos.

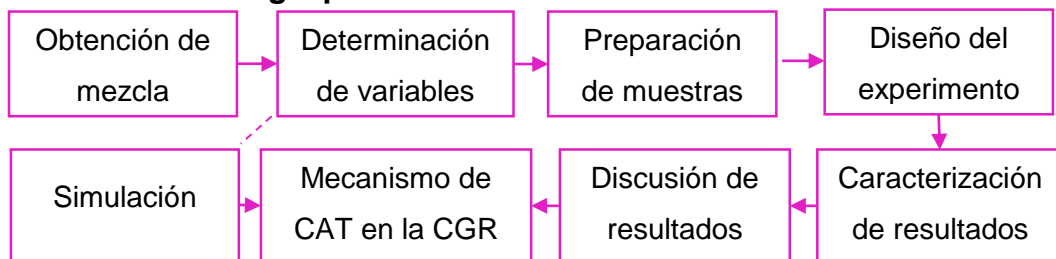
En resumen, los resultados aportados por los distintos estudios señalaron la formación conjunta de sulfuros y carburos en un ambiente de combustión. Este último efecto con tendencia a ser reprimido parcialmente por la presencia de la especie SO_2 . Por su parte, el comportamiento cinético tiende a ser confuso; lineal, parabólico e incluso logarítmico. Mientras que, la formación de sulfuros superficiales se ve disminuida por las especies O_2 y H_2O .

Finalmente, estas observaciones también fueron realizadas durante la evaluación de un acero ferrítico 5 %Cr en un horno de la refinera colombiana, con la participación simultanea de los efectos de oxidación, carburización y sulfuración²⁹⁸
299.

8.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGR

A continuación, se presenta el esquema metodológico resumido en la Figura 133.

Figura 133. Metodología para evaluación de la corrosión en ambiente de CGR



²⁹⁸ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

²⁹⁹ ALVIZ A., KAFAROV V., and MERIÑO L., "Methodology for evaluation of corrosion damage during combustion process in refinery and petrochemical industry. Case study: AISI 304 and ASTM A335 P5 steels," Chemical Engineering Transactions, vol. 61, 1315-1320, 2017

8.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de CGR. Teniendo en cuenta los PTC calculados y presentados en la Tabla 5, se recuerda nuevamente el ambiente de CO₂-N₂-O₂-H₂O-H₂S, como se muestra en la Tabla 31.

Tabla 31. Composición molar del ambiente simulado de CGR

	N₂	O₂	H₂O	CO₂	H₂S
% Molar	72,15	1,74	16,67	9,10	0,34

8.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. Las variables evaluadas se presentaron en la metodología general como temperatura y tiempo para una presión atmosférica y un flujo másico constante de 0,02 kg/h.

Para obtener los flujos utilizados de la mezcla CO₂-O₂ y H₂O se requirió calibrar la temperatura de humidificación para el flujo volumétrico de CO₂-O₂ en H₂O (ver Anexo A). Con las propiedades físicas de los gases a 298,15 K y la temperatura de almacenado, se calculó un flujo volumétrico de 30,97 cm³/min para la mezcla CO₂-O₂ y de 35,83 mg/min para el flujo másico de vapor de agua. En cuanto al flujo de H₂S/N₂, este ingresó después del humidificador para evitar reacciones acuosas indeseadas a 209 cm³/min.

La preparación de los cupones de acero P91 se realizó siguiendo los lineamientos planteados en la fase 7 de la metodología del marco metodológico general.

8.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión en ambiente de CGR. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones de combustión empleadas. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente, la presión parcial de oxígeno, de nitrógeno, de azufre y la actividad de carbono.

8.2.4 Diseño experimental para ambiente de CGR. El diseño experimental empleado en la evaluación de todos los ambientes es presentado en el marco general (ver Figura 7). En este caso, el cilindro de gases secos consistió en CO₂-O₂, el cual se humidificó en agua para una temperatura de 81 °C en el burbujeador. A continuación, la mezcla 99,5 %N₂ - 0,5 %H₂S fue al encuentro del ambiente húmedo antes de su ingreso a los hornos. Al final, los gases fueron neutralizados en una solución 1 M de NaOH.

Finalmente, las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

8.3 RESULTADOS DE CORROSIÓN EN AMBIENTE DE CGR

8.3.1 Simulación de productos de corrosión. A partir de la simulación del equilibrio termodinámico a cada temperatura se obtuvieron los potenciales de corrosión mostrados en la Tabla 32.

Tabla 32. Potenciales de corrosión en ambiente de CGR

	$P_{O_2} (atm)$	$P_{N_2} (atm)$	$P_{S_2} (atm)$	a_c
450 °C	$1,01 * 10^{-2}$	$7,25 * 10^{-1}$	$1,00 * 10^{-36}$	$2,75 * 10^{-28}$
550 °C	$1,05 * 10^{-2}$	$7,24 * 10^{-1}$	$1,00 * 10^{-36}$	$7,62 * 10^{-25}$
650 °C	$1,11 * 10^{-2}$	$7,24 * 10^{-1}$	$7,20 * 10^{-36}$	$3,72 * 10^{-22}$
750 °C	$1,14 * 10^{-2}$	$7,23 * 10^{-1}$	$3,22 * 10^{-31}$	$5,43 * 10^{-20}$

El equilibrio termodinámico no presentó variaciones importantes en los distintos potenciales de corrosión contra temperatura, donde a excepción del nitrógeno, todos tuvieron un máximo a 750 °C. Lo anterior, se explica en parte por la mayor formación de NO a dicha temperatura (ver en Figura 68).

Los potenciales de azufre calculados resultaron irrelevantes, a casusa de la descomposición del H₂S en las especies SO₂ y SO₃ (ver en Figura 102). Entonces, se definen los siguientes potenciales de sulfuración: $1,57 * 10^{-4} \leq P_{SO_2}(atm) \leq 2,96 * 10^{-3}$ y $4,42 * 10^{-4} \leq P_{SO_3}(atm) \leq 2,76 * 10^{-3}$.

Por su parte, la actividad de carbono es mucho más sensible a los cambios de temperatura, de hecho a 450 °C se cumple que $a_{c,gas}/a_{c,p91} > 1$, con $a_{c,p91} = 2,46 * 10^{-28}$, es decir, que la carburización a dicha temperatura esta favorecida por procesos difusivos.

En cuanto a las especies SO_x, CO y NO, el equilibrio termodinámico señala la siguiente relación entre los tres potenciales SO_x>NO>CO (observar en Figuras 68, 84 y 102). Estos resultados se cumplen principalmente en la interfase óxido/gas, donde es más factible conservar un comportamiento ideal y homogéneo de los potenciales obtenidos.

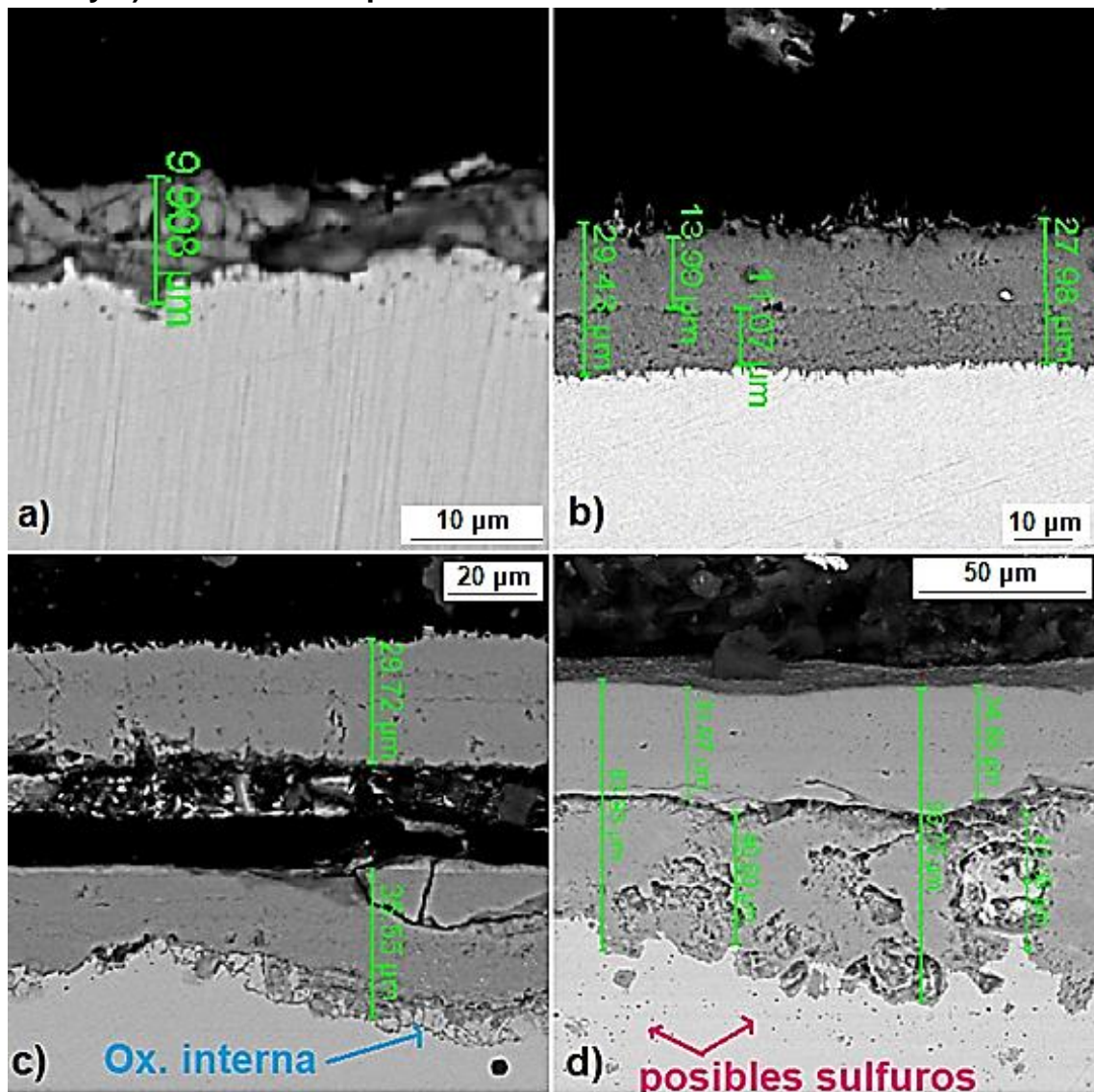
Finalmente, al tener en cuenta tanto el equilibrio termodinámico como los distintos diagramas de estabilidad de fases (Figuras 19, 86 y 101), se establece un efecto predominante de la oxidación; dando lugar a la formación de: FeCr₂O₄, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MoO₃ y MnO₂ principalmente.

8.3.2 Análisis químicos

Morfología y composición elemental de las capas formadas: Al igual que en el ambiente de sulfuración, las capas de óxidos formadas en la atmósfera de CGR mostraron un crecimiento más lento a altas temperaturas, en comparación con los demás ambientes evaluados. La capa obtenida fue de estructura dúplex, de considerable fragilidad y de una interfase óxido/óxido de mayor dificultad de identificación.

Otras observaciones de la morfología de las capas, que se deja ver en la Figura 134, permiten identificar con claridad una zona de corrosión interna, que a 450 y 750 °C parecieran estar relacionados con sulfuros. Estos últimos, no fueron caracterizados pero precipitados similares se encontraron en los estudios de sulfuración presentados en los antecedentes y en el capítulo 7 de sulfuración. Adicionalmente, en las demás mezclas de gases evaluadas y libres de H₂S, la zona de corrosión interna no dejó ver el mismo comportamiento.

Figura 134. SEM después de: a) 200 h a 450 °C, b) 200 h a 550 °C, c) 200 h a 650 °C y d) 200 h a 750 °C para el ambiente de CGR



Por otra parte, la presencia de azufre entre las capas señaló que su precipitación se da mayoritariamente en su interior, posiblemente dando lugar a la formación de sulfuros o espinelas con los metales Fe, Cr y Mn (ver Figuras 135 y 136). Este comportamiento tiene sentido, teniendo en cuenta que en la capa interna los potenciales de oxígeno son menores.

Figura 135. Perfil elemental de la capa de óxido formada a 500 °C después de 200 h de corrosión

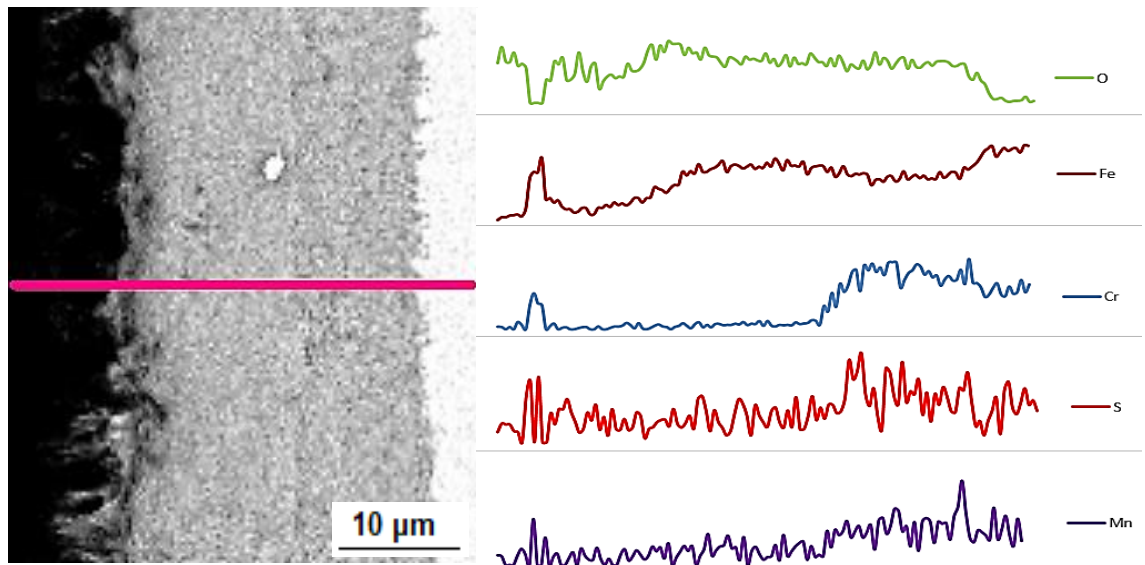
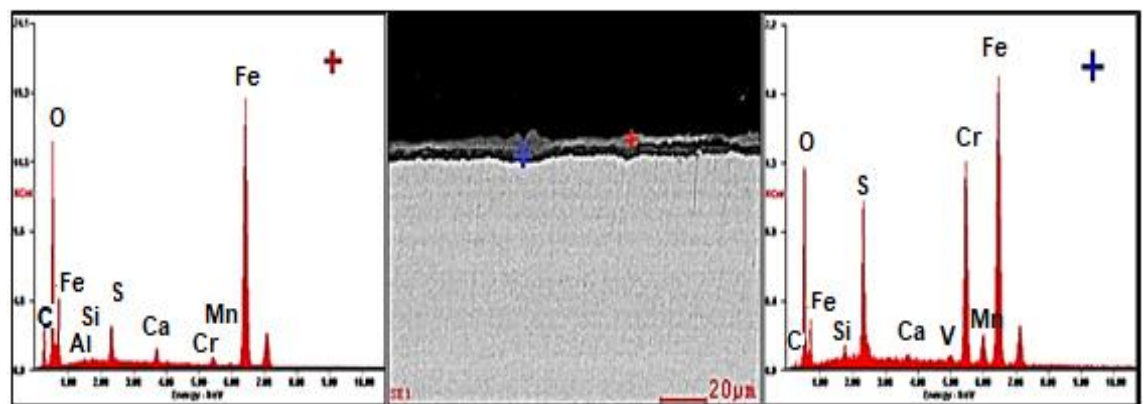
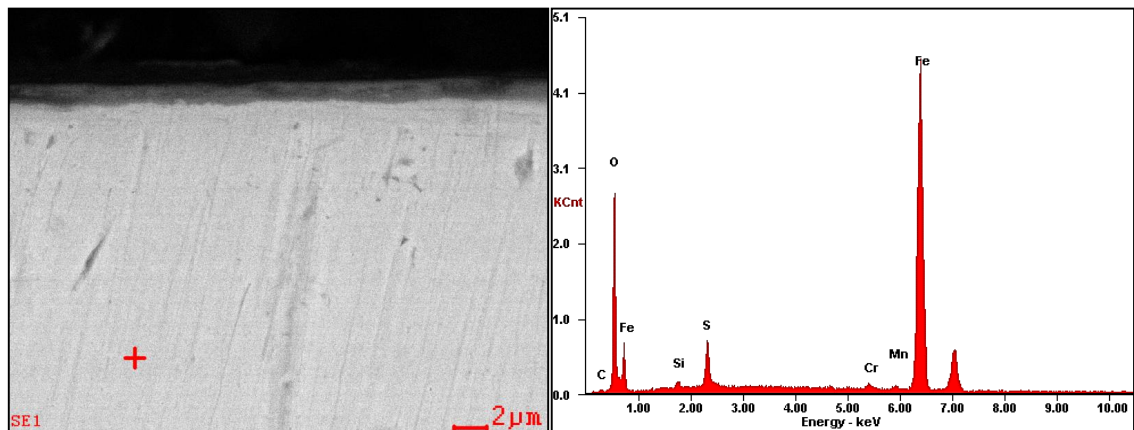


Figura 136. SEM-EDS de la capa de óxido a 450 °C después de 20 h de corrosión



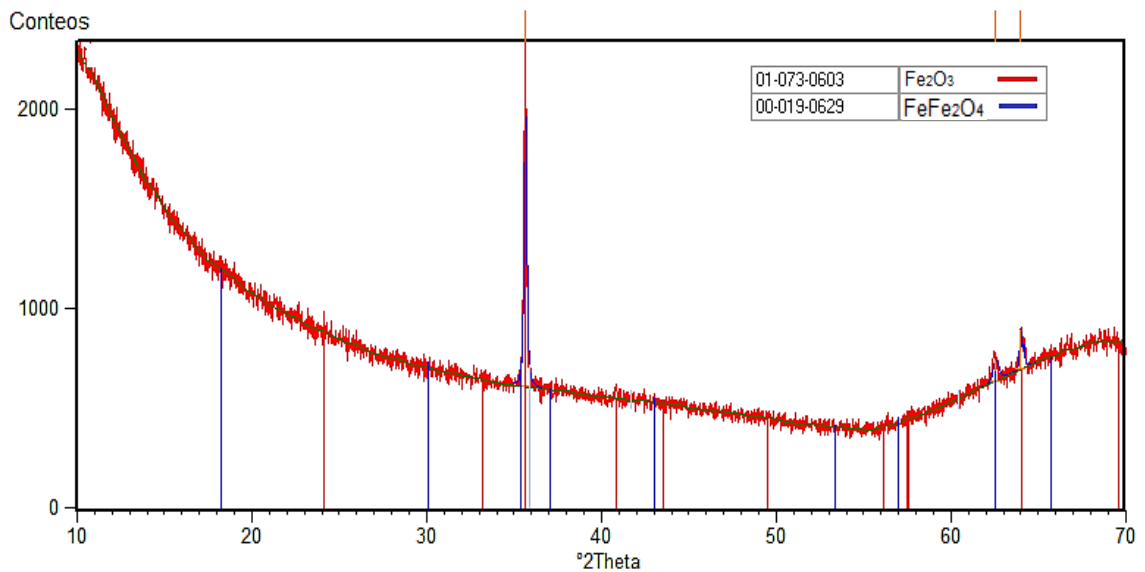
También se encontró azufre a pocas profundidades de la superficie de la capa de óxido, como se muestra en la Figura 137. Estos resultados podrían estar relacionados con la adsorción superficial de las moléculas de SO_2 y SO_3 ; en cuyo caso, su descomposición en sulfatos y sulfuros de Fe sería lo más factible.

Figura 137. SEM-EDS de la superficie de la capa de óxido a 450 °C después de 200 h de corrosión



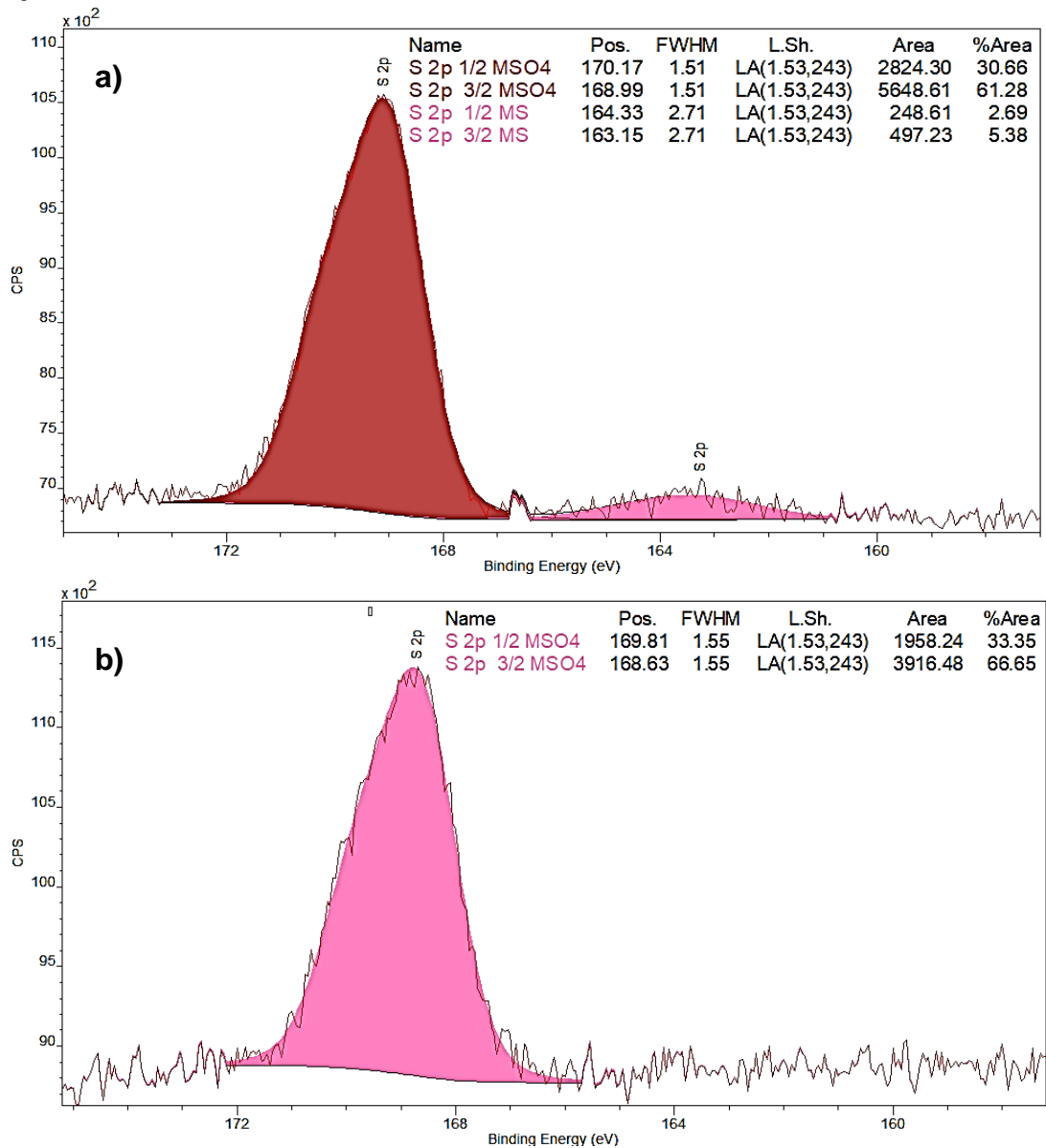
Fases encontradas entre las capas: Los análisis rasantes de XRD ($0,1^\circ$ Theta) realizados sobre las muestras de mayor exposición al ambiente de CGR no lograron identificar sulfuros ni carburos, solo se encontraron los óxidos de hierro hematita y magnetita (Figura 138). Estos resultados, tienen que ver con la profundidad del análisis, dado que como se muestra a continuación, los resultados de XPS si señalaron la formación de sulfatos y/o sulfuros para todas las temperaturas de estudio.

Figura 138. XRD de la capa de óxido formada a 650 °C después de 200 h en el ambiente de CGR



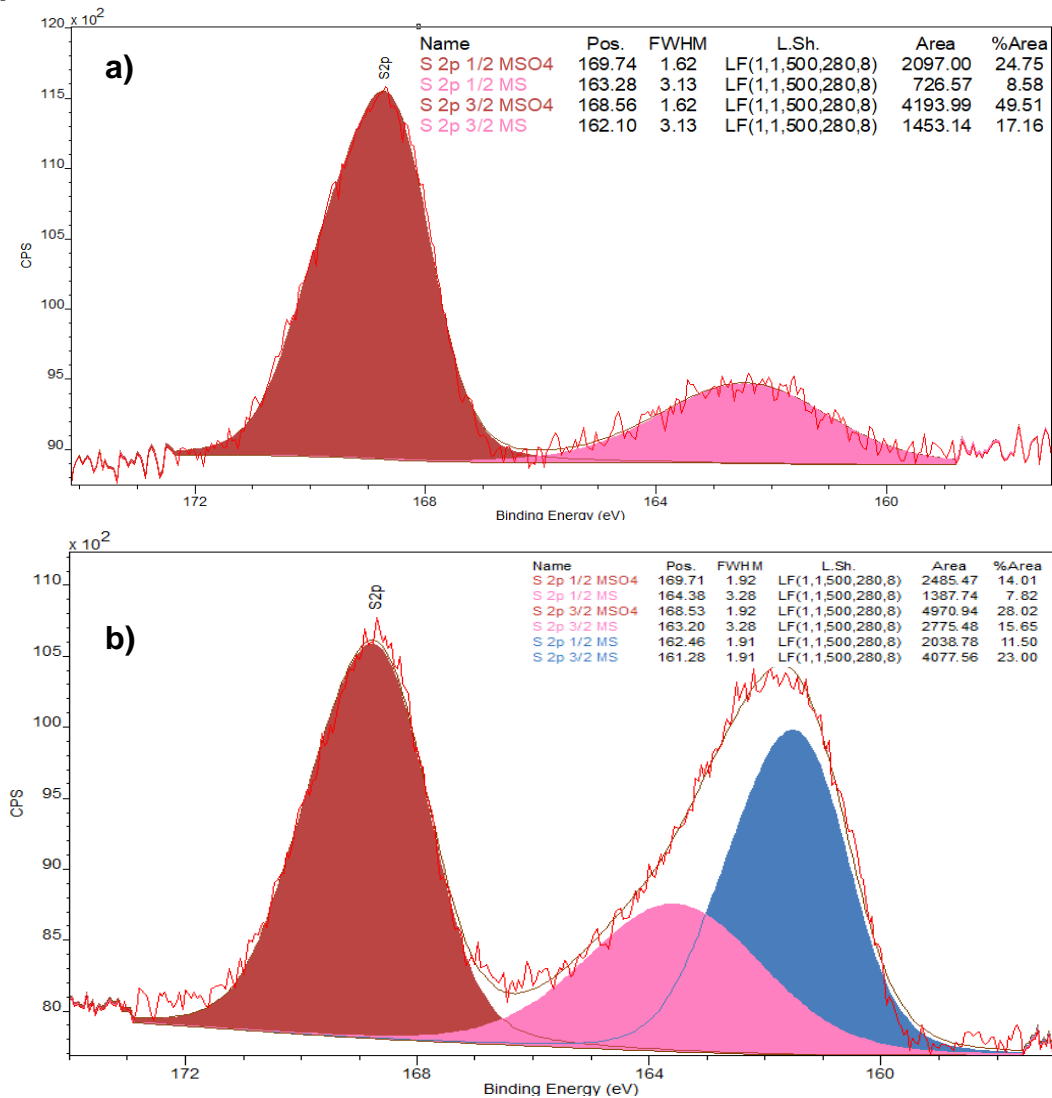
Composición de superficie de las capas: Los resultados de las mediciones de XPS no mostraron nitruros ni carburos en la superficie, solamente sulfuros y sulfatos, tal y como se muestra en las Figuras 139 y 140. Por lo tanto, se infiere que en ambientes con SO_x, los fenómenos de adsorción superficial quedan controlados por el fenómeno de sulfuración.

Figura 139. XPS de la superficie de la capa de óxido para a) 450 °C y b) 550 °C después de 200 h en ambiente de CGR



Por otro lado, una rápida revisión de las regiones S 2p en las Figuras 139 y 140, permite concluir que la formación de sulfuros no tiene lugar sin la formación de sulfatos. Esta observación, también se pudo replicar en el capítulo de sulfuración, es decir, se confirma que la formación de sulfuros superficiales tiene lugar a través de la descomposición de los sulfatos depositados.

Figura 140. XPS de la superficie de la capa de óxido para a) 650 °C y b) 750 °C después de 200 h en ambiente de CGR



Estos sulfatos se ubicaron entre las posiciones energéticas S 2p-3/2 168 y 169 eV, mientras que los sulfuros entre 162 y 163 eV. Los demás elementos participantes fueron el Fe, Mn, Mo, O y C. No obstante, los sulfuros y sulfatos se proponen de Fe (como indica el SEM-EDS en la Figura 135), en virtud de la repetición de las posiciones de los picos de las regiones Mo 3d y Mn 2p en 232,4 eV y 641,6 eV; mismas mostradas con anterioridad para los óxidos de MoO₃ y MnO₂. Por lo tanto,

en la región Fe 2p se plantean los compuestos FeSO_4 , FeS y FeS_2 (a $750\text{ }^\circ\text{C}$), a pesar de la complejidad de su deconvolución.

En cuanto a los rangos de concentración superficial de los elementos, se obtuvo: $35 \leq \text{Fe} \leq 69$, $9 \leq \text{O} \leq 21$, $5 \leq \text{C} \leq 44$, $1 \leq \text{S} \leq 6$, $0 \leq \text{Mn} \leq 3$ y $1 \leq \text{Mo} \leq 2$, es decir, con una considerable concentración de azufre en la superficie.

Finalmente, se puede decir que la ausencia de carburos y nitruros, tanto en la superficie como entre las capas de óxido, indica una prevalencia del fenómeno de sulfuración en un ambiente de combustión simulado de refinería.

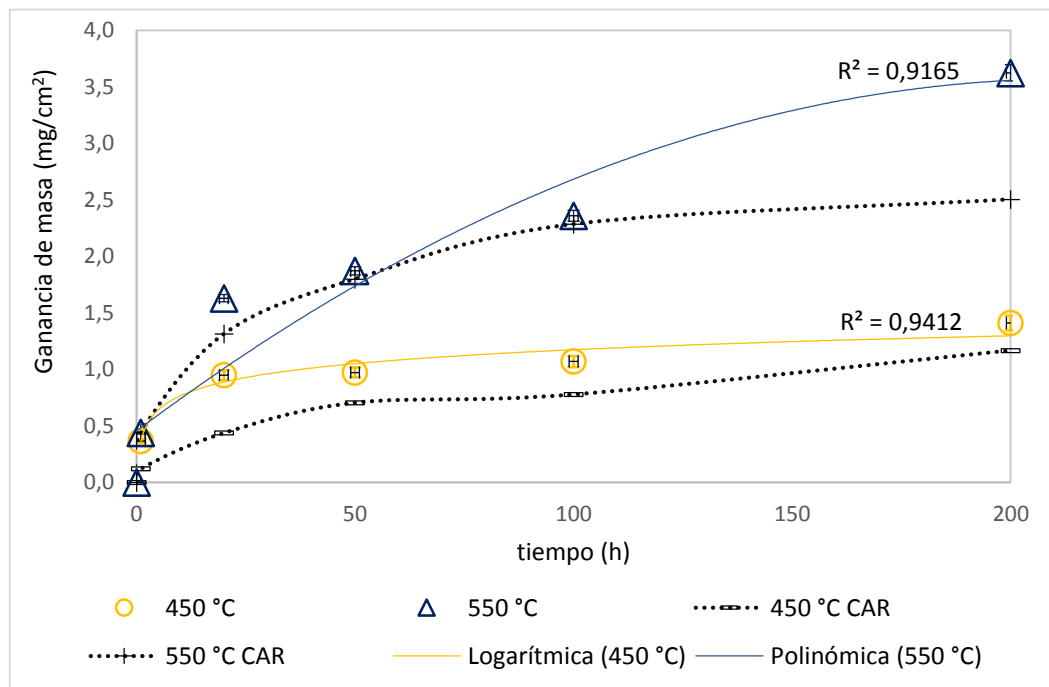
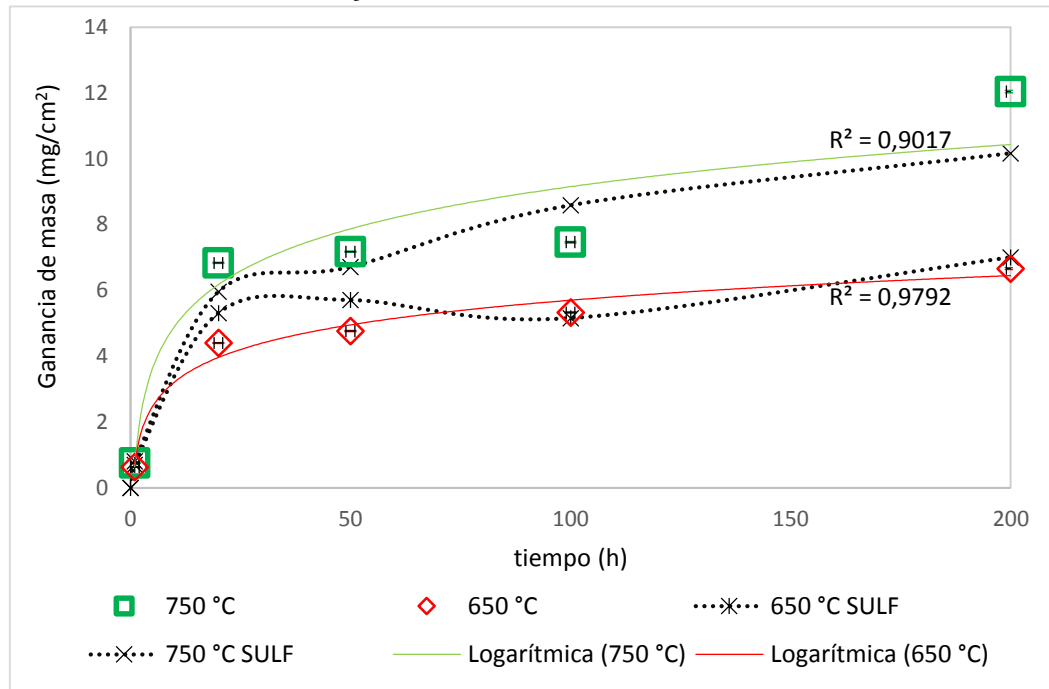
8.3.3 Cinética de corrosión en ambiente de CGR. Los resultados de las mediciones de la ganancia de masa en el ambiente de CGR tuvieron un comportamiento particular, su comparación con los resultados obtenidos en los ambientes de carburización y sulfuración ayudaron a brindar una mejor explicación de las tendencias que se observan en la Figura 141.

A $450\text{ }^\circ\text{C}$ la ley cinética descrita por la capa de óxido fue logarítmica, indicando su rápido crecimiento durante las primeras 20 h, seguido de un proceso de ganancia de masa lento, generado por la obstrucción de las vías de transporte de masa por parte de compuestos azufrados.

Al comparar con los resultados de sulfuración y carburización, el ambiente de CGR se mantuvo entre los dos, pero más cercano al segundo efecto. Si bien, la sulfuración es el fenómeno dominante, la presencia del CO_2 en la mezcla de gases compite activamente por las rutas de transporte de masa entre las capas. Así, el CO_2 compite con el SO_3 y SO_2 para reaccionar con la interfase metálica, dando lugar a una posible precipitación de carburos en el metal base; la cual fue difusivamente favorecida por la actividad de carbono calculada en este ambiente a $450\text{ }^\circ\text{C}$.

A 550 °C se obtuvo la única tendencia parabólica de la ganancia de masa en el ambiente de CGR. Este resultado, que típicamente se replicó en los ambientes libres de H₂S, señaló un efecto dominante de la especie CO₂ a esta temperatura, reduciendo así la obstrucción de los canales de transporte de masa. En consecuencia, la velocidad de oxidación fue mayor que a 450 °C y se favoreció el ingreso de las especies CO₂/CO hacia la matriz metálica.

Figura 141. Comparación de la ganancia de masa obtenida en el ambiente de carburización, sulfuración y CGR



Por su parte, a las temperaturas de 650 y 750 °C la ganancia de masa en el ambiente de CGR fue de tendencia similar a la obtenida en el estudio de sulfuración,

aunque de mayor magnitud por la contribución del CO₂. En consecuencia, la tendencia logarítmica se explica considerando que tanto en el ambiente de CGN como en el de carburización, el efecto del CO₂ se vio reducido a elevadas temperaturas.

En la Figura 142 se observa con mayor claridad el comportamiento intermedio de la atmósfera de CGR con los ambientes de carburización y sulfuración. A 450 °C se aprecia una mayor cercanía a la carburización, a 550 °C hay un efecto combinado, a 650 °C más cercano a sulfuración y a 750 °C más cercano a carburización.

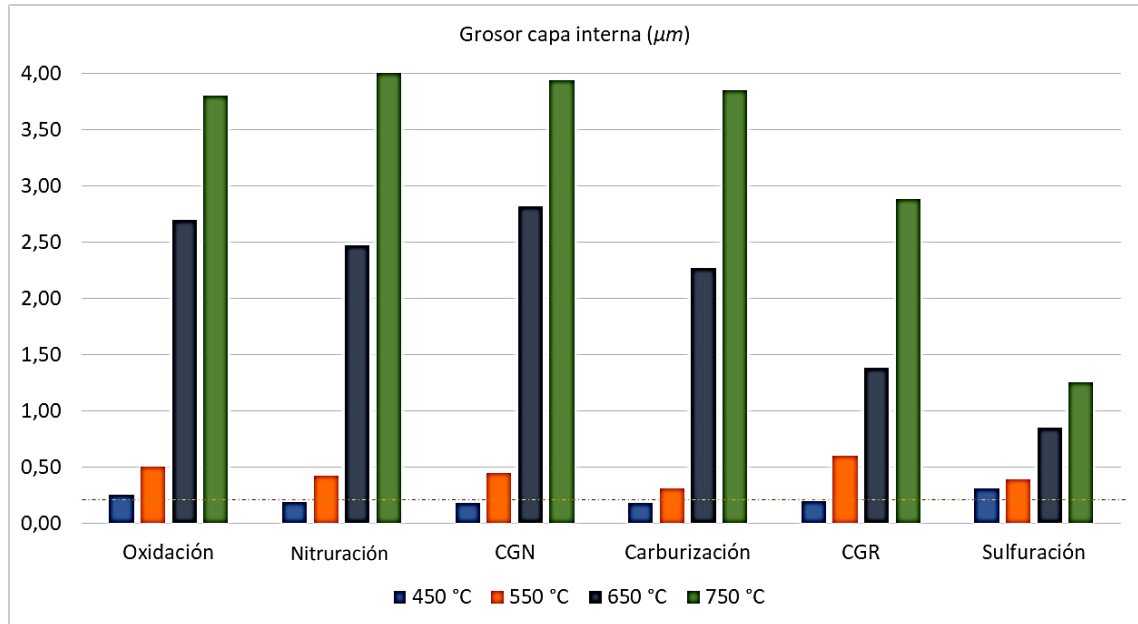
Figura 142. Comparación del mayor grosor de la capa de óxido alcanzado para cada temperatura evaluada en cada ambiente de estudio



Respecto a la velocidad de corrosión, una comparación con todos los ambientes de estudio deja ver un calificativo generalizado de corrosión severa, excepto a 450 °C de algunas atmósferas, en las cuales la corrosión fue alta (menor a 0,25 mm/y). Irónicamente, en los ambientes con presencia de H₂S se obtuvieron menores velocidades de deterioro del acero P91; cuya tendencia se explica por la obstaculización de las rutas de transporte de masa, que a su vez, da lugar a la

formación de capas de óxido frágiles y ricas en sulfatos/sulfuros. Con todos estos argumentos, se concluye que la sulfuración es el efecto corrosivo dominante en un ambiente de combustión.

Figura 143. Comparación del crecimiento de la capa interna en todos los ambientes de estudio



En la Tabla 33 se resumen las constantes cinéticas y las distintas velocidades de corrosión obtenidas en el ambiente de CGR: parabólica a 550 °C y logarítmicas para las demás temperaturas de estudio.

Tabla 33. Constantes cinéticas obtenidas en ambiente de CGR

	Ganancia de masa (mg/cm^2h)	Grosor de la capa total ($\mu m/h$)	Grosor capa interna ($\mu m/h$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
450 °C	0,178	1,185	1,035	0,20
650 °C	1,081	11,289	5,516	1,38
750 °C	1,850	21,817	10,900	2,88

	Ganancia de masa (mg^2/cm^4h)	Grosor de la capa total ($\mu m^2/h$)	Grosor capa interna ($\mu m^2/h$)	Velocidad de corrosión (mm/y)
550 °C	$6,2 * 10^{-2}$	$3,9 * 10^0$	$9,0 * 10^{-1}$	0,60

Finalmente, respecto a las energías de activación obtenidas en este estudio se reportan los valores de 60,4 y 48,5 kJ/mol , para el grosor y la ganancia de masa respectivamente (ver Anexo G).

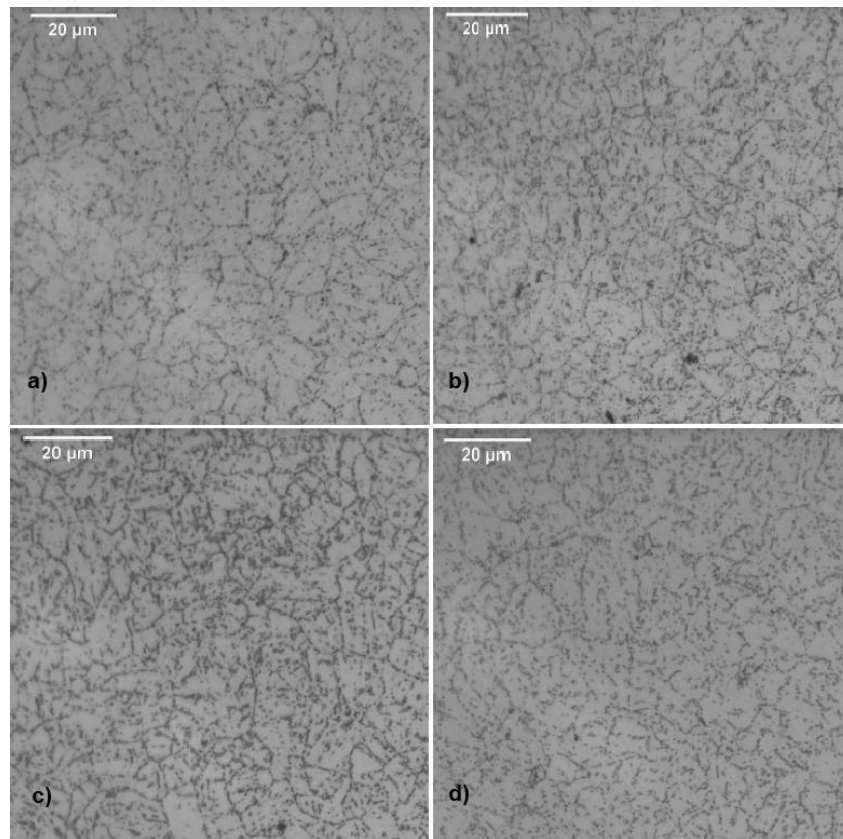
Al comparar todas las energías de activación obtenidas en los distintos ambientes con y sin H_2S , se obtuvieron los siguientes rangos: $117,2 \leq Q (kJ/mol) \leq 157,1$ y $29,7 \leq Q (kJ/mol) \leq 60,4$, respectivamente (ver Anexo G). Es decir, que en entornos con H_2S y sus derivados, la energía requerida para la activación de las reacciones químicas entre el medio gaseoso y el acero P91 es mucho menor.

Por su parte, la relación entre las constantes cinéticas con la temperatura se mantuvo invariable en todos los entornos de corrosión evaluados, con una tendencia cuadrática. En consecuencia, se concluye que existe una fuerte sensibilidad de la velocidad de corrosión con los cambios de temperatura, cuyo incremento cuadrático es opuesto a la disminución cuadrática de la velocidad de corrosión con el tiempo. Por lo tanto, la variable temperatura se considera de mayor impacto que la variable tiempo en estos estudios de corrosión en ambientes simulados de refinería.

8.3.4 Análisis físicos

8.3.4.1 Microestructura del acero P91 en el ambiente de CGR. El tamaño de grano obtenido para la microestructura del acero P91 en el ambiente de CGR se mantuvo de número 8 (ver Anexo G). Mientras que, la matriz ferrítica también señaló los mismos precipitados que en los capítulos anteriores, con la participación de carburos y carbonitruros simples, tanto en los límites de grano como en su interior (ver Figura 144). En general, se concluye que la microestructura del acero es estable a las condiciones de combustión de un horno de refinería, al menos durante sus primeras 200 h de corrosión entre 450 y 750 °C.

Figura 144. Metalografía de a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C y d) 750 °C para las muestras de 200 h



8.3.4.2 Análisis de dureza y microdureza. Respondiendo a lo observado en la microestructura de las muestras de acero P91 en este estudio en comparación con los resultados de otros ambientes, no se obtuvo una tendencia particular. Además, respecto a los ensayos de microdureza, una limitación de su interpretación se vio reflejada en el poco control que se tuvo en la zona sobre la cual se realizaban las mediciones. Por lo tanto, la heterogeneidad de los valores obtenidos solo se puede relacionar con la existencia de zonas más ricas en precipitados que otras.

Tabla 34. Dureza y microdureza del acero P91 después de 200 h en ambiente de CGR

	Inicial	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C
HRA	47,0	47,5	47,2	47,6	45,1
HV	229,4	242,9	208,5	245,2	244,7

8.4 MECANISMO DE CORROSIÓN DEL ACERO P91 EN UN AMBIENTE DE COMBUSTIÓN CON H₂S SIMULADO DE LA REFINERÍA COLOMBIANA

Al considerar que este último ambiente de estudio y su comprensión desde los distintos fenómenos corrosivos evaluados, se entiende la necesidad de la separación por efectos en este trabajo de investigación.

La oxidación y sulfuración mostraron ser los fenómenos corrosivos dominantes en un ambiente de CGR, aunque la velocidad de oxidación se vio altamente reducida por la presencia de las especies SO₂ y SO₃. Estos compuestos al descomponerse en sulfatos y sulfuros contribuyen con la obstrucción de las rutas de transporte de masa, que típicamente son construidas por el H₂O. De esta forma, el acceso de las moléculas de H₂O, O₂, CO/CO₂ y NO/N₂ se vuelve limitado, reduciendo así los potenciales de oxidación en la adyacencia a la matriz metálica.

Por otro lado, a 450 °C la velocidad de corrosión del acero P91 se vio disminuida, contrario a lo ocurrido en el ambiente de H₂O-N₂-O₂-H₂S (capítulo 6). Es decir, que la adición de CO₂ a la mezcla de gases logra reducir parcialmente el ataque por sulfuración. Mientras que, a 550 °C se encontró que al adicionar dióxido de carbono a la mezcla de H₂O-N₂-O₂-H₂S, la aparición de un efecto combinado entre el SO_x y el CO₂ es factible, dando lugar a una acelerada velocidad de degradación de la aleación. En otras palabras, en términos de transporte de masa, existe una importante lucha por las rutas de rápido acceso que conducen hacia la interfase metálica. Consecuentemente, bajo tales condiciones, la actividad del dióxido de carbono incrementaría la posibilidad de la carburización interna del acero P91.

En cuanto a las temperaturas de 650 y 750 °C, la tendencia hacia el crecimiento de las capas estuvo regida por el fenómeno de sulfuración, no obstante, el dióxido de carbono sostuvo su contribución a la ganancia de masa. De esta forma, se mantiene latente la posibilidad de la carburización del acero en un ambiente de combustión.

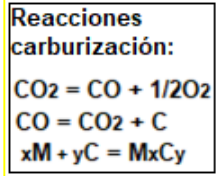
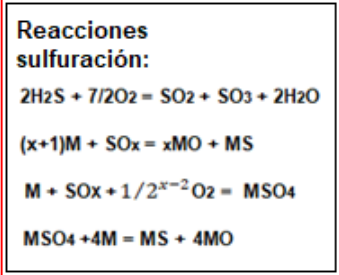
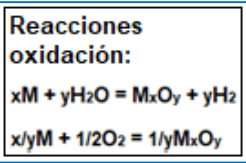
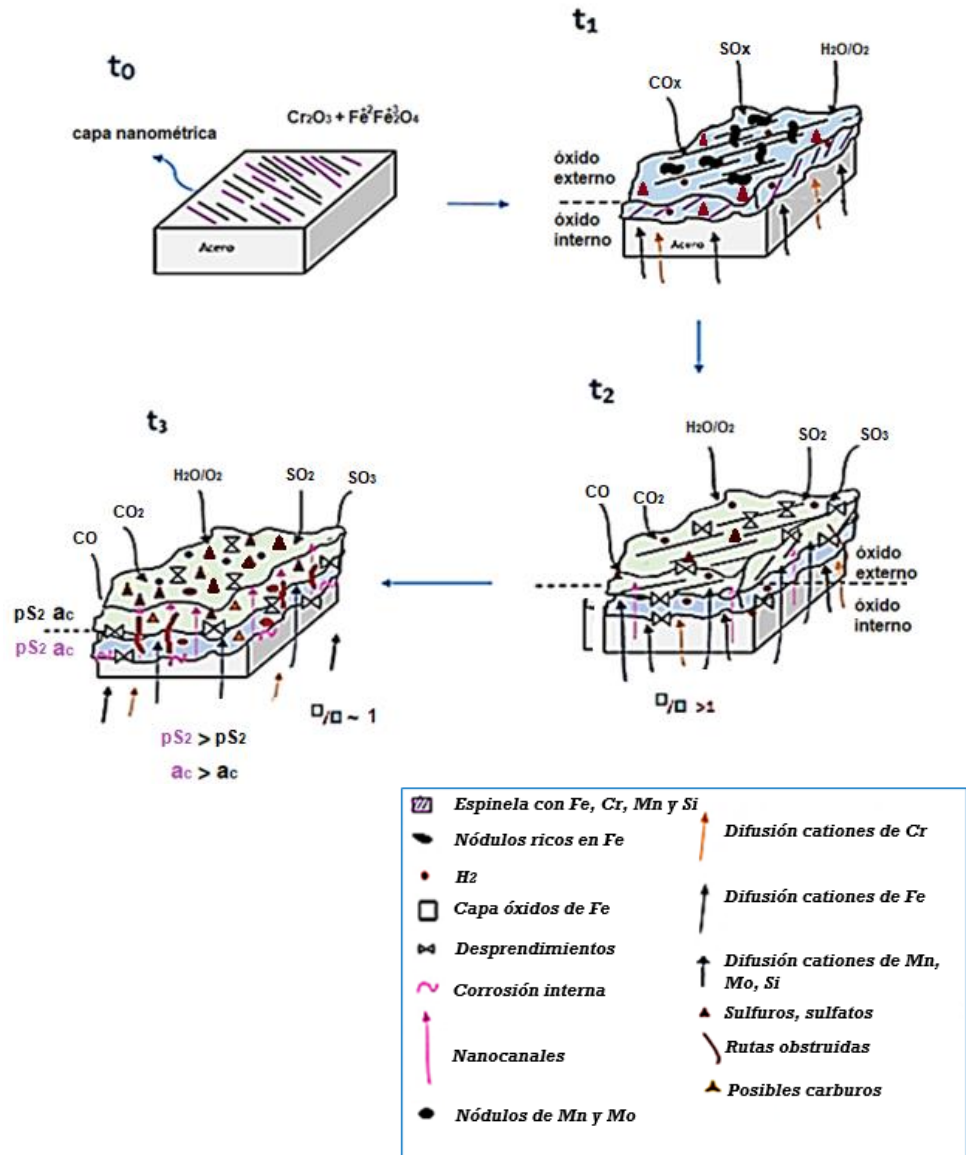
Partiendo de las observaciones realizadas en las distintas temperaturas y tomando en consideración los mecanismos de corrosión obtenidos en los diversos efectos evaluados, se plantea un mecanismo de corrosión para bajas y altas temperaturas en el ambiente de CGR (ver Figura 145).

En el *set* de bajas temperaturas se da la formación de una capa de óxido dúplex, cuya velocidad de crecimiento es controlada principalmente por las especies CO₂ y SO₃; ambos compitiendo por las rutas rápidas de transporte de masa y dando lugar a la aparición de sulfuros, sulfatos y posibles carburos. A 450 °C la adsorción de SO₃ y su descomposición en sulfuros y sulfatos, logra bloquear parcialmente las vías de transporte de masa, pero a 550 °C el CO₂ irrumpe en este proceso acelerando la velocidad de corrosión del acero.

En el *set* de altas temperaturas también se da la formación de una capa de óxido dúplex, esta vez con la participación de las especies CO_2 y SO_2 . De igual manera, la velocidad de corrosión es controlada por las reacciones de sulfuración, sin eliminar la contribución por parte del CO_2 . En consecuencia, es posible obtener la precipitación de sulfuros, sulfatos y carburos tanto internos como entre las capas.

En definitiva, en un ambiente de combustión de refinería es factible la participación conjunta de la oxidación, carburización y sulfuración sobre el acero P91, con este último efecto como el fenómeno corrosivo dominante; dando lugar a la formación de capas de óxidos no protectoras, de rápido crecimiento, con una corrosión interna favorecida y en términos cualitativos severa.

Figura 145. Mecanismo de corrosión del acero P91 en un ambiente simulado de combustión de gas de refinería



9. CORROSIÓN EN EL AMBIENTE DE COMBUSTIÓN DE UNA CALDERA Y UN HORNO

9.1 ANTECEDENTES

El uso del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo es muy común en los equipos de la industria petroquímica que requieren de aleaciones con buenas propiedades mecánicas y una aceptable resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Típicamente, este acero posee una microestructura martensítica o ferrítica, rica en Cr y Mo, con pequeñas adiciones de V, Nb y N. Estos últimos elementos muy importantes para estabilizar carburos y carbonitruros, mejorando la resistencia de la aleación.

Investigadores como Fabricius y Jackson³⁰⁰ han recopilado varios casos de fallas prematuras de esta aleación durante su servicio en calentadores, sobrecalentadores y generadores de vapor. Las principales fallas reportadas son: incrementos locales de estrés y reducción de la resistencia a la fluencia. Estas fallas fueron relacionadas con deficientes acabados en el acero y con su uso fuera de las especificaciones de diseño. Como conclusión, dicho estudio señala que el acero P91 se aproxima a sus límites de resistencia a la deformación y a la tensión alrededor de los 700 °C.

Respecto a la resistencia a la corrosión del acero P91 en condiciones reales hay poca información disponible, sin embargo en un estudio realizado por Ju *et al.*³⁰¹, esta aleación mostró un fallo inusual debido a la carburación severa y al ataque del hidrógeno en un horno de alimentación de una unidad de deshidrogenación. El

³⁰⁰ FABRICIUS A. and JACKSON P., Op. Cit

³⁰¹ JU G., WU W., and DAI S., Op. Cit.

análisis realizado por los investigadores indicó ataques por picadura y agrietamiento en los tubos extraídos.

Por otro lado, están los estudios realizados en entornos de combustión controlados, donde investigadores como Peña-Ballesteros *et al.*³⁰² y Alviz *et al.*^{303 304} [25], [115] reportaron diferentes efectos corrosivos. En el primer estudio se demostró que en una mezcla de gases compuesta por CH₄, CO, CO₂ y H₂ (combustión en ambiente reductor sin H₂S) se pueden presentar los efectos simultáneos de carburación y oxidación a 550, 650 y 750 °C. Mientras que, en el segundo trabajo realizado *in situ* en un horno de la refinería colombiana (ver en Figura 146) sobre un acero ferrítico 5 % en Cr, se obtuvieron los efectos combinados de oxidación, carburización y sulfuración.

Figura 146. Estudio de la corrosión del acero ASTM A335 P5 en un horno de aromáticos de la refinería de Barrancabermeja



Fuente: NEMOJON, D. and TOVAR P., “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,” Tesis de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2015.

³⁰² PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., Op. Cit.

³⁰³ NEMOJON, D. and TOVAR P., Op. Cit.

³⁰⁴ ALVIZ A., KAFAROV V., and MERIÑO L., Op. Cit.

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación de la corrosión del acero P91 en un ambiente de combustión de una caldera y un horno. Estos resultados permiten hacer una comparación con los resultados obtenidos en las condiciones simuladas de laboratorio.

Por otra parte, dado que el gas natural implementado en la caldera no permitió contemplar el efecto de la sulfuración, al final de este capítulo se encuentran los resultados del análisis de una muestra de P91 extraída de un horno de la refinería de Barrancabermeja.

9.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN UNA CALDERA

A continuación, se presenta el esquema metodológico empleado para la evaluación de la corrosión en un ambiente de combustión de gas natural (ver Figura 147).

Figura 147. Metodología para evaluación de la corrosión en una caldera



9.2.1 Obtención de la composición molar del ambiente de combustión. Al igual que se realizó para el estudio en el ambiente simulado de combustión, en este caso también fue necesario determinar la composición de la mezcla de gas natural utilizada por la caldera en estudio. A continuación, la Tabla 35 muestra la composición suministrada por la empresa *Gas Natural Fenosa*.

Tabla 35. Composición del gas natural utilizado por la caldera en estudio

Compuestos	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	C ₅ H ₁₂
% Molar	1,827	0,476	89,076	5,636	1,945	0,395	0,345	0,225	0,075

Con los datos de la Tabla 35 se realizó la simulación de los gases teóricos de combustión a través del software *Aspen Hysys 8.6*, contemplando un porcentaje de aire en exceso del 18 % empleado por la caldera. Esta simulación fue similar a la realizada en el capítulo 1 (ver Figura 5). En la Tabla 36 se puede apreciar la composición molar obtenida para la mezcla de CO₂-N₂-O₂-H₂O.

Tabla 36. Composición molar del ambiente simulado de combustión en una caldera

	N ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂
% Molar	72,73	3,37	15,60	8,30

9.2.2 Determinación de variables y preparación de muestras. En este tipo de estudios de corrosión la única variable manipulable suele ser el tiempo, mientras que otras condiciones como: el ambiente químico, la presión, la temperatura y el flujo másico están establecidas por la forma de operación de la caldera.

En cuanto a la preparación de los cupones de acero P91, se tuvieron en cuenta los mismos acabados empleados para los estudios en ambientes simulados.

9.2.3 Simulación productos teóricos de corrosión en el ambiente de combustión de una caldera. Este estudio termodinámico realizado en el software *HSC Chemistry 5.1* permitió determinar los productos de corrosión que se generan sobre el acero P91 en las condiciones de combustión evaluadas. En adición, se evaluó el comportamiento de los gases implementados en el ambiente, la presión parcial de oxígeno, de nitrógeno y la actividad de carbono.

9.2.4 Diseño experimental para evaluación de la corrosión. La caldera utilizada para este estudio fue de tipo pirotubular; en la cual, la combustión tenía lugar en el hogar del equipo y la generación de vapor se producía en la cámara de agua, a causa de la transferencia de calor. La caldera operaba en forma cíclica, con 12 h de trabajo en continuo y 12 h fuera de servicio. En la Tabla 37 se resumen las condiciones de operación de la caldera.

Tabla 37. Condiciones de operación de la caldera

Fuente de energía	Aire en exceso	Presión de operación	Flujo volumétrico	Temperatura
Gas natural	18 %	1 atm	24 m ³ /h	850 °C

La dificultad de calcular la rampa de calentamiento o enfriamiento de la caldera represento una de las limitaciones de este estudio experimental. Sin embargo, los tiempos de exposición evaluados fueron seleccionados teniendo en cuenta los periodos de funcionamiento en continuo de la caldera (múltiplos de 12): 12, 24, 60, 120 y 180 h. De esta forma, se contemplaron los tiempos de experimentación lo más cercano posible a los utilizados en el laboratorio, aunque es evidente de las condiciones simuladas en laboratorio no fueron similares a las encontradas en la caldera.

Por otro lado, se realizó el diseño de una porta cuponera para ingresar las muestras en la zona de combustión de la caldera. En la Figura 148 se puede observar su diseño y su disposición en el equipo.

Figura 148. Caldera pirotubular y porta muestras utilizado para estudio de corrosión



Finalmente, las caracterizaciones empleadas, la discusión de resultados y las conclusiones se realizaron como se indica en la metodología del marco general.

9.3 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA CORROSIÓN EN UNA CALDERA

9.3.1 Resultados del análisis termodinámico. Al igual que en los anteriores ambientes simulados, el fenómeno corrosivo dominante en condiciones de combustión fue la oxidación. Más específicamente, los compuestos FeCr_2O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MoO_3 y MnO_2 .

Los potenciales de oxidación, nitruración y de carburización obtenidos en este ambiente fueron los siguientes: $P_{\text{O}_2} = 3,3 * 10^{-2} \text{ atm}$, $P_{\text{N}_2} = 7,3 * 10^{-1} \text{ atm}$ y $a_{c,gas} = 1,0 * 10^{-18}$. La actividad de carbono del acero fue de $a_{c,p91} = 9,3 * 10^{-18}$, cumpliéndose que $a_{c,gas}/a_{c,p91} < 1$, descartando el fenómeno difusivo como formador de carburos en las condiciones evaluadas. En esta ocasión, el cálculo de

$a_{c,P91}$ se hizo con base a las reacciones (6)-(11) y considerando solamente la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ como el más estable del acero P91.

9.3.2 Resultados experimentales en la caldera

Morfología y composición elemental de las capas: En la Figura 149 se puede apreciar el mismo comportamiento dúplex de las capas de óxidos formadas en el ambiente de combustión simulado. También, se logra ver que el grosor de las capas es mucho menor que los obtenidos en el ambiente de CGN. Lo anterior, se explica por los continuos procesos térmicos sufridos por las capas, ya que cuando la corrosión es cíclica aparecen esfuerzos térmicos de compresión y/o relajación entre las capas, que dan lugar a desprendimientos y mayores imperfecciones en las mismas (ver Figura 149).

En cuanto a la composición química de la capa de óxido, el perfil elemental mostrado en la Figura 150 indicó un comportamiento similar del Fe, Cr, O, Mn, V, O y C al obtenido en el ambiente simulado de CGN, confirmando así la morfología dúplex del acero P91 y la alta distribución entre las capas de los elementos aleantes.

Figura 149. SEM después de: a) 12 h, b) 24 h, c) 60 h, d) 120 h y e) 180 h a 850 °C en el ambiente de combustión de la caldera

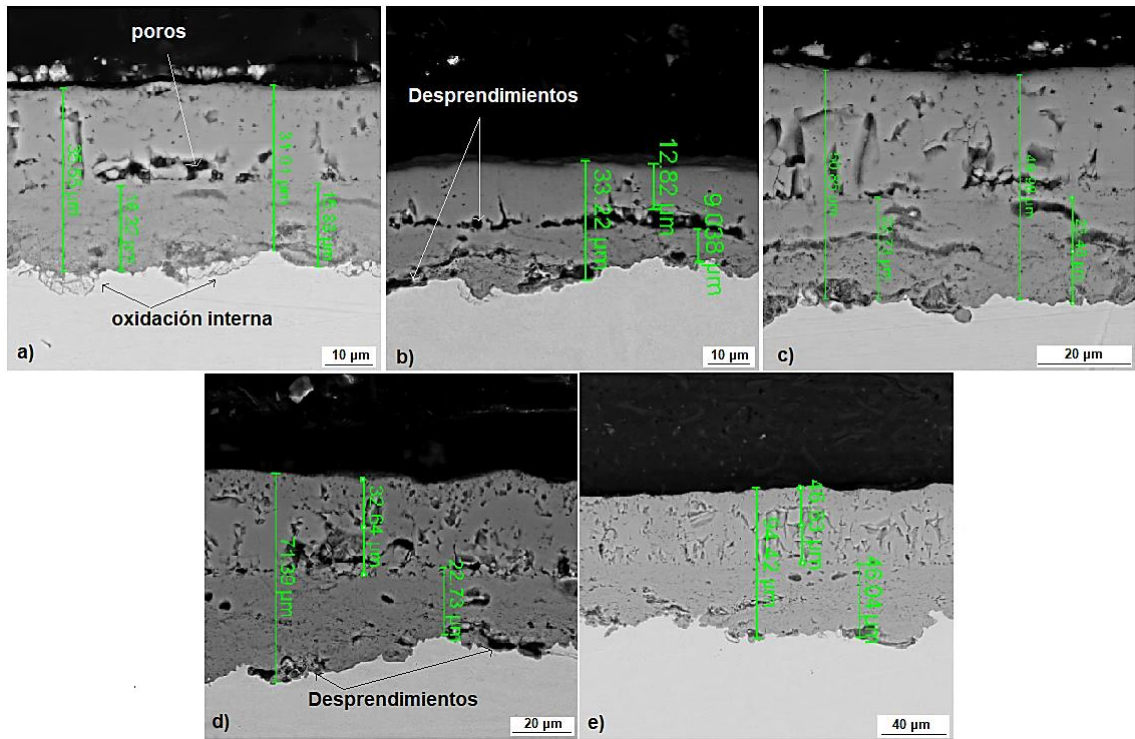
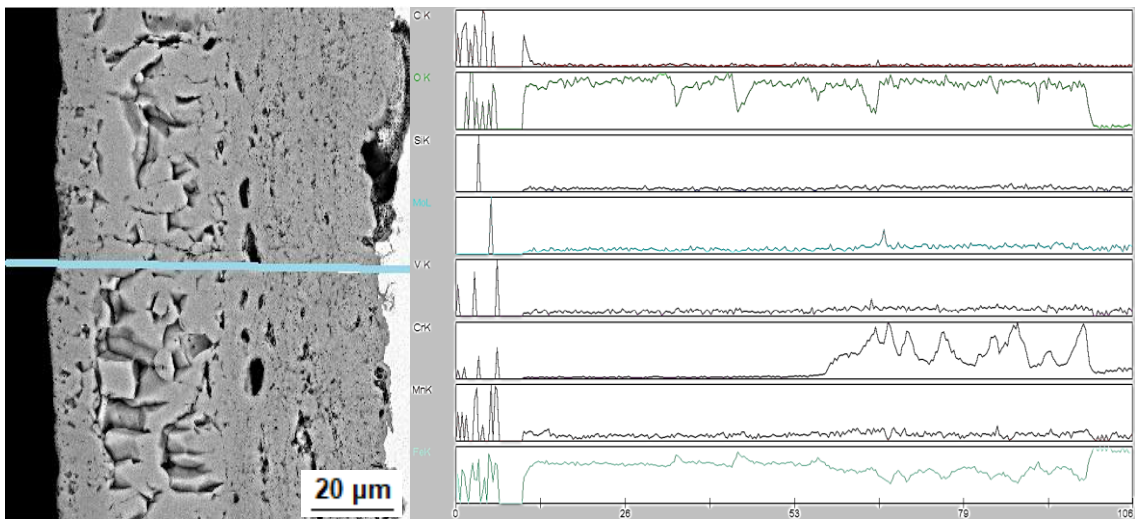


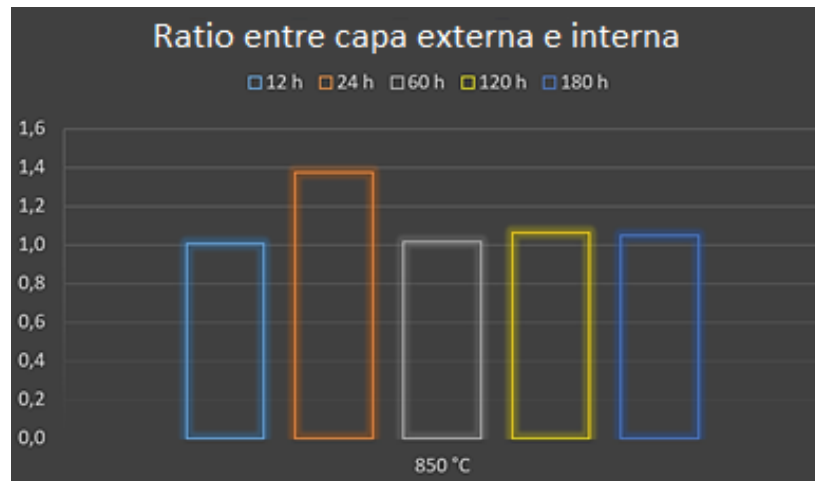
Figura 150. Perfil elemental de SEM-EDS en la capa de óxido formada en el ambiente de combustión de una caldera tras 180 h de corrosión



Por otra parte, en la Figura 151 se aprecia que la relación entre la capa externa e interna es cercana a la unidad. Es decir, que al igual que se discutió con

anterioridad, el crecimiento de ambas capas se da aproximadamente a la misma velocidad; gracias a un mecanismo de corrosión de rápido transporte de masa y aprovechando los sitios vacantes dejados por la migración de los elementos metálicos en la interfase de la aleación.

Figura 151. Relación entre la capa externa e interna del acero P91 en un ambiente de combustión de una caldera

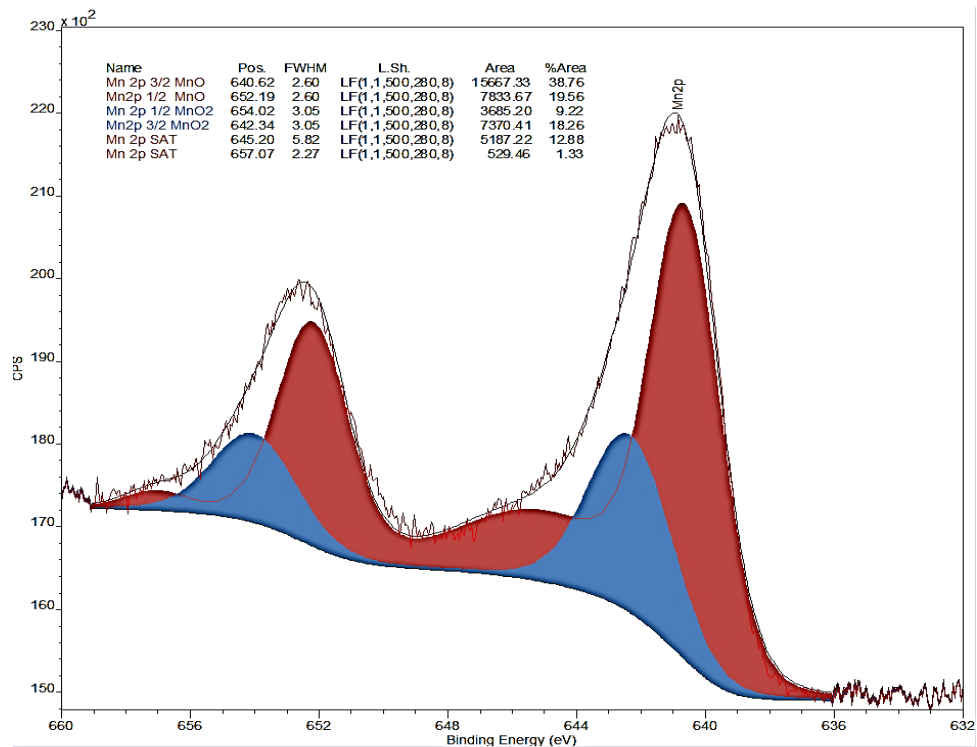


Determinación de fases entre las capas: A través de la identificación convencional de las fases cristalinas en el rango comprendido entre 3,5 y 70 °2Theta, fue posible determinar roaldita (Fe_4N), hematita y magnetita en la muestra corroída durante 180 h; cuyas tarjetas extraídas de la comparación con la base de datos de la ICDD fueron: 010-71-4451, 010-76-8398 y 010-72-2303, respectivamente (ver Anexo H). Este resultado es similar al obtenido en el ambiente de combustión simulado (CGN), donde tampoco se dio la identificación de carburos pero si del nitruro Fe_4N , no obstante, no se descarta su participación entre las capas.

Composición superficial de las capas: A partir de un análisis de XPS de la capa de óxido formada después de 180 h en el ambiente de combustión se identificaron los elementos C, Fe, Mn, Mo y O. La deconvolución de las distintas regiones no identificó la presencia de carburos, mientras que, las regiones Fe 2p y Mo 3d indicaron la formación de hematita y óxido de molibdeno (VI) en las posiciones

energéticas Fe 2p-1/2 710,7 eV y Mo 3d-5/2 232,2 eV, respectivamente. En cuanto a la región Mn 2p que se muestra en la Figura 152, en esta ocasión si se reprodujeron con claridad los picos de las especies MnO y MnO₂, en las posiciones Mn 2p-3/2 640,6 eV y 642,3 eV. La especie Mn⁺² se diferencia del estado de oxidación Mn⁺⁴ por la presencia de sus dos satélites característicos³⁰⁵.

Figura 152. XPS de la región Mn 2p en la superficie de la capa de óxido formada después de 180 h en ambiente de combustión de una caldera



Finalmente, la cuantificación de los elementos encontrados arrojó 1 %Mo, 3 %Mn, 6 %C, 17 %O y 73% Fe, con muy poca presencia de carbono en la zona de la medición.

La diferencia de estos resultados con los obtenidos en el ambiente de CGN se explica por diversos factores: uno de ellos es la baja favorabilidad de la reacción de

³⁰⁵ FISHER T., Op. Cit.

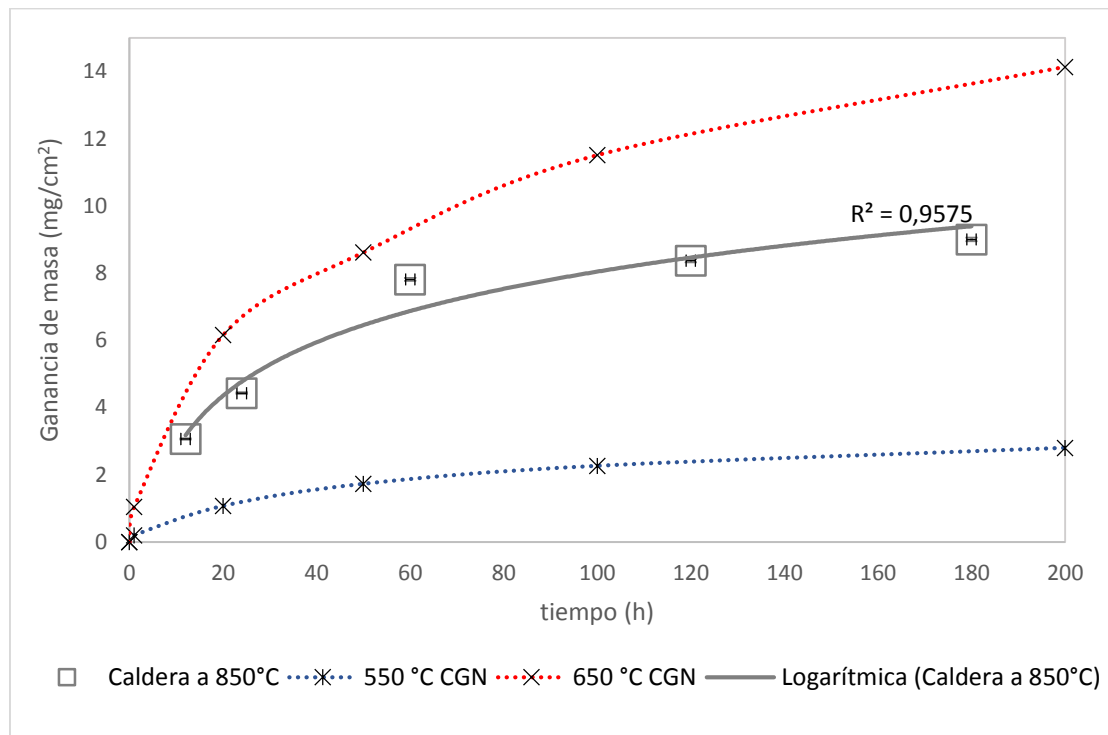
descomposición de Bourdoudard a altas temperaturas, aunque otro aspecto se relaciona con las diferentes rampas de enfriamiento y calentamiento que se generan en la corrosión cíclica. Típicamente, se ha reportado que en ambientes no isotérmicos el desprendimiento de la capa externa es más agresivo, producto de los continuos esfuerzos térmicos que tienen lugar³⁰⁶. Dicho lo anterior, los mecanismos de corrosión por adsorción superficial se ven menos favorecidos en este tipo de procesos térmicos.

9.3.2.1 Estudio cinético en ambiente de combustión de una caldera. Los estudios de corrosión conducidos en ambientes cíclicos tienden a seguir leyes de crecimientos más complicadas que los estudios isotérmicos. En este trabajo se obtuvo un comportamiento logarítmico, misma tendencia presentada en el estudio de sulfuración, donde, a partir de cierto tiempo de exposición el crecimiento de la capa de óxido se ralentizó. En esta ocasión, que hay ausencia de la especie H₂S, la ley de crecimiento logarítmica se explica por el tipo de estudio corrosivo; dado que la corrosión cíclica también tiende a causar fragilidad y desprendimiento de las capas depositadas en las aleaciones.

Como se aprecia en la Figura 153, las ganancias de masa obtenidas en estas pruebas fueron mucho menores a las obtenidas a 750 °C en el estudio isotérmico de corrosión en el ambiente de CGN, de hecho sus valores se encontraron entre las ganancias de masas resultantes de la corrosión a 650 y 550 °C.

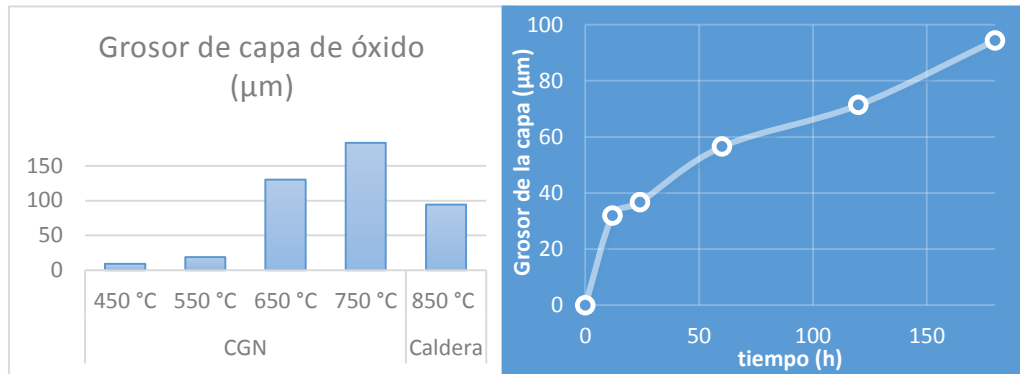
³⁰⁶ YOUNG D., Op. Cit.

Figura 153. Ganancia de masa obtenida en estudio de corrosión en una caldera vs los resultados obtenidos en el ambiente de CGN



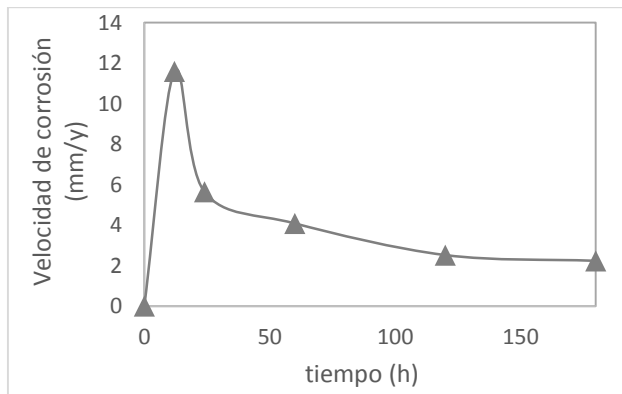
Por otra parte, al hacer seguimiento al crecimiento de la capa de óxido en la caldera, se pudo concluir con mayor seguridad sobre la existencia de continuos desprendimientos en la corrosión cíclica del acero P91. En tanto que, en la Figura 154 se observa que tras 12 h y 24 h de corrosión cíclica, el crecimiento de la capa de óxido se detiene, indicando pequeños desprendimientos. Adicionalmente, la Figura 154 permite comparar los mayores grosores obtenidos para la capa de óxido en la caldera y en las distintas temperaturas del ambiente de CGN, confirmando la misma tendencia indicada por la Figura 153.

Figura 154. Grosor de la capa de óxido en ambiente de CGN contra ambiente de combustión de una caldera



Finalmente, la velocidad de corrosión obtenida en este ambiente (ver Figura 155) fue de $2,24 \text{ mm/y}$, es decir, cualitativamente severa. En cuanto a las constantes cinéticas, los valores obtenidos fueron $46,5 \mu\text{m}^2/\text{h}$ y $2,3 \text{ mg/cm}^2\text{h}$, para el crecimiento de las capas y la ganancia de masa respectivamente.

Figura 155. Velocidad de corrosión del acero P91 en una caldera

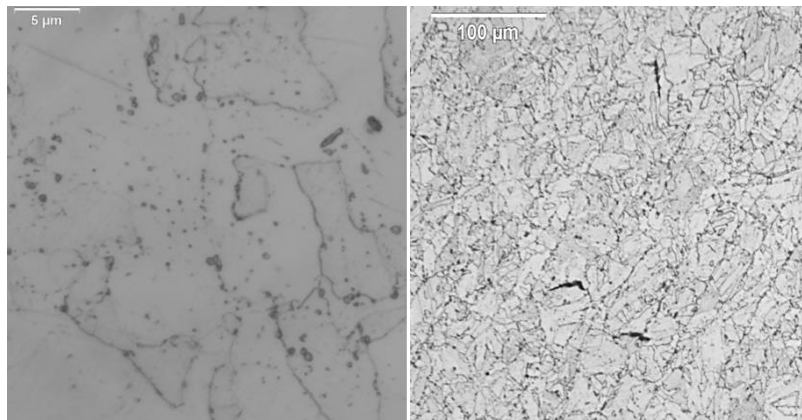


9.3.2.2 Microestructura del acero P91 en el ambiente de combustión de una caldera. La microestructura del acero P91 mostrada en la Figura 156 permitió identificar el tamaño de los granos de ferrita entre el número 7 y 6, de acuerdo con la norma ASTM E112³⁰⁷. Al exponer este acero a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ los procesos difusivos del carbono en la matriz metálica se incrementan y con el paso del tiempo su

³⁰⁷ ASTM: E112 - 10," 2004 Op. Cit.

microestructura se va volviendo cada vez más ferrítica, con aglomeraciones de carburos localizadas. Estos argumentos se ven soportados por el diagrama Fe-Cr-C de la Figura 14, teniendo en cuenta que a 850 °C el acero P91 permite la transformación del hierro de la fase alfa a la gama.

Figura 156. Micrografías del acero P91 en el ambiente de combustión de una caldera a 100 X (100 μm) y 1500 X (5 μm)



Por otro lado, dada la aparición de una mayor cantidad de defectos entre las capas de óxidos formadas en este ambiente de combustión, la precipitación de carburos y nitruros en la adyacencia metálica se ve favorecida. Esta afirmación se explica por el ingreso facilitado de las especies CO y NO hasta alcanzar la interfase óxido/metal.

9.3.2.3 Análisis de las propiedades mecánicas de dureza y microdureza. Las mediciones de la microdureza y dureza señalaron una leve disminución después de 180 horas de evaluación en el ambiente de combustión de la caldera (ver Tabla 38). Dicho comportamiento se explica por la formación de una microestructura cada vez más ferrítica, con una mayor presencia de zonas blandas.

Tabla 38. Dureza y microdureza del acero P91 después de 180 h en el ambiente de combustión de una caldera

	Inicial	850 °C
HRA	47,0	44,0
HV	229,4	190,8

9.3.3 Ajustes con el mecanismo de corrosión propuesto para un ambiente de combustión simulado sin H₂S. Los resultados presentados en este capítulo resultaron útiles para validar el comportamiento de los diferentes efectos corrosivos que tienen lugar en un ambiente de combustión, a pesar de la limitante que representa comparar la corrosión cíclica con la isotérmica. En ese sentido, los resultados obtenidos confirmaron la formación de los mismos óxidos y nitruros que en el ambiente simulados de CGN.

Una de las diferencias encontradas, se determinó con la ausencia del fenómeno físico de adsorción en la superficie de las capas de óxido. Sin embargo, esta divergencia se explica por la naturaleza misma de las capas de óxidos crecidas en los estudios cíclicos; las cuales, son ampliamente inestables, propensas a continuos esfuerzos térmicos y desprendimientos.

Por su parte, la estructura dúplex tuvo un comportamiento semejante a los ambientes estudiados en laboratorio, confirmando que el transporte de masa se da simultáneamente tanto hacia al interior como hacia el exterior de la aleación. Si bien, las capas formadas en el ambiente real tuvieron una velocidad de corrosión menor al ambiente de CGN a 650 y 750 °C, su valoración cualitativa fue igualmente severa, pero con una mayor factibilidad de participación de otros tipos de efectos corrosivos internos.

Finalmente, no se recomienda el uso del acero ferrítico tanto en procesos isotérmicos como en cíclicos, menos aún si se consideran las condiciones actuales en las que se desarrolla el proceso de combustión en la refinería colombiana

(considerando las primeras 200 h de corrosión). Para el uso del acero P91 en tales condiciones se requiere de un recubrimiento que reduzca su velocidad de corrosión.

9.4 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE UNA MUESTRA DE P91 EXTRAÍDA DE UN HORNO DE LA REFINERÍA DE BARRANCABERMEJA

Para la apropiada discusión de estos resultados, se aclara que desafortunadamente no se pudo contar con la información de procedencia de la muestra recibida respecto a: la zona de donde fue extraída, su temperatura de trabajo y su tiempo de uso en el horno de la refinería. Las técnicas utilizadas para la caracterización de la muestra fueron SEM-EDS, XPS y XRD. Además, se realizó una inspección de la microestructura del acero.

Morfología y composición elemental de las capas: Como se puede apreciar en la Figura 157, la morfología de la capa de óxido formada en las condiciones de combustión del horno de la refinería posee una estructura particular, en la cual se identificaron 3 zonas o capas.

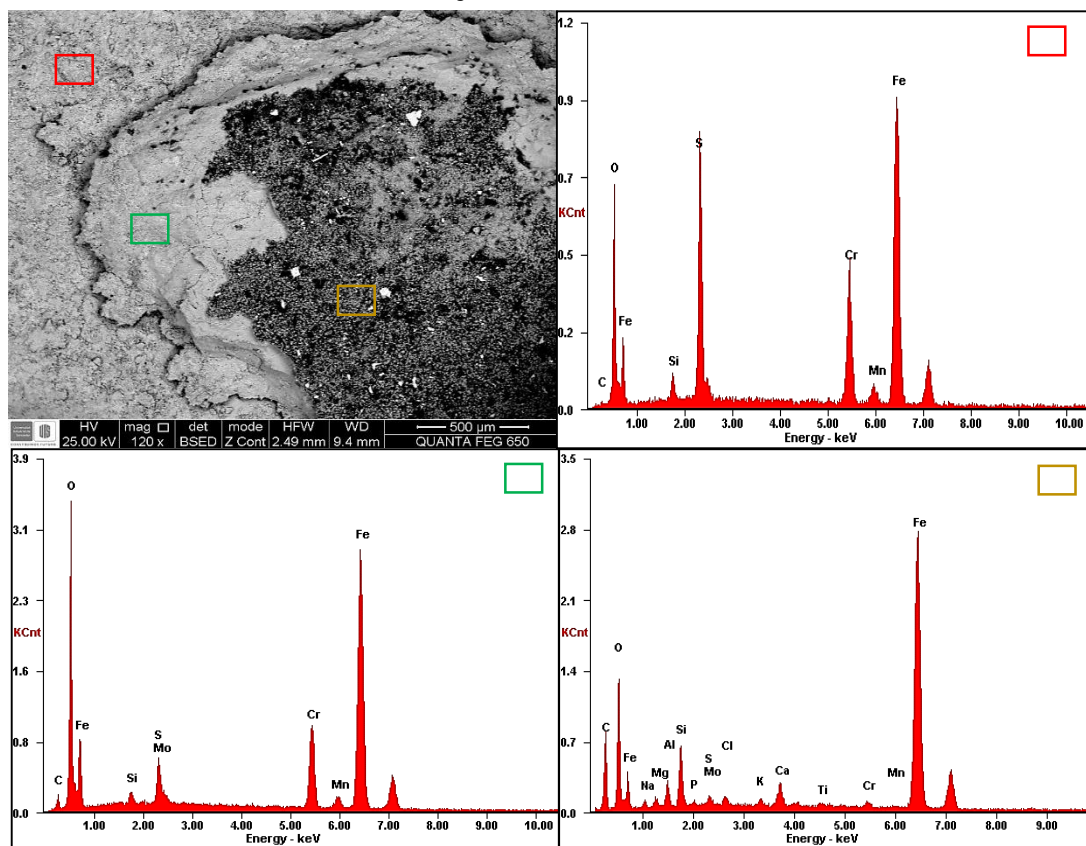
La capa externa se caracterizó como un recubrimiento debido a su diversa composición elemental respecto a los constituyentes típicos del acero P91. A través de un análisis de EDS en esta capa, se determinó una importante cantidad de elementos alcalinos y alcalinotérreos (elementos de alta reactividad), así como una importante contribución de carbono y silicio. Este recubrimiento permitió la difusión del Cr hasta la interfase óxido/gas, es decir que el crecimiento de las capas internas no fue vertiginoso, considerando que a un mayor crecimiento de la capa de óxidos de hierro no se logra identificar el Cr superficialmente.

La capa intermedia, que bien pudiera ser una extensión de la capa interna, estuvo formada por O, Fe, Cr, Mn, Mo, S y Si, con una composición similar a la capa interna

de la estructura dúplex encontrada en los ambientes simulados. Por su parte, la capa interna fue aún más rica en Cr, Mn y Mo, considerando su adyacencia con la superficie metálica.

A partir de las anteriores observaciones se sugiere una velocidad de corrosión menos elevada que en los ambientes simulados, quizás a causa del recubrimiento identificado en la capa más externa.

Figura 157. SEM-EDS de la superficie de una muestra de acero P91 extraída de la refinería de Barrancabermeja

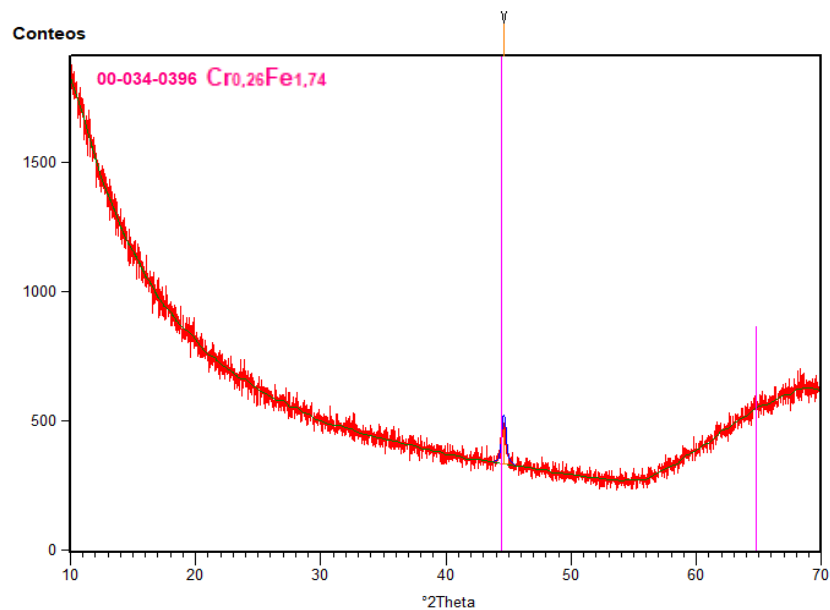


Por otro lado, el azufre estuvo presente tanto en la superficie como en la capa interna, señalando una posible precipitación de la troilita (FeS) y de la espinela FeCr_2S_4 . Esto permite inferir que el azufre no solo se adsorbe en la superficie, sino que también alcanza la adyacencia metálica a través de las vías disponibles de

un controlado transporte de masa. Finalmente, la participación del azufre entre las capas podría ser la causa de una reducción en la velocidad de corrosión del acero P91 en un ambiente de combustión.

Fases encontradas entre las capas: A través, de un análisis rasante ($0,1^\circ$ Theta) de XRD no fue posible identificar los compuestos presentes en las capas (ver Figura 158). Estos resultados confirman que la capa de óxido depositada en la muestra de estudio fue de tan solo unas cuantas micras.

Figura 158. XRD de muestra de acero P91 extraída de la refinera colombiana

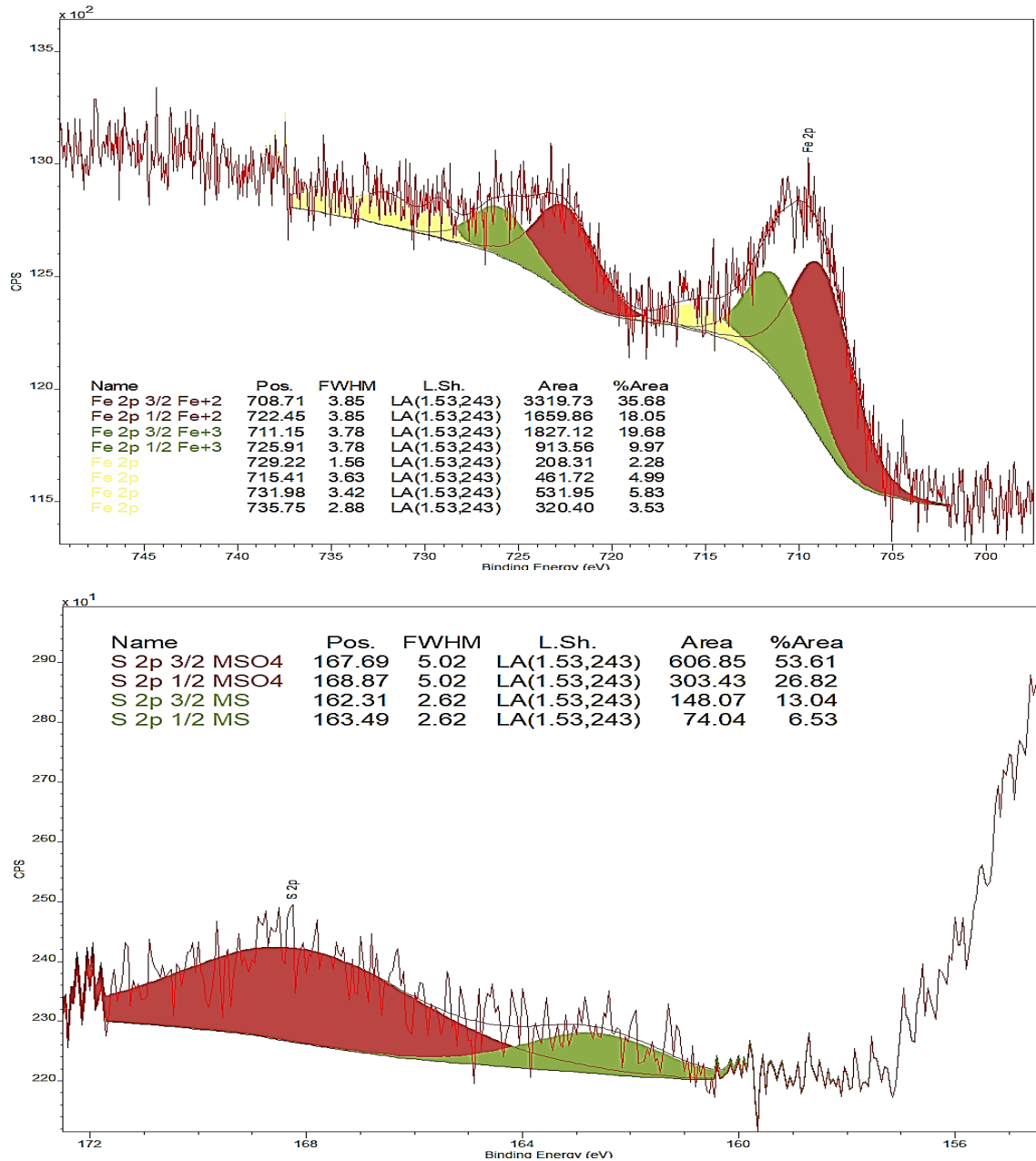


Composición superficial de las capas: El análisis superficial por XPS dio como resultado la identificación de sulfatos, sulfuros y óxido de hierro, descartando la presencia de las especies de Mn y Mo, que sí tuvieron participación en los ambientes simulados. Por lo tanto, su ausencia se relaciona con la capa de recubrimiento determinada por SEM-EDS.

A pesar de que la región S 2p no se definió con mucha claridad, se realizó el ajuste de dos picos correspondientes a un sulfato y un sulfuro. El sulfato se ubicó en la

posición S 2p-3/2 167,7 eV y el sulfuro en 162,3 eV (ver en Figura 159). En ausencia del Mn y Mo en la superficie se atribuyen estos compuestos al Fe, dando lugar a los compuestos Fe_xS_y y $FeSO_4$.

Figura 159. Medición de las regiones Fe 2p y S 2p en la muestra de acero P91 de la refinera colombiana

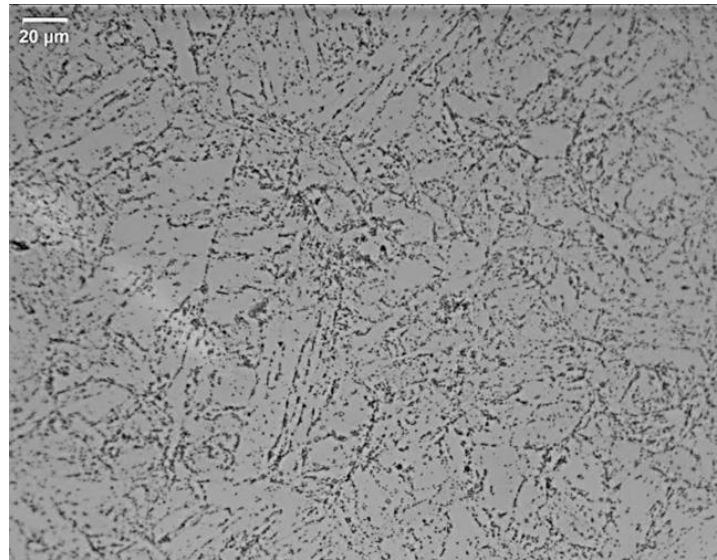


En la región de Fe 2p, ubicada a 709,5 eV, se determinó la presencia de los cationes Fe^{+2} y Fe^{+3} en las posiciones Fe 2p-3/2 708,7 eV y 711,1 eV, respectivamente. En consecuencia, el óxido de hierro superficial en la muestra analizada correspondió a magnetita y no a hematita, diferente a lo obtenido en los ambientes simulados. Esta discrepancia se asocia con cortos tiempos de corrosión o producto del recubrimiento identificado.

MICROESTRUCTURA DE LA MUESTRA DE ACERO P91

La microestructura de la muestra extraída de un horno de la refinera tuvo un comportamiento un poco diferente a lo mostrado en los ambientes simulados. Si bien, la Figura 160 deja ver una matriz ferrítica con finos precipitados de carburos y/o carbonitruros, también se identificaron agujas o zonas distribuidas como listones que típicamente se relacionan con la fase martensita, por lo que la cantidad de granos de ferrita se ve reducida respecto a lo observado en los ambientes evaluados. Se deduce adicionalmente, que el tratamiento térmico recibido (normalizado) por esta muestra de acero P91 tuvo un proceso de enfriamiento de mayor velocidad para poder dar lugar a la fase martensita (ver Figura 14).

Figura 160. Microestructura de la muestra de P91 extraída de un horno de la refinería



Finalmente, las agujas o listones de la microestructura no se muy ricas en carbono, como normalmente se aprecia en la fase martensítica, indicando el desdoblamiento de esta fase; liberando carbono y dando lugar a la precipitación de carburos y/o carbonitruros.

9.4.1 Ajustes mecanismo de corrosión propuesto en ambiente de combustión con H₂S. Teniendo en cuenta las limitantes encontradas en la caracterización de la muestra obtenida de un horno de la refinería de Barrancabermeja, se pudieron establecer pocos aportes al mecanismo planteado en el ambiente simulado de CGR. Se confirmó la precipitación de sulfatos y sulfuros en las capas de óxido, demostrando su favorable adsorción superficial y su alta penetración en la adyacencia a la superficie metálica.

10. ESTUDIO DEL EFECTO DEL RECUBRIMIENTO Y_2O_3 SOBRE LA OXIDACIÓN DEL ACERO P91

10.1 ANTECEDENTES

Teniendo en cuenta la poca protección brindada por la capa de óxido que se forma en un ambiente de combustión sobre el acero P91, se intentó encontrar una mejor respuesta a partir del depósito de un recubrimiento. Una de las familias de recubrimientos más empleadas para esta finalidad es la de los elementos reactivos a la oxidación (REO), por sus siglas en Inglés. Entre los elementos de esta familia se encuentran el Y, La, Ce, Hf, etc.

Las observaciones experimentales indican que la adición de pequeñas cantidades de elementos reactivos, o de sus óxidos en forma de partículas dispersas, reduce efectivamente la velocidad de oxidación a alta temperatura y mejora en gran medida la adhesión de la capa^{308 309 310}.

Por otro lado, el mecanismo de protección planteado para estos recubrimientos propone una migración de los REO a través de los límites de grano de óxido, segregándose alrededor de los mismos y bloqueando las rutas de difusión de los cationes metálicos de la aleación. De esta forma, la migración de cationes hacia la interfase gaseosa se ve inhibida, previniendo la inyección de vacancias en la interfase metálica y la nucleación de estos espacios vacíos³¹¹.

³⁰⁸ TAYLOR M. R., CALVERT J. M., LEES D. G., and MEADOWCROFT D. B., Op. Cit.

³⁰⁹ HOU P. Y., "Beyond the sulfur effect," *Oxid. Met.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 337–351, 1999

³¹⁰ HOU P. Y., "Sulfur segregation to growing Al_2O_3 /alloy interfaces," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, pp. 577–578, 2000

³¹¹ PINT B. A., "Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect," *Oxid. Met.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 1–37, 1996

Las técnicas más populares utilizadas para la aplicación de recubrimientos REO incluyen: sol-gel, deposición química de vapor y deposición física de vapor. Generalmente las películas de REO son delgadas, menores a una micra y pueden formar cromitas de perovskita cuando reaccionan con el Cr o Fe de la capa adyacente³¹².

Un estudio realizado sobre un acero Fe-30Cr con un recubrimiento base a óxido de itrio, de un espesor de 100 nm, mostró una mejora en la morfología de la capa de óxido formada. Las pruebas de oxidación se efectuaron para un tiempo de 24 h a 800 °C, obteniendo una capa de óxido sin desprendimientos y sin la presencia de poros o de sitios vacantes en la interfase óxido/metal³¹³.

10.2 METODOLOGÍA DE EVALUACIÓN DEL RECUBRIMIENTO DE Y_2O_3

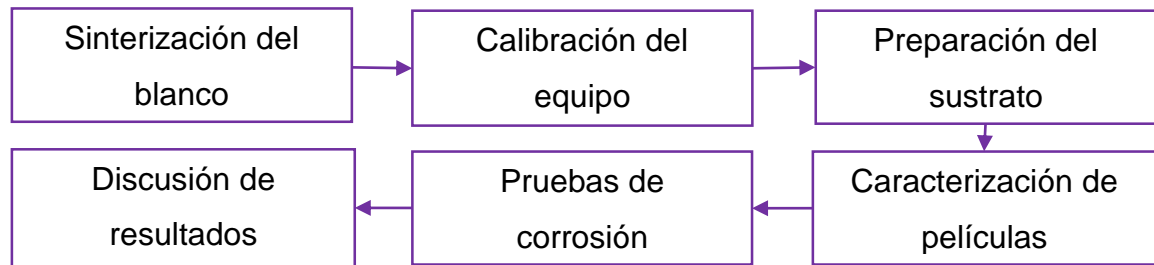
La técnica seleccionada para depositar la película de óxido de itrio sobre el sustrato acero P91 fue PLD, por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*, la cual pertenece a los mecanismos de deposición física de vapor.

La técnica de PLD aprovecha los beneficios del alto vacío para dar lugar al depósito de películas poco porosas, homogéneas y compactas. Regularmente, en estos procesos el sustrato recibe una estimulación térmica para obtener fases cristalinas. La metodología completa se muestra en la Figura 161.

³¹² SHAIGAN N., QU W., IVEY D. G., and CHEN W., "A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless-steel interconnects," J. Power Sources, vol. 195, no. 6, pp. 1529–1542, 2010

³¹³ CABOURO G., CABOCHE G., CHEVALIER S., and PICCARDO P., "Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property," J. Power Sources, vol. 156, no. 1, pp. 39–44, 2006

Figura 161. Metodología empleada para la evaluación de un recubrimiento de Y_2O_3 sobre la oxidación del acero P91



10.2.1 Sinterización del blanco (Y_2O_3). Para obtener la pastilla de Y_2O_3 se emplearon 0,91 gramos de itrio, el cual al estar sometido a las condiciones ambientales ya se encontraba oxidado. Se le agregaron dos gotas de acetato de polivinilo para aglutinar el polvo durante 10 min. A continuación, el polvo se dispuso en un dado de 13 mm, para luego ser expuesto a una presión de 7 ton en un equipo de compactación de polvos REFLEX. Este proceso duró 5 minutos, tras los cuales se disminuyó lentamente la carga aplicada a razón de 1 ton/min, evitando así que se quebrara la pastilla obtenida (ver Figura 162).

Figura 162. Pastilla de óxido de itrio obtenida para estudio de recubrimiento del acero P91



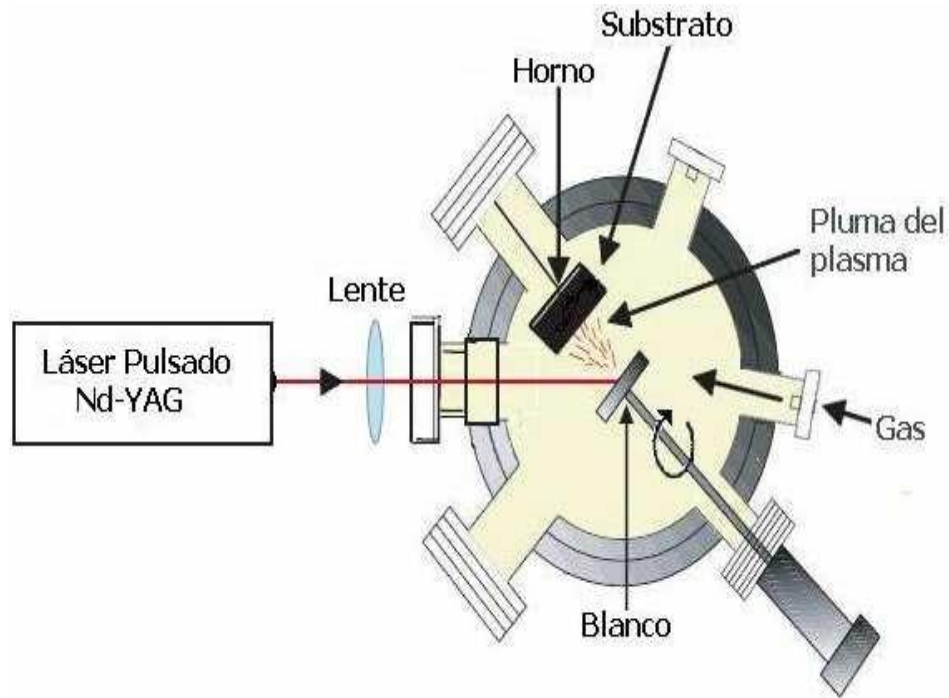
En el siguiente paso, la pastilla se sometió a un tratamiento térmico, de la siguiente manera: primero una rampa de 1 °C/min hasta los 300 °C, manteniendo 1 h esta temperatura, segundo una rampa de 5 °C/min hasta los 1200 °C, permaneciendo

así durante 12 h, y finalmente un enfriamiento a la misma razón de 5 °C/min. Las dimensiones resultantes de la pastilla fueron: un diámetro de 13 mm y un espesor de 3 mm. La apariencia fue blanca, diferente al color gris que se muestra en la Figura 162, antes del tratamiento térmico.

10.2.2 Calibración del equipo de PLD. La variable por controlar durante la calibración del equipo fue la velocidad de crecimiento de la película de óxido de itrio. Otras variables consideradas fueron: la frecuencia, potencia y punto focal del lente que permitía la abrasión del blanco por parte del láser. Adicionalmente, se calibró el recorrido de los motores en las dos dimensiones de barrido de la pastilla. Los valores óptimos encontrados fueron: un área de barrido 8 mm x 8 mm, una frecuencia de 7,5 Hz y una potencia de 80 mW, para una longitud de onda de 266 nm del láser. La distancia entre sustrato y blanco dentro del equipo se tomó como la más cercana posible, alrededor de 6 cm, para una disposición perpendicular entre la pastilla y el acero P91.

En cuanto a la temperatura de calentamiento del sustrato, se tomó como punto de partida 100 °C, esperando obtener el crecimiento de una película de óxido de itrio de estructura cristalina. Finalmente, el vacío en el cual se hicieron los depósitos fluctuó entre 10^{-10} y 10^{-11} atm. En el esquema de la Figura 163 se muestra la cámara de crecimiento por PLD.

Figura 163. Diagrama de funcionamiento de equipo de PLD



Fuente: RAMIREZ D., VERA L., and RIASCOS H., "Películas delgadas de $Zn_{1-x}Mn_xO$," Sci. Technical, no. 41, pp. 273–278, 2009

10.2.3 Preparación del sustrato. Antes de introducir el acero P91 al equipo de PLD, se preparó la superficie de la misma forma que se hizo en los estudios con ambientes simulados, aunque lo ideal para este tipo de depósitos es llevar la superficie del sustrato hasta pulido tipo espejo.

10.2.4 Caracterización de películas de Y_2O_3 . La caracterización de las películas depositadas de Y_2O_3 consistió en determinar los grosores obtenidos para los distintos tiempos de crecimientos empleados. Además, se caracterizó mediante XPS *in situ* y XRD la capa de óxido de itrio.

Los tiempos de crecimientos utilizados fueron 4, 6, 8, 10 y 12 h, para luego determinar los espesores de los mismos a través de la técnica de AFM. Esta técnica permite conocer el grosor de la capa a partir de la creación de un "salto" en la película depositada. Dicho salto, que no es más que una zona donde no se permitió

el crecimiento del óxido de itrio, se obtuvo al ubicar una porción de una oblea de silicio sobre la superficie del sustrato (ver en Figura 164).

Figura 164. Porta sustrato con depósito de Y_2O_3 sobre el acero P91 y una porción de oblea de silicio, ambos sostenidos por un alambre soldado de Cr-Ni



Finalmente, se realizó el estudio de oxidación sobre los recubrimientos empleando la misma metodología mostrada en el capítulo 3, pero solo a 650 °C y hasta 100 h de exposición. Los recubrimientos seleccionados fueron: el de mayor tiempo de crecimiento 12 h, el de menor tiempo 4 h y el valor intermedio 8 h.

10.3 RESULTADOS DEL ESTUDIO DE UN RECUBRIMIENTO DE Y_2O_3 SOBRE LA OXIDACIÓN DEL ACERO P91 A 650 °C

10.3.1 Velocidad de crecimiento de las películas de óxido de itrio. Como se observa en la Figura 165, el crecimiento del recubrimiento de Y_2O_3 sobre el acero P91 fue directamente proporcional al tiempo de abrasión del blanco. El promedio aritmético de los datos obtenidos dio como resultado una velocidad de crecimiento

de 56,6 nm/h. En la Figura 166 se muestran los colores reflejados por los recubrimientos de 4, 8 y 12 h.

Figura 165. Crecimiento del recubrimiento de óxido de itrio sobre el acero P91

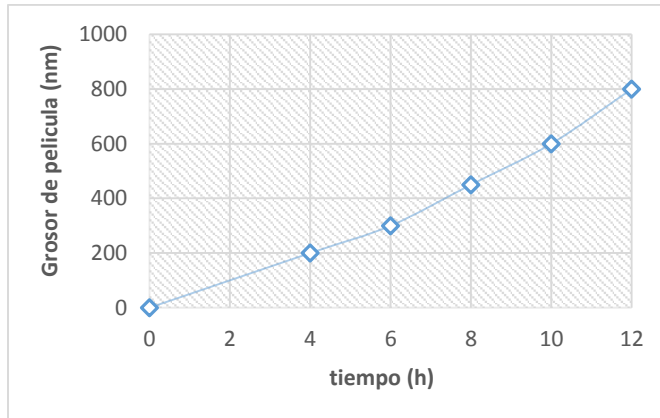
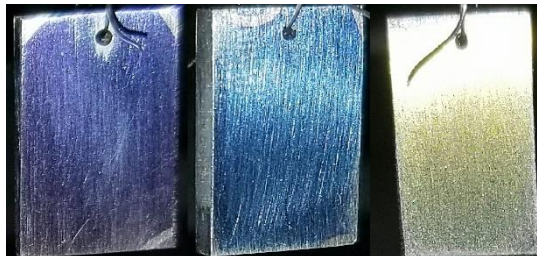


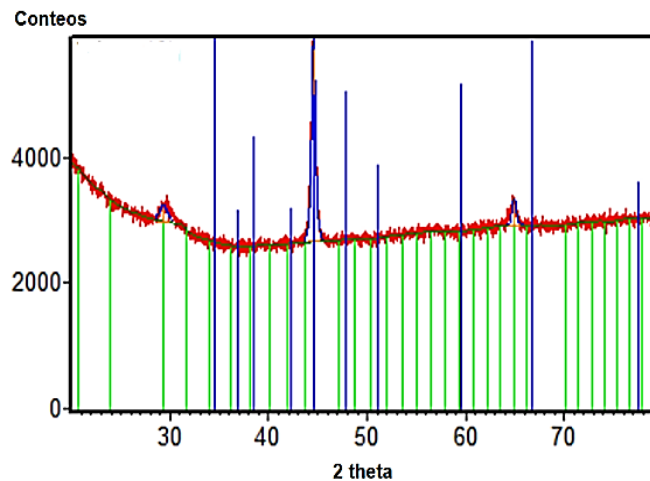
Figura 166. Colores reflejados por los distintos recubrimientos: donde, el morado es el de 4 h, el azul el de 8 h y el amarillo corresponde al de 12 h de crecimiento



10.3.2 Resultados de XRD para la determinación de la cristalinidad de la película de Y_2O_3 . La determinación de las fases cristalinas presentes en el depósito de 12 h dio lugar a un óxido de hierro y al óxido de itrio sobre el sustrato metálico. Lo anterior, relacionado con el hecho de que el acero cuenta siempre con una capa nanométrica de óxido, que en este caso por ser un acero ferrítico correspondió a la magnetita, tal y como se demostró en el capítulo 2. Respecto a las condiciones de la medición, esta fue de tipo rasante, para un ángulo de $0,1^\circ$ Theta.

Los resultados obtenidos fueron analizados en el software XHP, donde, gracias al uso de la base datos del ICDD fue posible determinar los distintos picos resultantes de la medición. Las fichas ajustadas a las fases encontradas fueron: 01-074-1828 y 00-028-0491, correspondientes a una red cubica del Y_2O_3 y una monoclinica del Fe_3O_4 , respectivamente (Ver Figura 167).

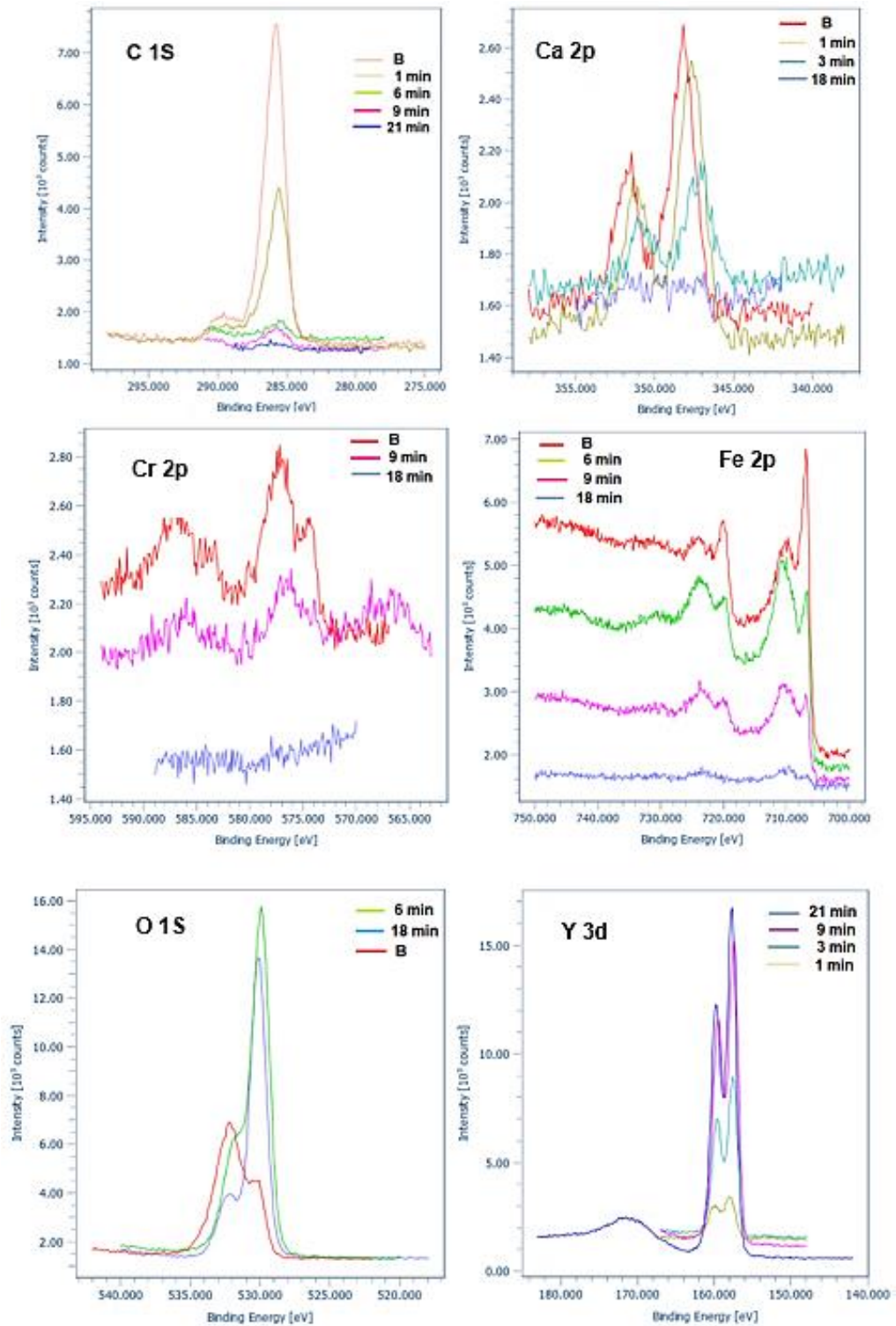
Figura 167. Espectro de XRD para el depósito de Y_2O_3 correspondiente a 12 h. Las líneas verdes responden al óxido de itrio y las azules a la magnetita



10.3.3 Estudio de la composición elemental respecto a su crecimiento por medio de XPS. Para realizar este estudio la superficie del sustrato se preparó con papel de carburo de silicio hasta alcanzar el tamaño de grano 600. A continuación, se le pasaban paños de acetona al sustrato para retirar impurezas e inmediatamente eran introducidas al sistema conjunto de PLD-XPS. Los elementos identificados en el sustrato sin depósito fueron O, C, Fe, Cr y Ca, de los cuales el Ca y C entraron como contaminantes del proceso de preparación de la muestra. Finalmente, las mediciones se realizaron para los tiempos 0, 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18 y 21 min.

En la Figura 168 se observa como fue desapareciendo cada elemento del sustrato, excepto el oxígeno, el cual se mantuvo junto con el itrio después de 21 min. El comportamiento completo obtenido se describe a continuación.

Figura 168. Crecimiento de película de óxido de itrio sobre el acero P91 durante sus primeros 21 min, donde la B representa la medición del acero sin depósito



El C de contaminación se observa hasta el minuto 21, sin embargo, después de 9 min desaparece su contribución de mayor energía. Por su parte, el Ca desaparece a los 18 min, el cual se relaciona con la especie CaCO_3 , dada la aparición de su contribución en las regiones C 1s y O 1s.

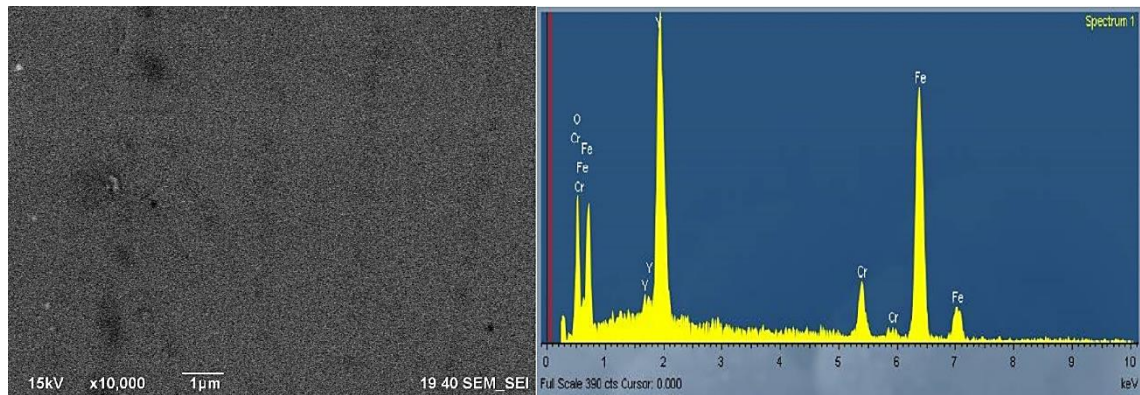
El Cr desaparece de las mediciones después de 18 min (al igual que el Ca), lo cual, también se ve representado en la región O 1s como una disminución en la intensidad de su pico de mayor energía. La región del Cr, que inicialmente se demostró metálico y formando Cr_2O_3 , desapareció de las mediciones en un tiempo menor a la señal del Fe, como ya se había señalado también en el capítulo 2.

Al analizar el comportamiento de la región Fe 2p se identificó inicialmente Fe metálico y magnetita. Tras 18 min la señal de la magnetita siguió apareciendo, pero ya con una intensidad muy pequeña. Entre tanto, estos resultados no indicaron una preferencia del depósito por la región de Fe o Cr, más bien, se encontró que el crecimiento era indiferente a la relación Fe/Cr, pero, debido a que el Cr está en menor proporción, su contribución a la capa de óxido desapareció primero.

A partir del estudio de a la región O 1s, tras 6 min depósito, se observa su intensidad máxima, relacionándose con la presencia simultánea de cromita, magnetita, óxido de itrio y carbonato de calcio.

En lo que corresponde a la región de Y 3d, se aprecia que la definición e intensidad de sus picos característicos mejora con el tiempo. Este incremento en la intensidad está relacionado con el aumento en el grosor de la capa de óxido de itrio, la cual es continua desde el primer minuto (ver Figura 166 y 169).

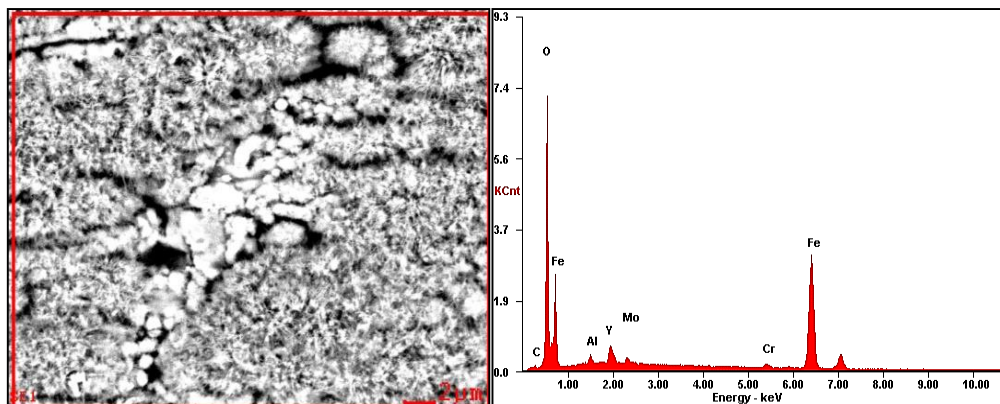
Figura 169. Recubrimiento de óxido de itrio depositado en la superficie del acero P91



10.3.4. Resultados de caracterizaciones después de pruebas de oxidación isotérmica a alta temperatura

Morfología y composición elemental de las capas formadas: Contemplando los distintos grosores de los recubrimientos evaluados, se determinó la rápida formación de una capa de óxidos de hierro (ver Figura 170), por lo que las películas depositadas de óxido de itrio no representaron una buena barrera para detener la rápida difusión de los cationes de Fe.

Figura 170. SEM-EDS de superficie de capa de óxido después de 1 h de oxidación a 650 °C, recubrimiento de 12 h



Por otra parte, el crecimiento de las capas de óxidos no se estabilizó en el curso de las primeras 100 h de corrosión, obteniéndose una estructura dúplex, al igual que en los estudios de oxidación (capítulo 3). Estos resultados se pueden apreciar en las Figuras 171 y 172.

Figura 171. Morfología de la sección transversal de las capas de óxidos formada sobre el recubrimientos de 12 h después de 100 h a 650 °C

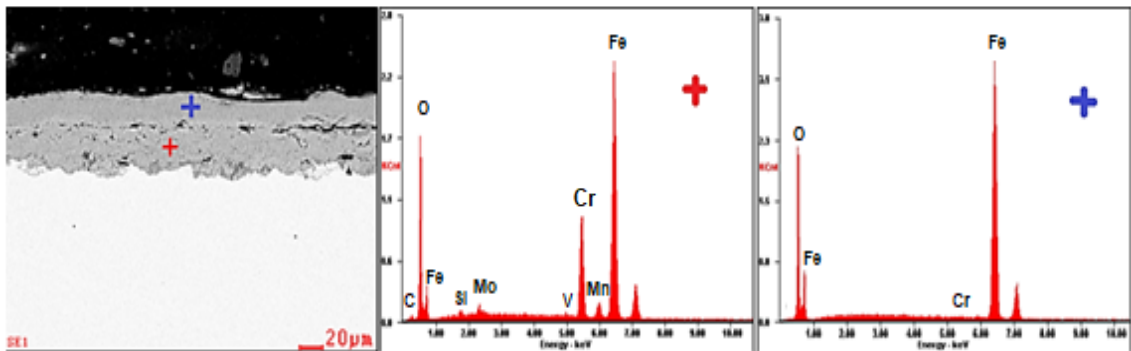
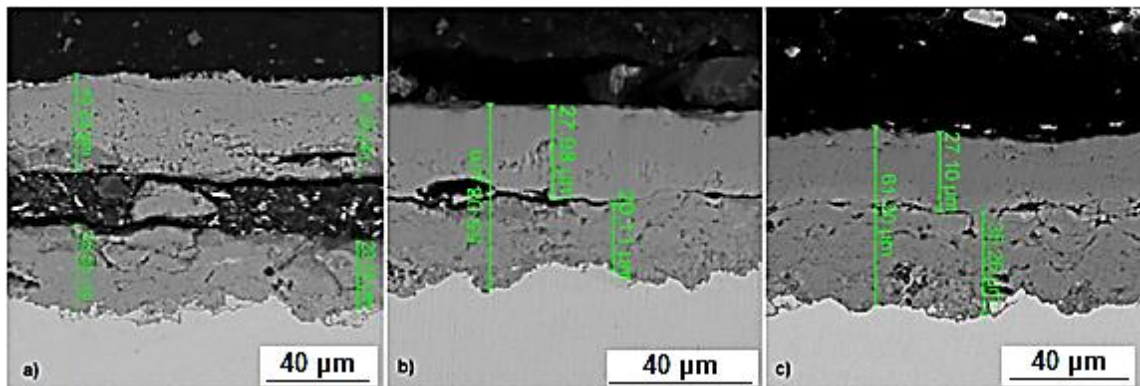
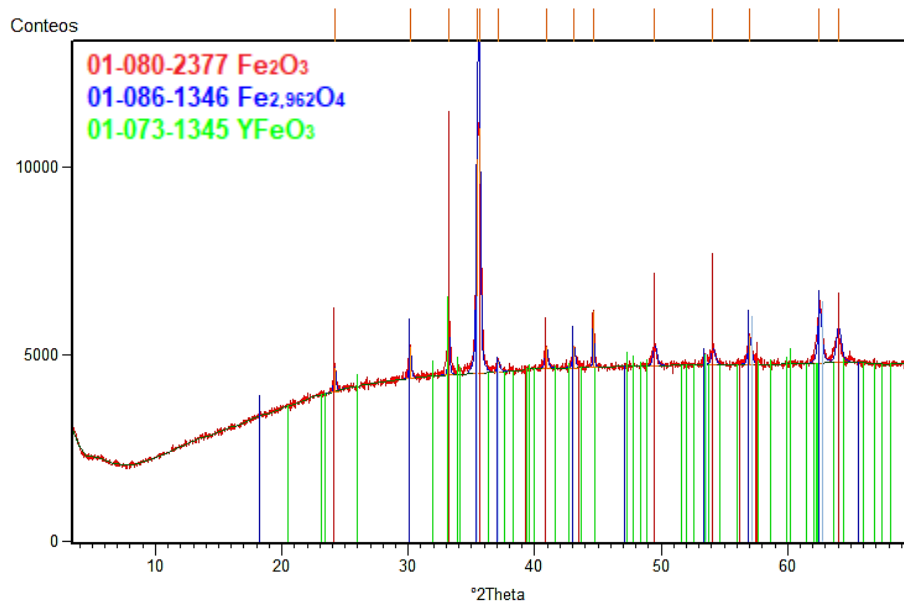


Figura 172. SEM-EDS de la capa de óxido formada en recubrimiento de a) 4 h b) 8 h y c) 12 h después de 100 h a 650 °C



10.3.4 Resultados de XRD sobre las capas de óxidos formadas. Tal y como se puede apreciar en la Figura 173, a partir del análisis rasante de XRD se identificaron las fases cristalinas hematita, magnetita y la perovskita $YFeO_3$. Por lo tanto, se infiere que el óxido de itrio tiende a descomponerse dando lugar a este último compuesto y causando una leve reducción de la velocidad de corrosión del acero P91.

Figura 173. XRD después de 100 h de oxidación del recubrimiento de 12 h a 650 °C



Por su parte, los análisis superficiales de XPS no lograron reproducir la regiones típicas del Y 3d, incluso, después de hacer la medición de la película de mayor grosor (12 h) y menor tiempo de exposición (1 h). En consecuencia, se concluye que la velocidad de corrosión del acero P91 no se vio reducida apreciablemente con el tipo de recubrimiento evaluado.

10.3.5 Cinética de oxidación del acero P91 con recubrimiento de óxido de itrio.

Para conocer con certeza la existencia de un comportamiento protector por parte del recubrimiento de óxido de itrio, se interpretaron los resultados de la ganancia de masa y grosor de la capa de óxido a 650 °C.

Como se puede apreciar en las Figuras 175 y 176, los distintos grosores del recubrimiento evaluado contribuyeron con la reducción de la velocidad de degradación del acero P91. Inclusive en la Figura 174 se muestra como la textura de las capas en su superficie mejora con el grosor de los recubrimientos.

Figura 174. Textura superficial de las capas de óxidos formadas sobre los distintos recubrimientos tras 100 h de oxidación a 650 °C



La ley de crecimiento seguida por las capas de óxidos depositadas sobre los recubrimientos, al igual que en los ambientes simulados sin H₂S, fue de tendencia parabólica. En otras palabras, el mecanismo de oxidación del acero P91 no varió significativamente, pero si se redujo su velocidad de degradación. Las constantes cinéticas obtenidas fueron: $7,4 \times 10^{-1} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$, $6,9 \times 10^{-1} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$, $8,3 \times 10^{-1} \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$ y $1,2 \times 10^0 \text{ mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$, para 4 h, 8 h, 12 h y oxidación a 650 °C, respectivamente.

Figura 175. Comparación entre la ganancia de masa obtenida para las muestras con y sin recubrimientos a 650 °C

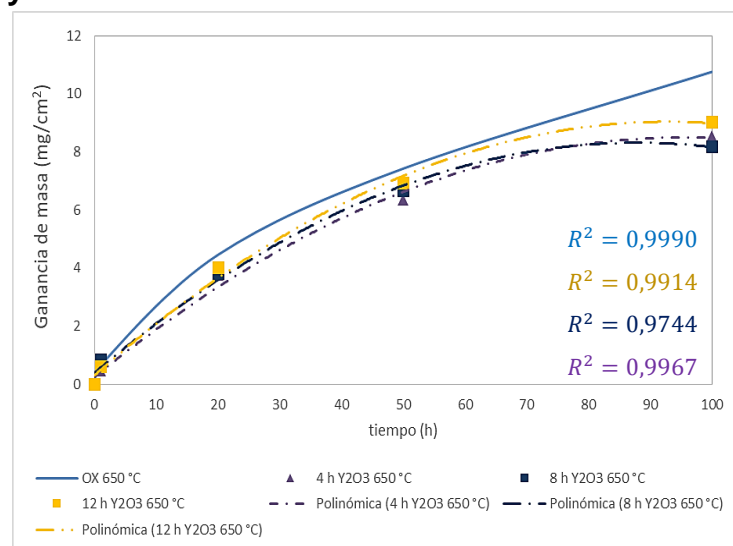
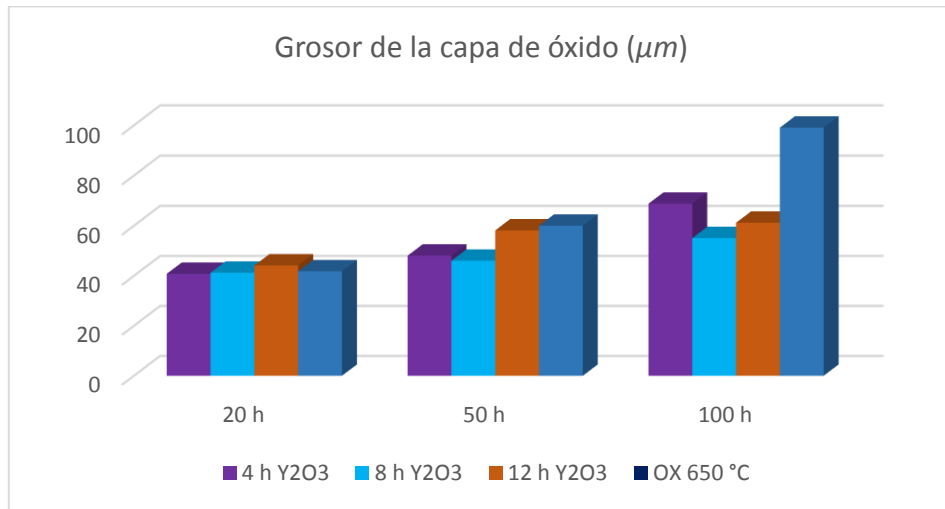


Figura 176. Comparación del grosor de las capas de óxidos con y sin recubrimientos



Respecto al comportamiento de los distintos recubrimientos evaluados, no se encontró una tendencia particular. Sin embargo, todos estos resultados implican que el transporte de masa no estuvo controlado por el recubrimiento depositado en la superficie del acero. A pesar de ello, lo que si se logró fue reducir levemente la velocidad de crecimiento de las capas de óxido. Lo anterior, a causa de la formación de perovskita, la cual intercepta una parte significativa de los cationes metálicos que migran hacia la superficie óxido/gas.

Finalmente, se concluye que los recubrimientos base a los REO, como el óxido de itrio, tienen el potencial para reducir la velocidad de degradación de un acero ferrítico, sin embargo no logran evitar la corrosión severa del acero P91 bajo las condiciones de estudio. Esta afirmación se fundamenta por la cercanía entre los datos de la ganancia de masa obtenidos para las muestras con y sin óxido de itrio. Por lo tanto, otros tipos de recubrimientos deben ser evaluados para evitar la rápida difusión del Fe hacia la formación de una frágil capa externa.

11. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES GENERALES

A partir de la metodología implementada en este trabajo de investigación, fue posible determinar el mecanismo de corrosión de un acero utilizado en un ambiente de combustión típico de la industria petroquímica colombiana.

Adicionalmente, el estudio desarrollado en un ambiente real de combustión y el análisis de una muestra extraída de un horno de la refinería de petróleo, fueron de gran utilidad para corroborar la hipótesis planteada, en pro del desarrollo del objetivo general desarrollado en esta investigación.

Los resultados obtenidos también permitieron conocer un veredicto más completo del comportamiento del acero ASTM A335 P91 en los procesos desarrollados a altas temperaturas, señalando su pobre carácter protector y concluyendo sobre la necesidad de desarrollar un buen recubrimiento que permita reducir su velocidad de deterioro.

Los distintos mecanismos corrosivos planteados comprendieron el estudio de los siguientes fenómenos: oxidación, nitruración, carburización y sulfuración. Así como, los efectos simultáneos de nitruración-carburización y carburización sulfuración.

El estudio de la oxidación del acero P91 sirvió como punto de partida y de blanco para la comprensión de los demás efectos corrosivos, cuya conclusión principal fue la formación de capas de óxidos de crecimiento parabólico y de estructura dúplex sobre el acero P91; para lo cual, se da el ingreso de iones de oxígeno en el interior de la aleación, al tiempo que se genera la rápida migración de los cationes metálicos hacia el ambiente oxidante.

En cuanto al transporte másico, se propuso la múltiple aparición de rutas de rápido acceso entre las capas, cuya construcción estuvo relacionada con el efecto del vapor de agua, generando así, una capa interna de espinelas que representa la longitud consumida de la aleación y una capa externa de fácil desprendimiento, compuesta principalmente por óxidos de hierro.

Seguido del estudio de la oxidación del acero P91, se evaluó el efecto de la nitruración sobre las capas de óxidos. Su mecanismo de acción inicia con la aparición y descomposición de la molécula de NO, la cual es favorecida por: procesos de adsorción superficiales, por los múltiples espacios vacantes dejados por los metales y por las rutas creadas entre las capas de óxido. Considerando adicionalmente, que los potenciales de oxidación se reducen en la interfase metálica, mientras que los de nitruración se incrementan, causando la precipitación de nitruros localizados por toda la capa de óxido y probablemente en los límites de granos de ferrita del acero P91.

La carburización del acero P91 respondió a un mecanismo similar al de nitruración, solo que a diferencia de NO la especie de interés es el CO, cuya aparición fue muy bien promovida a bajas temperaturas, favoreciendo la reacción de descomposición de Boudouard, para la liberación de los átomos de carbono. Por su parte, el transporte de masa difusivo del carbono entre las capas de óxidos no se determinó factible, confirmando su acción corrosiva por la adsorción del CO₂ superficial y su fácil ingreso entre las rutas disponibles de la capa de óxido hasta alcanzar el metal base.

Además, se encontró un efecto disminuido del CO₂ a altas temperaturas, explicado por una reducción de la constante cinética de su reacción con los cationes del metal base. Finalmente, se dio la precipitación de carburos entre las capas, así como también se encontró que los bajos potenciales de oxidación en la interfase metálica promueven la carburización interna.

Al considerar los efectos simultáneos de nitruración y carburización, es decir la evaluación de un ambiente de combustión de gas natural, fue posible determinar la participación de ambos efectos, cada uno actuando de acuerdo a su propio mecanismo de corrosión, dando lugar a carburos y nitruros entre las capas, en su superficie y probablemente en el interior de la aleación.

La sulfuración del acero P91 afectó ampliamente los mecanismos de corrosión discutidos hasta este punto. Al incluir la especie H_2S en un ambiente de combustión con exceso de aire, tiene lugar la formación de las especies SO_3 y SO_2 . El primero con una mayor participación por debajo de los $600\text{ }^\circ\text{C}$ y el segundo a temperaturas superiores. La capa de óxido formada en estas condiciones fue dúplex, de carácter frágil, con desprendimientos, de crecimiento acelerado y dominada por una ley de crecimiento logarítmica.

El mecanismo de sulfuración propuesto tuvo diferentes protagonistas, de acuerdo con las diferentes temperaturas evaluadas. A bajas temperaturas el vapor de agua y la especie SO_3 promovieron altas velocidades de degradación del acero P91, aunque, con el paso del tiempo la sulfuración le impuso un límite al crecimiento de la capa de óxido, obstaculizando las rutas de fácil acceso de las demás especies oxidantes. Mientras que, a altas temperaturas la molécula de SO_2 fue quien generó dicha barrera, pero más severa, reduciendo la velocidad de degradación de la aleación.

Al final, la adsorción de las especies azufradas tanto en la superficie como entre las capas terminó siendo el efecto dominante, donde las reacciones de descomposición de los sulfatos no solo generaron sulfuros, sino que también promovieron el crecimiento controlado de óxidos.

Finalmente, el efecto simultáneo de la carburización-sulfuración fue de una mayor complejidad, recordando que este ambiente representa una atmósfera de combustión con H_2S , en la cual la nitruración típicamente es suprimida.

Para el *set* de bajas temperaturas se encontró un importante efecto competitivo entre la sulfuración y carburización, pero también fue factible un comportamiento sinérgico; lo que en términos de transporte de masa se tradujo en una lucha por las rutas de rápido acceso a través de la capa de óxido, de crecimiento logarítmico, hasta alcanzar el metal base o zonas favorables para los potenciales corrosivos respectivos.

Por otra parte, en el *set* de altas temperaturas la especie CO_2 sostuvo su contribución a la ganancia de masa, a pesar de su acción reducida demostrada en los otros ambientes. En ese sentido, la carburización puede verse beneficiada de los bloqueos de las rutas de transporte másico que genera la especie SO_2 . Teniendo en cuenta, que al reducirse la presiones parciales de oxígeno en la adyacencia de la aleación, la actividad de carbono puede superar el umbral necesario para iniciar los procesos difusivos que conlleven a la precipitación Intermetálica de carburos.

En definitiva, en un ambiente de combustión de refinería es factible la participación conjunta de la oxidación, carburización y sulfuración sobre el acero P91. Este último efecto como el fenómeno corrosivo dominante, dando lugar a la formación de capas de óxidos no protectoras, de rápido crecimiento, con una corrosión interna favorecida y en términos cualitativos severa.

Como complemento a los mecanismos propuestos se evaluó un recubrimiento potencial de la familia de los elementos altamente reactivos a la oxidación. Esto, debido al pobre comportamiento de la capa de óxido formada sobre el acero P91 en los ambientes simulados. En consecuencia, a través de la técnica de PLD, se depositaron películas de óxido de itrio de diferentes grosores sobre el acero P91.

Los distintos recubrimientos obtenidos fueron probados en el ambiente simulado de oxidación, no obstante, si bien se logró reducir la velocidad de degradación del acero P91, su corrosión siguió de carácter severo. Por lo tanto, otros recubrimientos deben ser probados para poder sugerir el uso de este acero en las condiciones actuales del proceso de combustión de la refinería colombiana.

Como recomendaciones o limitantes del presente estudio, se señala la necesidad de una mejor inspección de los precipitados que tienen lugar en los fenómenos de nitruración, carburización y sulfuración (zona de corrosión interna). Así como también, se sugieren los estudios con mayores tiempos de experimentación y una evaluación *in situ* en los hornos de la refinería colombiana. Además, se recomienda modelar los fenómenos de transferencia de masa que tienen lugar en estos procesos de corrosión.

12. NOVEDAD CIENTÍFICA

12.1 GENERACIÓN DE NUEVO CONOCIMIENTO

El desarrollo del objetivo general planteado en este trabajo de investigación permitió el diseño de una metodología para la determinación del mecanismo de corrosión en ambientes corrosivos propios de la industria petroquímica. Las novedades o aportes al conocimiento inducidos fueron los siguientes:

- Obtención del mecanismo de oxidación en un ambiente simulado de la refinería colombiana.
- Determinación del mecanismo de nitruración en un ambiente simulado de la refinería colombiana.
- Identificación del mecanismo de carburización en un ambiente simulado de la refinería colombiana.
- Dilucidación del mecanismo de sulfuración en un ambiente simulado de la refinería colombiana.
- Construcción del mecanismo de corrosión en un ambiente simulado de combustión de gas natural de la refinería colombiana.
- Determinación del mecanismo de corrosión en un ambiente simulado de combustión de gas de refinería en hornos de la industria petroquímica colombiana.
- Estimación de la corrosión cíclica del acero P91 en una caldera con gas natural como fuente de energía.
- Evaluación de un recubrimiento para la reducción de la velocidad de degradación del acero P91 en un ambiente de simulado de oxidación de la refinería colombiana.

12.2 FORTALECIMIENTO DE LA CAPACIDAD CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA

El desarrollo de esta investigación permitió incrementar las relaciones entre universidades, redes de conocimiento, empresas y estados, como se muestra a continuación:

- Universidad Industrial de Santander.
- Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), donde se llevó a cabo una pasantía de investigación, específicamente en el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) en Ensenada B.C., bajo la supervisión del profesor Enrique C. Sámano Tirado, profesor titular del departamento fisicoquímica de nanomateriales.
- Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), Canadá, donde se realizó una segunda pasantía de investigación, en el *Institut de Recherche Sur L'hydrogène* (IRH), bajo la supervisión del profesor Adam Duong, del *département de chimie, biochimie et physique*.
- Red Colombiana de Conocimiento en Eficiencia Energética, RECIEE.
- Alianza del pacífico como financiador de la pasantía en la UNAM.
- *Emerging Leaders in the Americas Program* (ELAP), como el programa de becas ofrecido por el gobierno de Canadá para la segunda estancia de investigación.
- COLCIENCIAS como ente financiador con la beca de sostenimiento para doctorados nacionales de la convocatoria 647.
- COLCIENCIAS como ente financiador del proyecto “Diseño de una metodología para la gestión eco-eficiente de procesos de combustión, caso de estudio: la industria de refinación del petróleo”.

La interdisciplinariedad de la tesis dio lugar a la formación de un máster e ingeniería química, 13 ingenieros químicos y 3 ingenieros metalúrgicos.

12.3 APROPIACIÓN SOCIAL DEL CONOCIMIENTO

Por otra parte, esta investigación dio lugar a la publicación de 6 artículos: 2 en revistas indexadas por Colciencias (según revistas homologadas del año 2018) en categoría B, y 4 en categoría A2 (según revistas homologadas del año 2017), así como la participación en 8 eventos científicos internacionales.

Artículos publicados:

- Methodology for Evaluation of Corrosion Damage During Combustion Process in Refinery and Petrochemical Industry. Case Study: AISI 304 and ASTM A335 P5 Steels. Aníbal Alviz, Viatcheslav Kafarov, Lourdes Meriño. *Chemical Engineering Transactions*, vol 61, 2017, ISBN 978-88-95608-51-8, ISSN 2283-9216. Revista indexada en categoría A2, 2017.
- Study of the continuous corrosion in an oxidation environment derived from the theoretical combustion products in a refinery. Case study: Ferritic steel ASTM A335 P91. Anibal Alviz, Viatcheslav Kafarov, Dario Yesid Peña-Ballesteros. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, vol 935, 012057, 2017, ISSN 17426588, 17426596. Revista Indexada en categoría B, 2018.
- Effects of oxidation-nitridation in the presence of water vapor on ASTM A335 P92 steel using SEMEDS and XPS characterization techniques. Juan C. Orozco, Viatcheslav Kafarov, Darío Yesid Peña-Ballesteros, Aníbal Alviz. *IOP Conf. Series: Journal of Physics*, vol 935, 012056, 2017, ISSN 17426588, 17426596. Revista indexada en categoría B, 2018.
- Evaluation of corrosion damage obtained during the combustion process in a boiler. Case study: ferritic steel ASTM A335 P91. Aníbal Alviz, Viatcheslav Kafarov, Darío Y. Peña Ballesteros. *Chemical Engineering Transactions*, vol 70,

2018, ISBN 978-88-95608-51-8, ISSN 2283-9216. Revista indexada en categoría A2, 2017.

- Study of Continuous Corrosion on ASTM A335 P91 Steel in an Environment of CO₂-O₂-N₂-H₂O Derived from the Theoretical Combustion Products of a Mixture of Refining Gases at High Temperatures. Aníbal Alviz, Viatcheslav Kafarov, Darío Y. Peña Ballesteros, Javier Sanabria. *Chemical Engineering Transactions*, vol 70, 2018, ISBN 978-88-95608-51-8, ISSN 2283-9216. Revista indexada en categoría A2, 2017.
- Evaluation of Cyclic Corrosion on ASTM A335 P92 Steel Exposed to a Combustion Atmosphere in a Horizontal Boiler. Juan C. Orozco, Aníbal Alviz, Viatcheslav Kafarov, Darío Y. Peña Ballesteros, Camilo Osses, María Pinto. *Chemical Engineering Transactions*, vol 67, 2018, ISBN 978-88-95608-64-8; ISSN 2283-9216. Revista indexada en categoría A2, 2017.

Presentación en eventos académicos internacionales:

- V CIUREE 2016, Congreso Internacional de Eficiencia y Gestión Energética, Cartagena, Colombia del 3 al 5 de febrero. Se presentó el trabajo “Evaluación del daño por corrosión de los aceros AISI 304 Y ASTM P5 en atmósferas generadas durante el proceso de combustión en industrias petroquímicas”.
- IMCCRE 2016, International Mexican Congress on Chemical Reaction Engineering, Queretaro, México, del 5 al 9 de junio. Se realizó la siguiente ponencia “Evaluation of corrosion damage of the steels AISI 304 and ASTM P5 in atmospheres generated during the combustion process in petrochemical industries”.

- 4TH IMRMPT 2017, International Meeting for Researchers in Materials and Plasma technology, Santamarta, Colombia del 23 al 26 de mayo. Se realizaron las siguientes ponencias “Study of oxidation in a typical corrosion atmosphere from a refinery furnace at high temperatures. Case study, ferritic steel ASTM A335 P91” y “Study of nitridation in a typical corrosion atmosphere from a refinery furnace at high temperatures. Case study, ferritic steel ASTM A335 P91”.
- 10th WCEE 2017, Barcelona, España, del 1 al 5 de octubre de 2017. Se presentó el trabajo “Methodology for evaluation of corrosion damage obtained during the combustion process in a boiler. Case study: Ferritic steel ASTM A335 P91”.
- COIES 2017, Conferencia internacional de energías sostenibles & Workshop materiales para nuevas tecnologías de energía, Bucaramanga, Colombia del 17 al 20 de octubre. Se presentó el trabajo “Estudio del efecto corrosivo de una atmósfera de combustión derivada de una mezcla de gases de refinería a altas temperaturas. Caso de estudio: acero ferrítico ASTM A335 P91”, al igual que el workshop “Eficiencia e Integridad de Equipos en la Industria de la Refinación del Petróleo”.
- IXCIM 2017, Congreso Internacional de Materiales, Barranquilla, Colombia del 14 al 16 de noviembre. Se presentó el trabajo “Nitrides an oxides on ASTM A335 P91 steel in a corrosion environment derived from a mixture of flue gases from Barrancabermeja’s refinery”.
- VI CIUREE 2018, Congreso Internacional de Eficiencia y Gestión Energética, Barranquilla, Colombia del 7 al 9 de febrero. Se presentó el trabajo “Estudio de la corrosión continua sobre el acero ASTM A335 P91 en un ambiente de CO₂-O₂-N₂-H₂O derivado de los productos de combustión teóricos de una mezcla de gases de refinería”.

- CISAP-8 2018, International Conference on Safety and Environment in the Process & Power Industry, Milan, Italia del 12 al 14 de septiembre. Se presentó el trabajo “Evaluation of Cyclic Corrosion on ASTM A335 P92 Steel Exposed to a Combustion Atmosphere in a Horizontal Boiler”.

BIBLIOGRAFÍA

ABE F., "Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 1–15, 2008.

AGUILAR C. and GOMEZ L., "Estudio de la corrosión continua del Acero ASTM A335 P91 en un Ambiente simulado de refinería de sulfidación a altas temperaturas," Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2018.

ALVIZ A., KAFAROV V., and MERIÑO L., "Methodology for evaluation of corrosion damage during combustion process in refinery and petrochemical industry. Case study: AISI 304 and ASTM A335 P5 steels," *Chemica Engineering Transactions*, vol. 61, pp. 1315-1320, 2017.

AMPORN RAT P. and WAS G. S., "Oxidation of ferritic–martensitic alloys T91, HCM12A and HT-9 in supercritical water," *J. Nucl. Mater.*, vol. 371, no. 1, pp. 1–17, 2007.

ASTM Internacional, "Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens: ASTM E- 35," 1995.

ASTM Internacional, "Standard Test Methods for Determining Average Grain Size: E112 - 10," 2004.

ASTM Internacional, "Standard Practice for Microetching Metals and Alloys: ASTM E407 - 99," 1999.

ASTM international, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens: G1-03," 2011.

ASTM International, "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature: A335/A335M – 15a," 2003.

BALTRUSAITIS J. et al., "Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 326, pp. 151–161, Jan. 2015.

BEJI Z., SUN M., SMIRI L., HERBST F., MANGENEY C., and AMMAR S., "Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn-Zn ferrite nanocrystals: Structural /microstructural characterization and catalytic application," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 1–40, 2015.

BIESINGER M., "X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Reference Pages," 2009. [Online]. Available: <http://www.xpsfitting.com>. [Accessed: 06-Mar-2019].

BIESINGER M., PAYNE B., GROSVENOR A., LAU L., GERSON A., and SMART R., "Applied Surface Science Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2717–2730, 2011.

BIEZMA M. V. and SAN CRISTÓBAL J. R., "Methodology to study cost of corrosion," *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 4, pp. 344–352, 2005.

BOLIVAR F., "Evaluacion del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de AL, Si y de A1 modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-

FBR sobre aceros Ferríticos- Martensíticos (9-12% Cr),” Memoria para optar al grado de Doctor, Universidad Complutense De Madrid, Madrid, España, 2007.

BRAVO M., HUERTA J., CABRERA D., and HERRERA A., “Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum,” Surf. Interface Anal., vol. 49, no. 4, pp. 253–260, 2016.

CABOURO G., CABOCHE G., CHEVALIER S., and PICCARDO P., “Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC: Reactivity and electrical property,” J. Power Sources, vol. 156, no. 1 SPEC. ISS., pp. 39–44, 2006.

CALA O. M., KAFAROV V., and SAAVEDRA J., “Efecto de la composición del gas de refinera sobre las características del proceso de combustión,” vol. 12, no. 23, pp. 101–111, 2013.

CHANDRA K., KRANZMANN A., SALIWAN R., ODER G., and RIZZO F., “High Temperature Oxidation Behavior of 9–12 % Cr Ferritic/Martensitic Steels in a Simulated Dry Oxyfuel Environment,” Oxid. Met., vol. 83, no. 3–4, pp. 291–316, 2015.

DORADO C., LAVERDE D., and SERNA A., “Modelamiento y Simulación del Fenomeno de Carburación en Aleaciones sometidas a ambientes con hidrocarburos a altas temperaturas,” in II congreso internacional de materiales - VII congreso nacional de corrosion y proteccion, 2003, pp. 1–11.

DUNDER M., SAMARDZIC I., and VUHERER T., “Weldability investigation steel P91 by weld thermal cycle simulation,” Metalurgija, vol. 54, no. 3, pp. 539–542, 2015.

DURAND-CHARRE M., “The basic phase diagrams,” in The Microestructure of Steels and Cast Irons, Springer, Ed. pp. 51–73.

EFFERTZ P., SCHULLER H., and WIUME D., “High Temperature Corrosion,” *Prakt. Metallogr.*, vol. 13, pp. 409–425, 1976.

EHLERS J. et al., “Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments,” *Corros. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 3428–3454, 2006.

ENNIS P. and QUADAKKERS W., “Mechanisms of oxidation and the influence of steam oxidation on service life of steam power plant components,” in *Creep Resistant Steels, IV.*, F. Abe, Ed. Woodhead Publishing Limited, 2008, pp. 519–535.

FABRICIUS A. and JACKSON P., “Premature Grade 91 failures — worldwide plant operational experiences,” *Eng. Fail. Anal.*, pp. 1–9, 2016.

FERNANDEZ M., “Corrosion en la industria petrolera,” *Laboratoriode operaciones unitarias I*, 2011. [Online]. Available: <https://lopei.wordpress.com/corrosion-en-la-industria-petrolera/>. [Accessed: 06-Mar-2019].

FISHER T., “Thermo Scientific XPS Aluminium,” *Thermofisher Scientific*, 2013. [Online]. Available: <https://xpssimplified.com/elements/molybdenum.php>. [Accessed: 06-Mar-2019].

FURNESS J., “Steels -- An Introduction to Heat Treatment,” *Azo Materials*, 2001. [Online]. Available: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=313>. [Accessed: 06-Mar-2019].

GELPI A., “Evaluation of the Modified 9Cr-1Mo Steel Forging by French Laboratories,” in *Steel Forgings*, ASTM STP 903, E. Nisbeltr and A. Melilli, Eds. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1986, pp. 328–345.

GHENO T., MONCEAU D., ZHANG J., and YOUNG D. J., "Carburisation of ferritic Fe-Cr alloys by low carbon activity gases," *Corros. Sci.*, vol. 53, pp. 2767–2777, 2011.

GIL DE FUENTES L., "Corrosión en la industria del petróleo y el uso de tecnologías de recubrimientos como alternativa de protección," 2013, p. 2.

GOTA S., GUIOT E., HENRIOT M., and GAUTIER M., "Atomic-oxygen-assisted MBE growth of α -Fe₂O₃ on α -Al₂O₃(0001): Metastable FeO(111) -like phase at subnanometer thicknesses," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 20, pp. 14387–14395, 1999.

GRABKE H., "Thermodynamics , mechanisms and kinetics of metal dusting," *Mater. Corros. - Werkstoffe und Korrosion*, vol. 49, no. 5, pp. 303–308, 1998.

GREEFF A. P., LOUW C. W., and SWART H. C., "The oxidation of industrial FeCrMo steel," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 10, pp. 1725–1740, 2000.

GUZONAS D. A. and COOK W. G., "Cycle chemistry and its effect on materials in a supercritical water-cooled reactor: A synthesis of current understanding," *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 48–66, 2012.

HAFLAN B. and KOFSTAD P., "The reaction of nickel with SO₂ + O₂/ SO₃ at 500-900 °C," *Corros. Sci.*, vol. 23, no. 12, pp. 1333–1352, 1983.

HOU P. Y., "Beyond the sulfur effect," *Oxid. Met.*, vol. 52, no. 3–4, pp. 337–351, 1999.

HOU P. Y., "Sulfur segregation to growing Al₂O₃/alloy interfaces," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 19, pp. 577–578, 2000.

HU J. L. and KAO C. H., "Efficient energy-saving targets for APEC economies," *Energy Policy*, vol. 35, no. 1, pp. 373–382, Jan. 2007.

HUENERT D. and KRANZMANN A., "Impact of oxyfuel atmospheres H₂O / CO₂ / O₂ and H₂O / CO₂ on the oxidation of ferritic – martensitic and austenitic steels," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 6, pp. 2306–2317, 2011.

HURTADO C. and BRUZZONI P., "Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%Cr-1%Mo steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 527, no. 3, pp. 410–416, 2010.

INOKUTI Y., NISHIDA N., and OHASHI N., "Formation of Fe₃N, Fe₄N and Fe₆N₂ on the Surface of Iron," vol. 6, no. April, 1975.

JÄRDNÄS A., SVENSSON J. E., and JOHANSSON L. G., "Influence of SO₂ on the oxidation of 304L steel in O₂+ 40%H₂O at 600 °C," *Oxid. Met.*, vol. 69, no. 3–4, pp. 249–263, 2008.

JEMIAN P., WEERTMAN J., LONG G., and SPAL R., "Characterization of 9Cr-1MoVNb steel by anomalous small-angle X-ray scattering," *Acta Metall. Mater.*, vol. 39, no. 11, pp. 2477–2487, 1991.

JIANG L. PLANK, N., GUNDLACH A., WALTON A., and CHEUNG R., "Inductively coupled plasma etching of SiC," Rebecca Cheung's home page, Institute for Integrated Micro and Nano Systems. [Online]. Available: <http://www.homepages.ed.ac.uk/rc/SiCetch.html>. [Accessed: 01-Nov-2018].

JOHN R., "Sulfidation and mixed gas corrosion of alloys," in *Shreir's Corrosion*, Houston: Shell Global Solutions, 2010, pp. 240–270.

JONSSON T. et al., "Oxidation of Fe-10Cr in O₂ and in O₂+H₂O environment at 600°C: A microstructural investigation," *Corros. Sci.*, vol. 75, pp. 326–336, 2013.

JONSSON T., JÄRDNÄS A., SVENSSON J. E., JOHANSSON L. G., and HALVARSSON M., "The effect of traces of SO₂ on iron oxidation: A microstructural study," *Oxid. Met.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 193–213, 2007.

JSA, "Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials," Tokio, Norma JIS Z 2281, 1993.

JU G., WU B., YU X., and WU W., "Preliminary analysis on failure of f301 furnace tubes in a linear alkylbenzene plant," *J. Nanjing Univ. Chem. Technol.*, vol. 18, no. 4, pp. 2–7, 1996.

JU G., WU W., and DAI S., "Failure of 9Cr-1Mo tubes in a feed furnace of dehydrogenation unit," vol. 74, no. 1997, pp. 199–204, 1998.

KAFAROV V., TOLEDO M., and MERIÑO L., "Numerical Simulation of Combustion Process of Fuel Gas Mixtures at Refining Industry," vol. 43, pp. 1351–1356, 2015.

KAYA K., HAYASHI S., and UKAI S., "High-temperature Oxidation Behavior of 9Cr Ferritic-steel in Carbon Dioxide," vol. 54, no. 6, pp. 1379–1385, 2014.

KIM M., PARK S., and LEE D., "Corrosion of Fe- 2 , 25 % Cr-1 % Mo steels at 600-800 °C in N₂/ H₂O/H₂S atmospheres," *Energy procedia*, vol. 14, no. 2011, pp. 1837–1842, 2012.

KONG H., SONG J., and JANG J., "One-step fabrication of magnetic gamma-Fe₂O₃/polyrhodanine nanoparticles using in situ chemical oxidation polymerization and their antibacterial properties.," *R. Soc. Chem.*, vol. 46, pp. 1–12, 2010.

KUTZ M., Handbook of Environmental Degradation of Materials, 3rd ed. Cambridge, United States: William Andrew, 2018.

LAI G., High Temperature Corrosion And Materials Applications, 1st ed. ASM International, 2007.

LAVERDE D., GÓMEZ T., and CASTRO F., "Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam," Corros. Sci., vol. 46, pp. 613–631, 2004.

LE MAY I., "Creep and fracture of engineering materials and structures," Mater. Charact., vol. 33, p. 79, 2003.

LEE C. and FRISK C., "Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data," pp. 1–12, 2015.

LIU G., WANG C., YU F., and TIAN J., "Evolution of Oxide Film of T91 Steel in Water Vapor," Oxid. Met., vol. 81, no. 3–4, pp. 383–392, 2014.

LOBNIG R. and GRABKE H., "Mechanisms of simultaneous sulfidation and oxidation of Fe-Cr and Fe-Cr-Ni-alloys and of the failure of protective chromia scales," Corros. Sci., vol. 30, no. 10, pp. 1045–1071, 1990.

LUNGI P. and BURZACCA R., "Energy recovery from industrial waste of a confectionery plant by means of BIGFC plant," Energy, vol. 29, no. 12, pp. 2601–2617, 2004.

LUO Q. and YANG S., "characterization of nitrided austenitic stainless steels Sci Forsch International Journal of Nanomedicine and Nanosurgery From Micro to Nano Scales -Recent Progress," vol. 1, pp. 1–11, 2015.

MARTÍN L. et al., “Unconventional properties of nanometric FeO(111) films on Ru(0001): Stoichiometry and surface structure,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 9, pp. 1850–1859, 2016.

MARTINELLI L., DESGRANGES C., ROUILLARD F., GINESTAR K., TABARANT M., and ROUSSEAU K., “Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °C: detailed analysis of the inner oxide layer,” *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 253–266, 2015.

MEIER G. H., JUNG K., MU N., and YANAR N. M., “Effect of Alloy Composition and Exposure Conditions on the Selective Oxidation Behavior of Ferritic Fe – Cr and Fe – Cr – X Alloys,” pp. 319–340, 2010.

MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie, United States of America: Perkin-Elmer Corporation, 1992.

MOULDER J., STICKLE W., SOBOL P., and BOMBEN K., *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, 1981.

MOUSSY J. B., “From epitaxial growth of ferrite thin films to spin-polarized tunnelling,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 14, 2013.

NACE International, “Standard Recommended Practice: Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operation,” Houston, RP 0775, 2005.

NAGESHA A., VALSAN M., KANNAN R., BHANU K., and MANNAN S., “Influence of temperature on the low cycle fatigue behaviour of a modified 9Cr–1Mo ferritic steel,” *Int. J. Fatigue*, vol. 24, no. 12, pp. 1285–1293, Dec. 2002.

NAUMKIN A., KRAUT A., GAARENSTROOM S., and POWELL C., “X-ray Photoelectron Spectroscopy Database,” NIST, 2012. [Online]. Available: https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx. [Accessed: 04-Oct-2018].

NEMOJON, D. and TOVAR P., “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,” Tesis de grado para optar el titulo de Ingeniero Químico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia, 2015.

NITS, “National Institute of Standards and Technology NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database,” 2012. [Online]. Available: https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx. [Accessed: 06-Mar-2019].

NOBLE F., SENIOR B., and EYRE B., “The effect of phosphorus on the ductility of 9Cr-1Mo steels,” *Acta Metall. Mater.*, vol. 38, no. 5, pp. 709–717, May 1990.

NÜTZMANN K., KRANZMANN A., and STEPHAN-SCHERB C., “The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂atmosphere,” *Mater. High Temp.*, vol. 35, no. 6, pp. 558–568, 2018.

OLEKSAK R. P., KAPOOR M., PEREA D. E., and HOLCOMB G. R., “The role of metal vacancies during high-temperature oxidation of alloys,” *Mater. Degrad.*, vol. 25, no. 2, pp. 1–25, 2018.

OLIVER C., CANEIRO A., and GARCIA J., “Formation of nanocrystalline phases in sol-gel masses in the Fe- WC (O) system and densification up to 1100oC,” vol. 1, pp. 95–103, 2012.

OSTWALD C. and GRABKE H., "Initial oxidation and chromium diffusion. I. Effects of surface working on 9-20% Cr steels," *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 5, pp. 1113–1127, 2004.

OTHMAN N., OTHMAN N., ZHANG J., and YOUNG D., "Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ atmospheres," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 12, pp. 3039–3049, 2009.

OTSUKA N., "Carburization of 9 %Cr steels in a simulated oxyfuel corrosion environment," *Oxid. Met.*, vol. 80, no. 5–6, pp. 565–575, 2013.

PEÑA D., VÁSQUEZ C., LAVERDE D., and SERNA A., "Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes," *Rev. Metal.*, vol. 48, no. 2, pp. 97–106, 2012.

PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., "Study by means of the mass spectrometry of volatile species in the oxidation of Cr, Cr₂O₃, Al, Al₂O₃, Si, SiO₂, Fe and ferritic/martensitic steel samples at 923 K in Ar+(10 to 80%)H₂O vapor atmosphere for new-materials design," *Oxid. Met.*, vol. 66, no. 5–6, pp. 231–251, 2006.

PÉREZ F. and CASTAÑEDA S., "Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and CVD-FBR coated by Al in contact with Ar + 40% H₂O at 650 °C by TG-mass spectrometry," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 6239–6246, 2007.

PEREZ L., "Operaciones petroleras," 2015. [Online]. Available: <http://operadorpetrolero.blogspot.com.co/2015/01/hornos-y-combustion.html>. [Accessed: 06-Mar-2019].

PINT B. A., "Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect," *Oxid. Met.*, vol. 45, no. 1–2, pp. 1–37, 1996.

PIRO J., "Scale formation mechanisms of martensitic steels in high CO₂ y H₂O-containing gases simulating oxyfuel environments," vol. 26, no. 1, pp. 63–72.

QUADAKKERS W. J., ENNIS P. J., ZUREK J., and MICHALIK M., "Steam oxidation of ferritic steels - Laboratory test kinetic data," Mater. High Temp., vol. 22, no. 1–2, pp. 47–60, 2005.

RAMIREZ D., VERA L., and RIASCOS H., "Películas delgadas de Zn_{1-x}Mn_xO," Sci. Thechnical, no. 41, pp. 273–278, 2009.

REBAK R., "Sulfidic corrosion in refineries - A review," Corros. Rev., vol. 29, no. 3–4, pp. 123–133, 2011.

ROLLED ALLOYS RA, "Nitriding," Rolled Alloys. [Online]. Available: <https://www.rolledalloys.com/technical-resources/environments/nitriding/>. [Accessed: 06-Mar-2019].

ROUILLARD F. and FURUKAWA T., "Corrosion of 9-12Cr ferritic – martensitic steels in high-temperature," Corros. Sci., vol. 105, pp. 120–132, 2016.

SAAVEDRA J., MERINO L., and KAFAROV V., "Computer aided evaluation of eco-efficiency of refinery combustion process," Chem. Eng. Trans., vol. 32, pp. 217–222, 2013.

SAUNDERS S., MONTEIRO M., and RIZZO F., "The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review," Prog. Mater. Sci., vol. 53, no. 5, pp. 775–837, 2008.

SCHULTE M., RAHMEL A., and SCHUTZE M., "The Sulfidation Behavior of Several Commercial Ferritic and Austenitic Steels," Oxid. Met., vol. 49, no. 1/2, pp. 32–70, 1998.

SCHULZ W., NOFZ M., FEIGL M., DÖRFEL I., SALIWAN R., and KRANZMANN A., "Corrosion of uncoated and alumina coated steel X20CrMoV12-1 in H₂O–CO₂–O₂ and air at 600°C," *Corros. Sci.*, vol. 68, pp. 44–50, 2013.

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

SERNA J., "Oxidacion, Carburacion y Sulfidacion de aleaciones ferriticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 C," Tesis doctoral, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierias Fisicoquímicas, Bucaramanga, Colombia, 2003.

SHAIGAN N., QU W., IVEY D. G., and CHEN W., "A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless-steel interconnects," *J. Power Sources*, vol. 195, no. 6, pp. 1529–1542, 2010.

SHANKAR V., VALSAN M., BHANU K., KANNAN R., MANNAN S., and PATHAK S., "Low cycle fatigue behavior and microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo ferritic steel," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 437, no. 2, pp. 413–422, 2006.

SHI Q., LIU J., WANG W., YAN W., SHAN Y., and YANG K., "High Temperature Oxidation Behavior of SIMP Steel," *Oxid. Met.*, vol. 83, no. 5–6, pp. 521–532, 2015.

SHIBLI A. and STARR F., "Some aspects of plant and research experience in the use of new high strength martensitic steel P91," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 84, no. 1–2, pp. 114–122, 2007.

SWAMINATHAN S., MALLIKA C., GOPALA N., THINAHARAN C., JAYAKUMAR T., and MUDALI K., "Evolution of surface chemistry and morphology of oxide scale formed during initial stage oxidation of modified 9Cr – 1Mo steel," *Corros. Sci.*, vol. 79, pp. 59–68, 2014.

TAN L., REN X., and ALLEN T. R., "Corrosion behavior of 9–12% Cr ferritic–martensitic steels in supercritical water," *Corros. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 1520–1528, 2010.

TAYLOR M. R., CALVERT J. M., LEES D. G., and MEADOWCROFT D. B., "The Mechanism of Corrosion of Fe-9 % Cr Alloys in Carbon Dioxide," vol. 14, no. 6, pp. 499–516, 1980.

TORRES M., "Crecimiento y Deformacion del oxido durante la laminacion en caliente de Aceros de bajo Carbono," M.S. thesis, Universidad Autonoma De Nuevo Leon, Nuevo Leon, Mexico, 1992.

WEN X., BAI P., LUO B., ZHENG S., and CHEN C., "Review of recente progress in the study or corrosion products of steels in a hydrogen sulphide enviroment," *Corros. Sci.*, no. 5, p. 61, 2018.

WRIGHT. I G. and DOOLEY R. B., "A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam," vol. 55, no. 3, pp. 129–167, 2010.

YANG X., SUN H., ZHANG L., ZHAO L., LIAN J., and JIANG Q., "High Efficient Photo-Fenton Catalyst of α -Fe₂O₃/MoS₂ Hierarchical Nanoheterostructures: Reutilization for Supercapacitors," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. August, pp. 1–12, 2016.

YI Y., LEE B., KIM S., and JANG J., "Corrosion and corrosion fatigue behaviors of 9cr steel in a supercritical water condition," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 429, no. 1, pp. 161–168, 2006.

YIN K., QIU S., TANG R., ZHANG Q., and ZHANG L., "Corrosion behavior of ferritic/martensitic steel P92 in supercritical water," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 50, no. 3, pp. 235–239, 2009.

YOUNG D., "Simultaneous oxidation and carburisation of chromia forming alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 16, pp. 3763–3769, 2007.

YOUNG D., *High temperature oxidation and corrosion of metals*, 1st ed. Cambridge: Department of Materials Science and Metallurgy, University Cambridge, 2008.

YOUNG D., HUCZKOWSKI P., OLSZEWSKI T., HÜTTEL T., SINGHEISER L., and QUADAKKERS W., "Non-steady state carburisation of martensitic 9-12%Cr steels in CO₂rich gases at 550°C," *Corros. Sci.*, vol. 88, pp. 161–169, 2014.

YU C. NGUYEN, T., ZHANG J., and YOUNG D., "Corrosion of Fe–9Cr–(Mn, Si) alloys in CO₂–H₂O–SO₂ gases," *Corros. Sci.*, vol. 98, no. 9, pp. 516–529, 2015.

ZAVALETA N. E., DE CICCIO H., and DANÓN C., "Influencia del tiempo de revenido a 780 o C sobre la resistencia al creep del acero ASTM A335 P91," *Materia*, vol. 23, no. 2, pp. 1–8, 2018.

ZHENG X. and YOUNG D., "High-Temperature Corrosion of Cr₂O₃-Forming Alloys in CO-CO₂-N₂ Atmospheres," *Oxid. Met.*, vol. 42, no. 3/4, 1994.

ZHENG X. G. and YOUNG D. J., "Corrosion of pure in CO-CO₂-SO₂-N₂ atmospheres," *Corros. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1999–2015, 1994.

ZUREK J. et al., "Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650 °C," Corros. Sci., vol. 46, pp. 2301–2317, 2004.

ANEXOS

Anexo A. Determinación de flujos, ambientes de estudio y calibraciones del diseño experimental

Tabla A.1 Fracciones molares de los gases de combustión teóricos y sus propiedades físicas

Productos de combustión	Fracciones molares	Peso molecular (g/mol)	Densidad (kg/m ³) a 25 °C
CO ₂	0,0910	44,01	1,84
O ₂	0,0174	32,00	1,33
N ₂	0,7215	28,00	1,16
H ₂ O	0,1667	18,01	1000
H ₂ S	0,0034	34,10	1,43

Tabla A.2 Flujo másico de los productos de combustión y sus propiedades

Flujo másico supuesto (kg/h)	Peso molecular promedio de la mezcla (kg/kmol)	Flujo molar promedio de la mezcla (kmol/h)
0,02	27,90	$7,17 * 10^{-4}$

Tabla A.3 Flujos correspondientes a cada compuesto de combustión

Compuestos	Flujo molar compuesto (kmol/h)	Flujo másico compuesto (kg/h)	Flujo volumétrico compuesto (cm ³ /min)
CO ₂	$6,52 * 10^{-5}$	$2,87 * 10^{-3}$	25,9708
O ₂	$1,25 * 10^{-5}$	$4,00 * 10^{-4}$	5,0080
N ₂	$5,17 * 10^{-4}$	$1,45 * 10^{-2}$	207,1690
H ₂ O	$1,19 * 10^{-4}$	$2,15 * 10^{-3}$	0,0358
H ₂ S	$2,44 * 10^{-6}$	$8,29 * 10^{-5}$	1,9816

Tabla A.4 Ejemplo de cálculo de una mezcla de gases con base a las relaciones molares de los PTC

Componentes	Fracción molar de los compuestos de interés	Normalización de la mezcla de interés	Fracción molar mezcla O ₂ -N ₂
O ₂	0,0174	$\frac{1}{(1 + 0,7215/0,0174)}$	0,0235
N ₂	0,7215	$0,0235 * \frac{0,7215}{0,0174}$	0,9765

Calibración de los hornos: Para esta calibración se fijaba la temperatura del horno de mayor temperatura de cada set, entonces por prueba y error, con el control de temperatura del segundo horno, se obtuvieron las magnitudes deseadas de 450 y 650 °C. Para estas mediciones se implementó un sensor de temperatura previamente calibrado, obteniendo así la temperatura real en el interior de los reactores.

Tabla A.5 Calibración de temperatura para el set 450 – 550 °C

Temperatura empleada	400 °C	320 °C	300 °C	301 °C
Temperatura medida	550 °C	480 °C	447 °C	450 °C

Tabla A.6 Calibración de temperatura para el set 650-750 °C

Temperatura empleada	500 °C	400 °C	430 °C	432 °C
Temperatura medida	702 °C	590 °C	641 °C	650 °C

Calibración del humificador: Esta calibración fue necesaria para determinar el flujo másico de vapor de agua. La metodología empleada consistió en utilizar una trampa de vapor basada en un recipiente con esferas de sílice confinadas que permitía el paso de las mezclas de gases secos, absorbiendo la humedad arrastrada

por los mismos. Las diferentes temperaturas de humidificación utilizadas para mantener el mismo flujo másico de agua en cada una de las mezclas fueron determinadas por ensayo y error.

Tabla A.7 Calibración de humidificador para estudios de oxidación

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio (g/h)
95	59,31	61,11	1,72
	59,35	61,07	
	59,42	61,06	
96	59,12	61,33	2,15
	59,15	61,25	
	59,16	61,31	
98	59,25	61,64	2,39
	59,27	61,67	
	59,20	61,57	

Tabla A.8 Calibración de humidificador para estudios de nitruración

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio (g/h)
55	59,64	61,62	1,98
	59,63	61,62	
	59,66	61,65	
60	59,25	61,42	2,15
	59,28	61,42	
	59,25	61,39	
61	59,27	61,67	2,39
	59,29	61,67	
	59,22	61,60	

Tabla A.9 Calibración de humidificador para estudios de carburización

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio (g/h)
81	62,01	59,86	2,15
	61,95	59,80	
	61,89	59,74	
82	61,95	64,27	2,32
	61,96	64,25	
	61,97	64,28	

Tabla A.10 Calibración de humidificador para estudios de CGN

Temperatura (°C)	Masa inicial (g)	Masa final (g)	Ganancia de masa promedio (g/h)
60	59,27	61,67	2,39
	59,29	61,67	
	59,22	61,60	
59	61,90	65,04	2,15
	61,80	63,94	
	61,70	63,84	

Anexo B. Otros resultados del capítulo de oxidación y tablas de datos

Figura B.1 XRD de la capa de óxido formada a 450 °C después de 1 h de oxidación

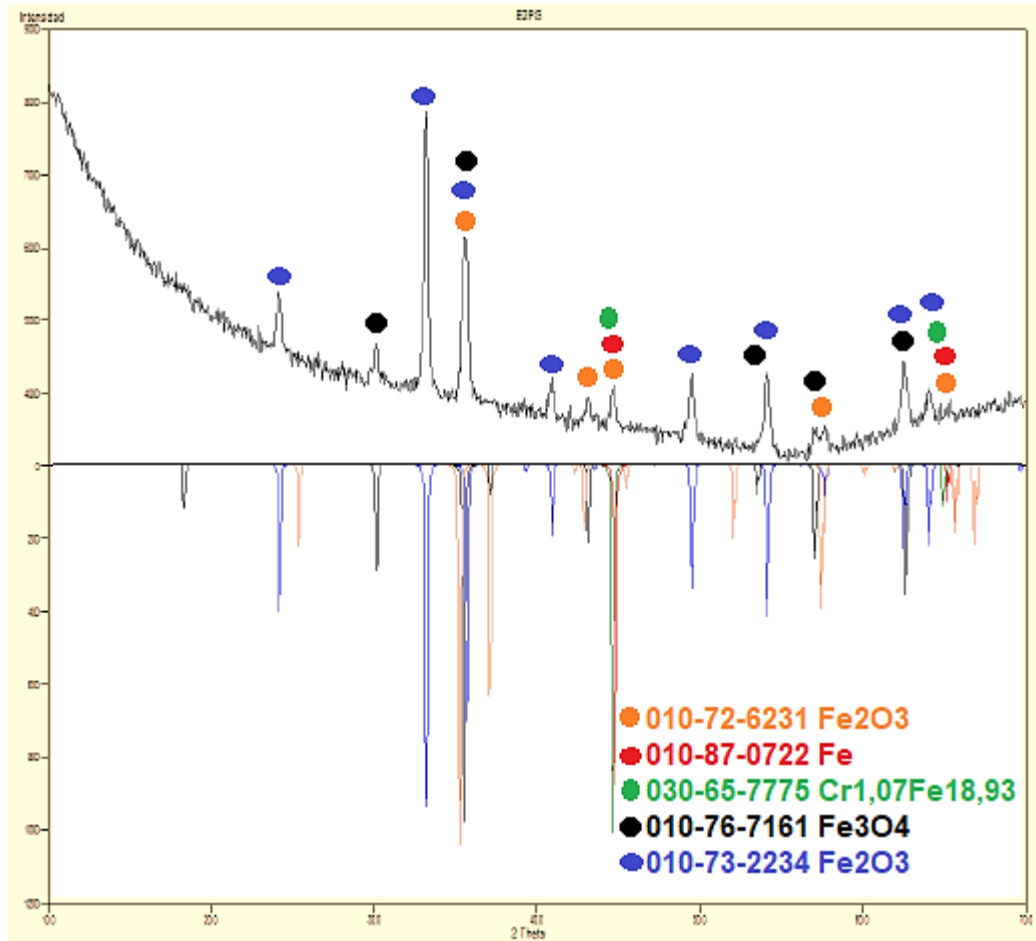


Figura B.2 Perfil elemental de la capa de óxido formada a 750 °C después de 200 h de oxidación

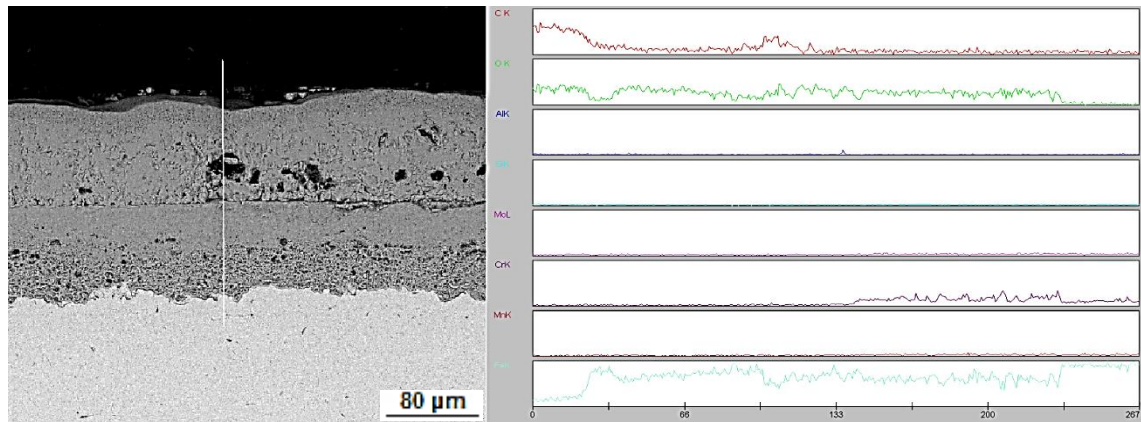


Tabla B.1 Ganancias de masa a 450 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,0460	0,0513	0,0487	0,0038
20	0,2180	0,2199	0,2190	0,0014
50	0,4130	0,4142	0,4136	0,0009
100	0,5594	0,5598	0,5596	0,0003
200	0,7781	0,7790	0,7786	0,0007

Tabla B.2 Grososres de las capas (μm) a 450 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	0,830	-
20	0,947	1,399	2,346	1,477
50	1,399	1,602	3,001	1,145
100	2,404	3,002	5,406	1,249
200	5,595	3,730	9,325	0,667

Tabla B.3 Ganancias de masa a 550 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,0239	0,0247	0,0243	0,0006
20	0,6550	0,6588	0,6569	0,0027
50	1,2600	1,2704	1,2652	0,0074
100	2,0500	2,0862	2,0681	0,0256
200	2,5300	2,5794	2,5547	0,0350

Tabla B.4 Grosos de las capas (μm) a 550 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	0,247	-
20	2,739	4,080	6,819	1,490
50	3,409	4,284	7,693	1,257
100	8,234	8,816	17,050	1,071
200	10,260	11,540	21,800	1,125

Tabla B.5 Ganancias de masa a 650 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,6560	0,6578	0,6569	0,0013
20	4,4510	4,4541	4,4525	0,0022
50	7,4132	7,428	7,4209	0,0109
100	10,7440	10,7645	10,7542	0,0145
200	19,5012	19,5255	19,5133	0,0172

Tabla B.6 Grososres de las capas (μm) a 650 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	3,096	4,007	7,103	1,294
20	15,000	20,000	35,000	1,333
50	27,000	33,000	60,000	1,222
100	47,000	52,080	99,080	1,108
200	62,380	70,520	132,90	1,130

Tabla B.7 Ganancias de masa a 750 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	1,8912	1,9044	1,8978	0,0093
20	5,9360	5,9374	5,9367	0,0010
50	13,8660	13,8712	13,8686	0,0037
100	17,5012	17,5352	17,5182	0,0241
200	29,2257	29,3144	29,2700	0,0628

Tabla B.8 Grososres de las capas (μm) a 750 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	9,470	13,550	23,020	1,431
20	36,000	39,000	75,000	1,083
50	45,000	47,000	92,000	1,044
100	66,440	69,370	135,810	1,044
200	86,850	96,750	183,600	1,114

Tabla B.9 Mediciones de dureza (HRA) después de 200 h

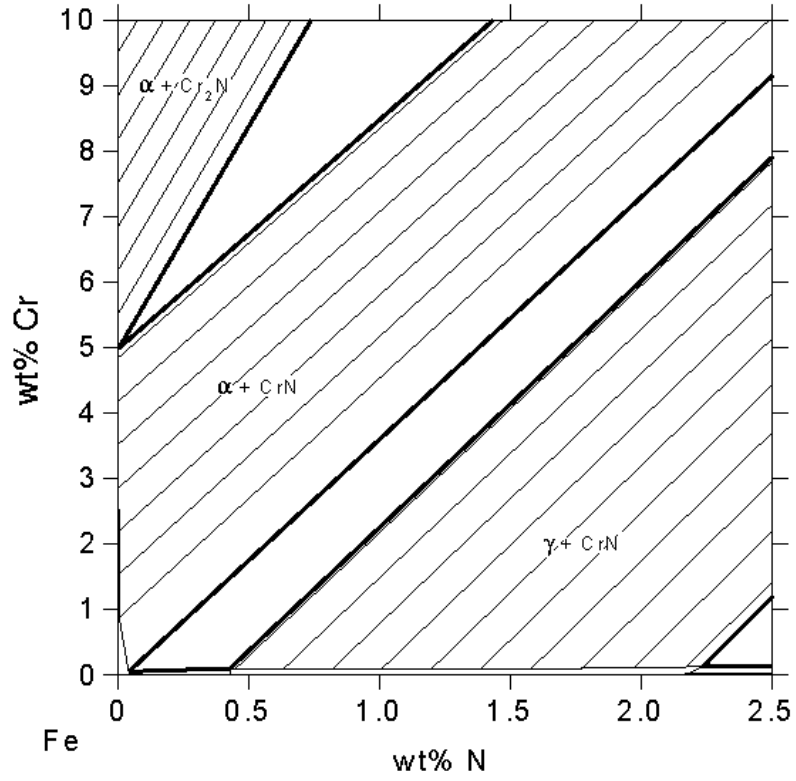
	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	47,5	48,0	47,6	47,7	0,3
550 °C	49,0	47,0	45,6	47,2	1,7
650 °C	50	48,0	50,8	49,6	1,4
750 °C	48,0	47,0	54,4	49,8	4,0

Tabla B.10 Mediciones de microdureza (HV) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	240	248	244,3	244,1	4,0
550 °C	245	240	245,5	243,5	3,0
650 °C	260	255	262,3	259,1	3,7
750 °C	230	222	227,2	226,4	4,1

Anexo C. Otros resultados del capítulo de nitruración y tablas de datos

Figura C.1 Diagrama Fe-N



Fuente: LEE C. and FRISK C., "Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data," pp. 1-12, 2015

Figura C.2 XRD de la capa de óxido a 450 °C después de 200 h en ambiente de nitruración

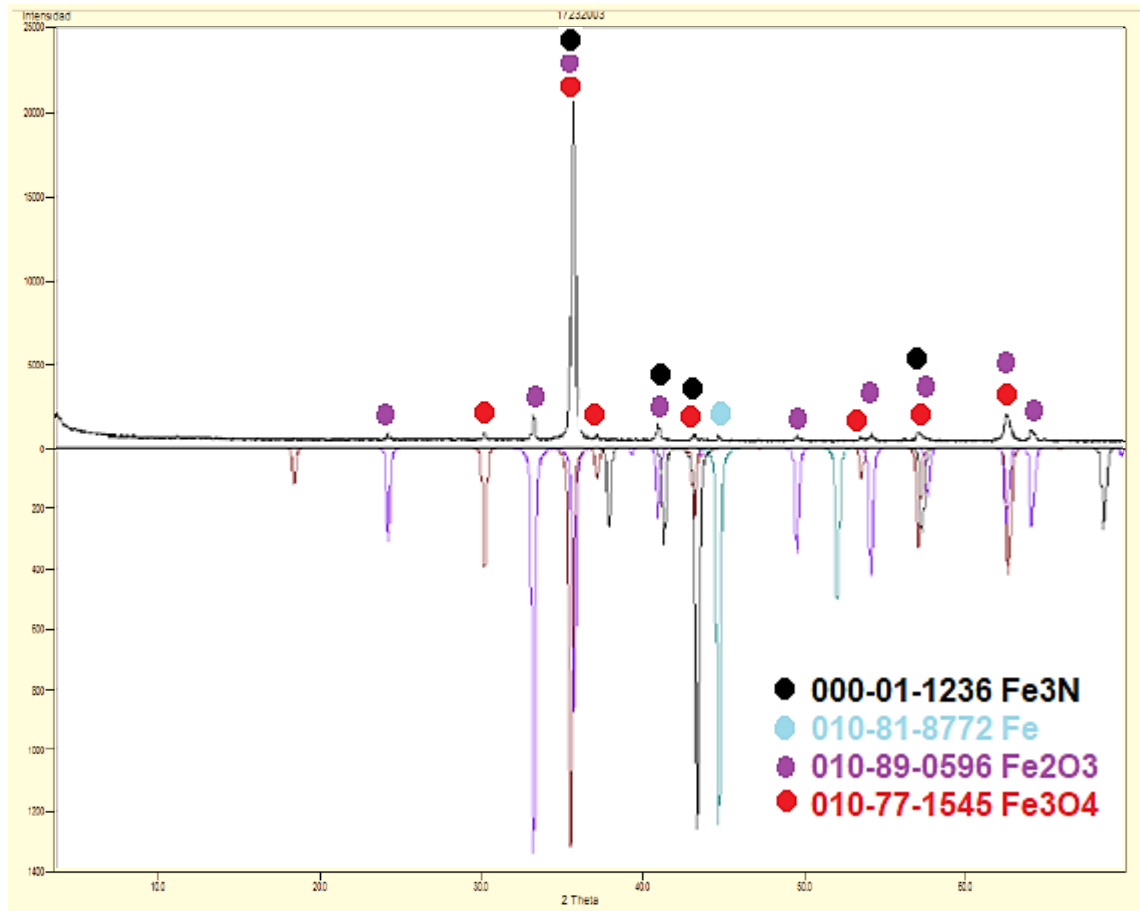


Figura C.3 XRD de la capa de óxido: a) 650 °C / 100 h y b) 450 °C / 200 h en el ambiente de nitruración

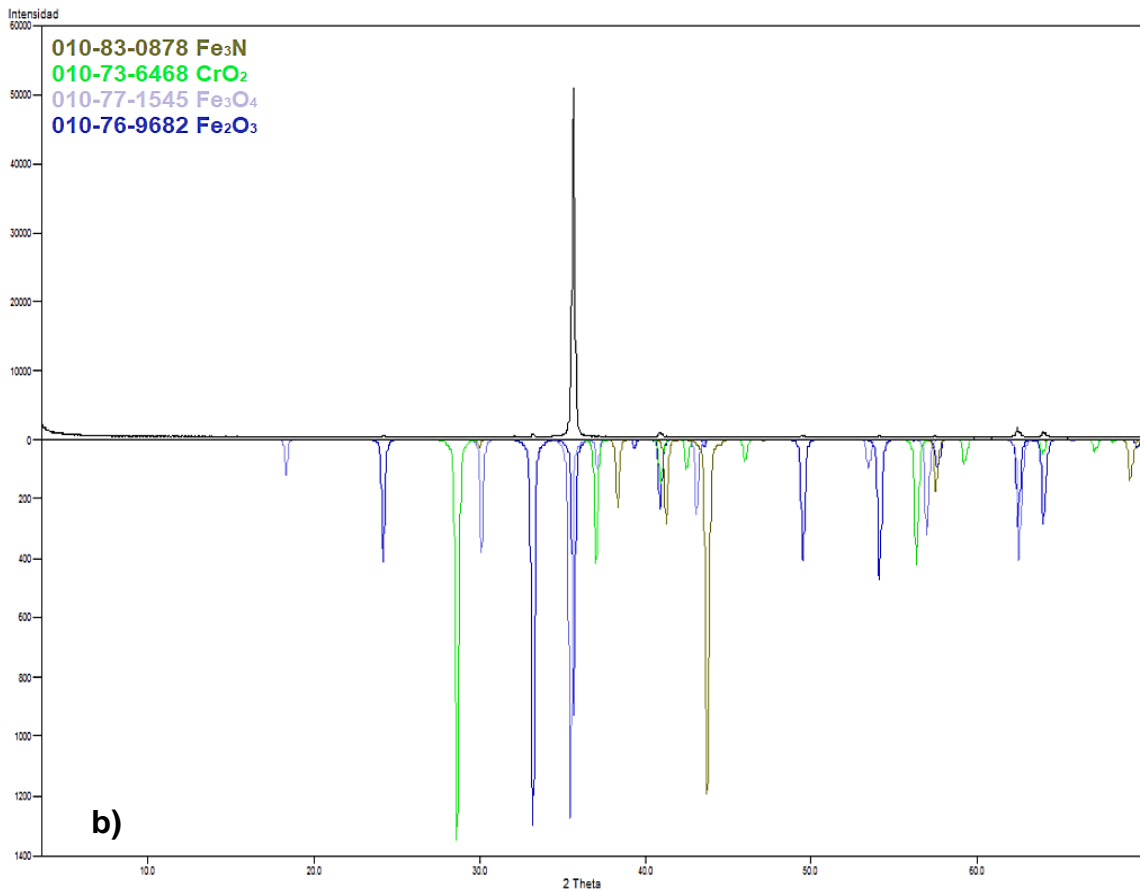
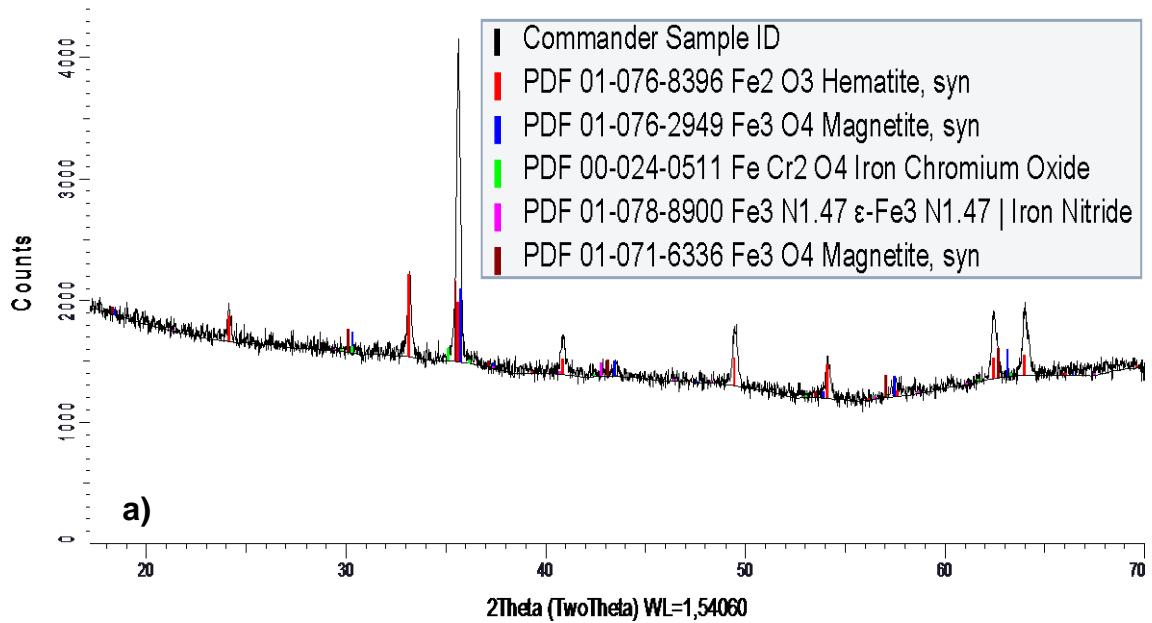


Figura C.4 XRD de la capa de óxido a 550 °C después de 200 h en ambiente de nitruración

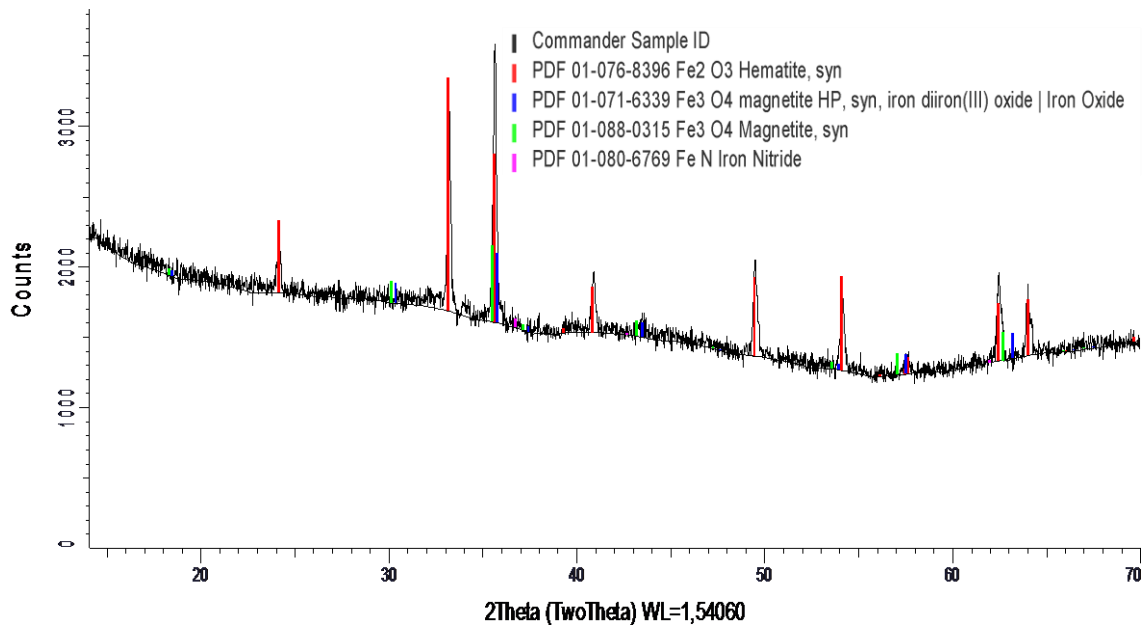


Tabla C.1 Ganancias de masa a 450 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,0962	0,0984	0,09732	0,0016
20	0,3220	0,3263	0,3241	0,0031
50	0,5054	0,5165	0,5109	0,0079
100	0,7210	0,7227	0,7218	0,0012
200	1,0201	1,0205	1,0203	0,0003

Tabla C.2 Grosos de las capas (μm) a 450 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	0,563	-
20	1,187	1,014	2,201	0,855
50	2,025	2,012	4,037	0,994
100	2,935	3,014	5,949	1,027
200	4,201	4,376	8,577	1,042

Tabla C.3 Ganancias de masa a 550 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,2687	0,2665	0,2676	0,0015
20	0,8023	0,8221	0,8122	0,0140
50	1,3687	1,3849	1,3768	0,0115
100	1,9778	1,9999	1,9888	0,0157
200	2,8403	2,8432	2,8417	0,0021

Tabla C.4 Grosos de las capas (μm) a 550 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	0,859	-
20	3,190	3,398	6,589	1,065
50	4,912	5,386	10,29	1,096
100	6,884	7,623	14,50	1,107
200	9,691	10,784	20,47	1,112

Tabla C.5 Ganancias de masa a 650 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,6559	0,6579	0,6569	0,0015
20	4,8321	4,8482	4,8401	0,0114
50	8,0567	8,1503	8,1035	0,0662
100	11,5953	11,7342	11,6647	0,0983
200	16,6234	16,6552	16,6393	0,0225

Tabla C.6 Grososres de las capas (μm) a 650 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	2,8000	3,000	5,8000	1,0714
20	21,025	22,188	43,214	1,0552
50	30,596	34,583	65,179	1,1303
100	41,975	48,670	90,645	1,1595
200	58,432	68,661	127,09	1,1750

Tabla C.7 Ganancias de masa a 750 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	1,8898	1,9058	1,8978	0,0113
20	8,1098	8,1161	8,1129	0,0045
50	18,9345	8,9447	13,9396	7,0638
100	20,2012	20,2199	20,2105	0,0133
200	28,9046	28,9496	28,9271	0,0318

Tabla C.8 Grososres de las capas (μm) a 750 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	3,4030	3,7000	7,1030	1,0872
20	29,356	34,229	63,586	1,1660
50	46,217	51,279	97,496	1,1095
100	65,287	71,129	136,41	1,0894
200	92,285	99,594	191,87	1,0791

Tabla C.9 Ecuaciones parabólicas que describen el comportamiento de la ganancia de masa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,0052t + 0,0011$	0,9998
550 °C	$x^2 = 0,0412t - 0,1643$	0,9888
650 °C	$x^2 = 1,4080t - 4,7328$	0,9907
750 °C	$x^2 = 4,2831t - 19,8420$	0,9840

Tabla C.10 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa total

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,3818t - 2,7934$	0,9658
550 °C	$x^2 = 2,0882t + 1,6510$	0,9951
650 °C	$x^2 = 79,364t + 280,17$	0,9826
750 °C	$x^2 = 182,08t + 401,62$	0,9883

Tabla C.11 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa externa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,1007t - 0,9857$	0,9677
550 °C	$x^2 = 0,5820t - 0,0878$	0,9990
650 °C	$x^2 = 23,456t + 23,196$	0,9909
750 °C	$x^2 = 48,596t + 199,77$	0,9631

Tabla C.12 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa interna

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,094t - 0,9507$	0,9594
550 °C	$x^2 = 0,4609t + 1,5339$	0,9836
650 °C	$x^2 = 16,526t + 1,1130$	0,9674
750 °C	$x^2 = 42,573t + 16,124$	0,9994

Figura C.5 Grafica de linealización de ecuación de Arrhenius, donde GM: Ganancia de Masa y CT: Capa Total

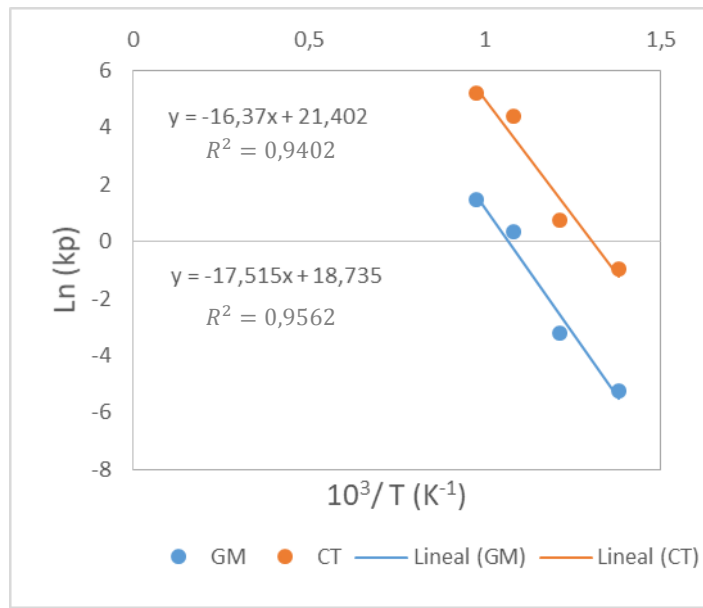


Figura C.6 Grafica de constantes cinéticas contra temperatura

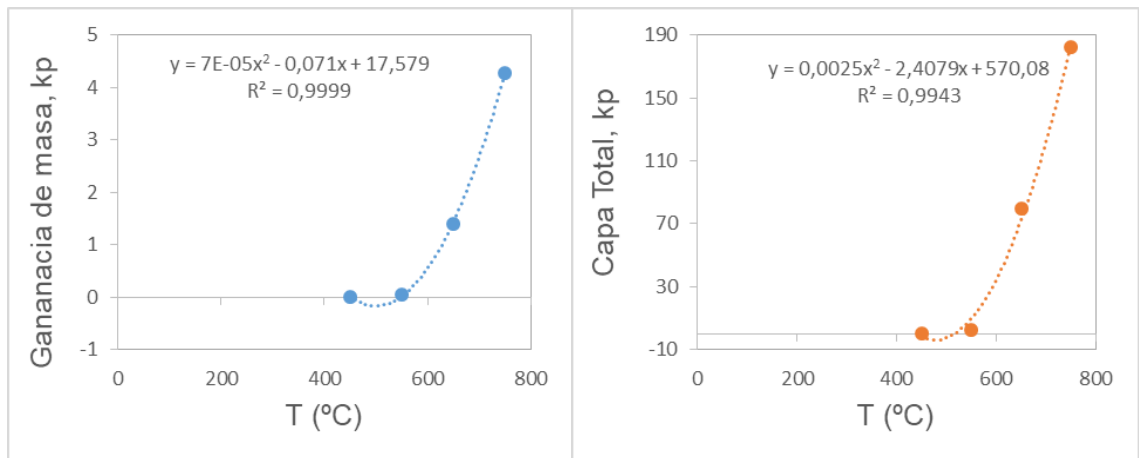


Figura C.7 Metalografía 100X que describe el comportamiento del tamaño de grano en la microestructura del acero en ambiente de nitruración

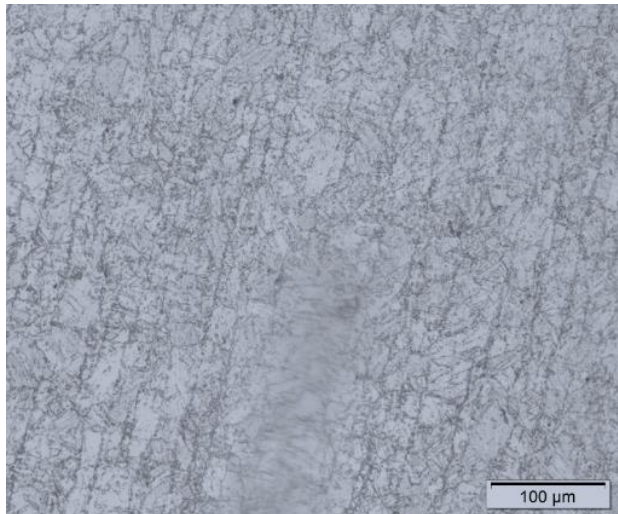


Tabla C.13 Mediciones de dureza (HRA)

	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C	Promedio	Desviación estándar
1 h	46,8	47,2	46,9	45,4	46,6	0,8
20 h	47,5	47,0	47,3	45,6	46,9	0,9
50 h	48,4	47,1	48,0	46,0	47,4	1,1
100 h	47,4	47,7	46,8	46,5	47,1	0,6
200 h	47,0	47,0	47,3	45,0	46,6	1,1

Tabla C.14 Mediciones de microdureza (HV)

	450 °C	550 °C	650 °C	750 °C	Promedio	Desviación estándar
1 h	254,9	199,9	265,4	206,0	231,6	33,4
20 h	261,6	280,0	265,9	254,2	265,4	10,9
50 h	250,0	264,0	277,2	229,8	255,2	20,3
100 h	253,9	243,0	239,0	206,0	235,5	20,6
200 h	255,3	230,5	261,9	216,9	241,1	21,1

Anexo D. Otros resultados del capítulo de carburización y tablas de datos

Tabla D.1 Ganancias de masa a 450 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,1202	0,1231	0,1217	0,0021
20	0,4298	0,4461	0,4380	0,0115
50	0,7001	0,7111	0,7056	0,0078
100	0,7699	0,7873	0,7786	0,0123
200	1,1599	1,1759	1,1679	0,0113

Tabla D.2 Grososores de las capas (μm) a 450 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	-	-
20	1,632	1,982	3,614	1,214
50	2,078	3,092	5,170	1,488
100	3,739	3,682	7,421	0,985
200	4,000	6,640	10,640	1,660

Tabla D.3 Ganancias de masa a 550 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,4302	0,4457	0,4379	0,0110
20	1,3078	1,3199	1,3139	0,0086
50	1,7943	1,8067	1,8005	0,0087
100	2,2789	2,2953	2,2871	0,0116
200	2,5032	2,5090	2,5061	0,0041

Tabla D.4 Grososres de las capas (μm) a 550 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	1,1660	1,9820	3,1480	1,6998
20	4,0800	5,8860	9,9660	1,4426
50	5,8650	7,2450	13,110	1,2353
100	7,3440	7,4560	14,800	1,0153
200	7,0000	10,480	17,480	1,4971

Tabla D.5 Ganancias de masa a 650 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,6289	0,6363	0,6326	0,0052
20	5,6123	5,6772	5,6448	0,0459
50	7,5782	7,5556	7,5669	0,0160
100	10,296	10,337	10,316	0,0293
200	13,699	13,893	13,795	0,1371

Tabla D.6 Grososres de las capas (μm) a 650 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	2,3320	3,1460	5,4780	1,3491
20	18,360	23,460	41,820	1,2778
50	31,760	34,100	65,860	1,0737
100	33,800	43,710	77,510	1,2932
200	51,870	71,430	123,30	1,3771

Tabla D.7 Ganancias de masa a 750 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,6802	0,6823	0,6812	0,0015
20	9,2199	9,2229	9,2214	0,0021
50	10,530	10,5405	10,535	0,0073
100	12,818	16,866	14,841	2,8624
200	20,694	20,766	20,729	0,0514

Tabla D.8 Grosos de las capas (μm) a 750 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	1,5937	2,6423	4,2360	1,6580
20	32,930	38,030	70,960	1,1549
50	48,670	49,530	98,200	1,0177
100	50,410	65,590	116,00	1,3011
200	88,010	85,690	173,70	0,9736

Tabla D.9 Ecuaciones parabólicas que describen el comportamiento de la ganancia de masa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,0066t + 0,0397$	0,9787
550 °C	$x^2 = 0,0315t + 0,8279$	0,8767
650 °C	$x^2 = 0,9453t + 5,9250$	0,9926
750 °C	$x^2 = 2,0988t + 11,306$	0,9900

Tabla D.10 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa total

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,5623t + 0,0052$	0,9991
550 °C	$x^2 = 1,4614t + 43,918$	0,8808
650 °C	$x^2 = 73,547t + 6,8998$	0,9844
750 °C	$x^2 = 145,40t + 729,84$	0,9855

Tabla D.11 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa externa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,2142t - 0,9507$	0,9577
550 °C	$x^2 = 0,4762t + 1,5339$	0,9112
650 °C	$x^2 = 24,715t - 72,255$	0,9830
750 °C	$x^2 = 36,340t + 344,89$	0,9836

Tabla D.12 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa interna

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,0835t + 1,2101$	0,8733
550 °C	$x^2 = 0,2293t + 13,827$	0,6615
650 °C	$x^2 = 12,983t + 1,1130$	0,9717
750 °C	$x^2 = 36,503t + 33,366$	0,9559

Tabla D.13 Reacción de Boudouard contra temperatura

2CO(g)=CO ₂ (g)+C					
T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
450,000	-41,312	-42,526	-10,559	1,554E+003	3,191
550,000	-41,143	-42,308	-6,317	4,757E+001	1,677
650,000	-40,945	-42,081	-2,098	3,138E+000	0,497
750,000	-40,722	-41,852	2,099	3,561E-001	-0,448

Tabla D.14 Reacción de formación de Fe₃O₄ a partir de CO₂ contra temperatura

12CO ₂ (g)+9Fe =3Fe ₃ O ₄ +12CO(g)					
T C	deltaH kcal	deltaS cal/K	deltaG kcal	K	Log(K)
450,000	25,841	29,424	4,563	4,176E-002	-1,379
550,000	30,693	35,683	1,320	4,461E-001	-0,351
650,000	32,828	38,213	-2,449	3,800E+000	0,580
750,000	30,872	36,230	-6,197	2,108E+001	1,324

Tabla D.15 Reacción de formación de FeO a partir de CO₂ contra temperatura

CO ₂ (g)+Fe =FeO+CO(g)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
450,000	4,671	5,538	0,666	6,292E-001	-0,201
550,000	4,664	5,531	0,111	9,343E-001	-0,030
650,000	4,534	5,383	-0,436	1,268E+000	0,103
750,000	4,215	5,058	-0,960	1,603E+000	0,205

Tabla D.16 Reacción de formación de Cr₂O₃ a partir de CO₂ contra temperatura

3CO ₂ (g)+2Cr=Cr ₂ O ₃ +3CO(g)					
T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
C	kcal	cal/K	kcal		
450,000	-65,999	1,953	-67,411	2,370E+020	20,375
550,000	-65,796	2,217	-67,621	9,019E+017	17,955
650,000	-65,681	2,350	-67,850	1,160E+016	16,064
750,000	-65,655	2,377	-68,087	3,508E+014	14,545

Figura D.1 Grafica de linealización de ecuación de Arrhenius, donde GM: Ganancia de Masa y CT: Capa Total

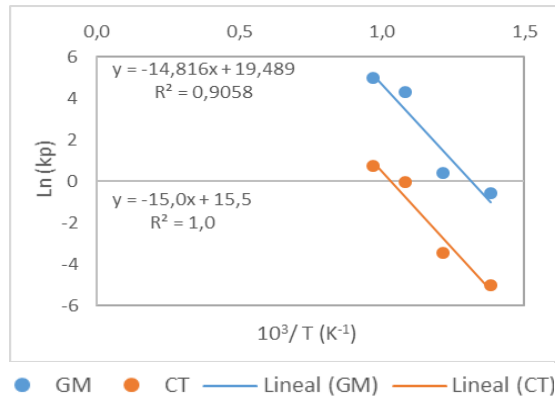


Figura D.2 Grafica de constantes cinéticas contra temperatura

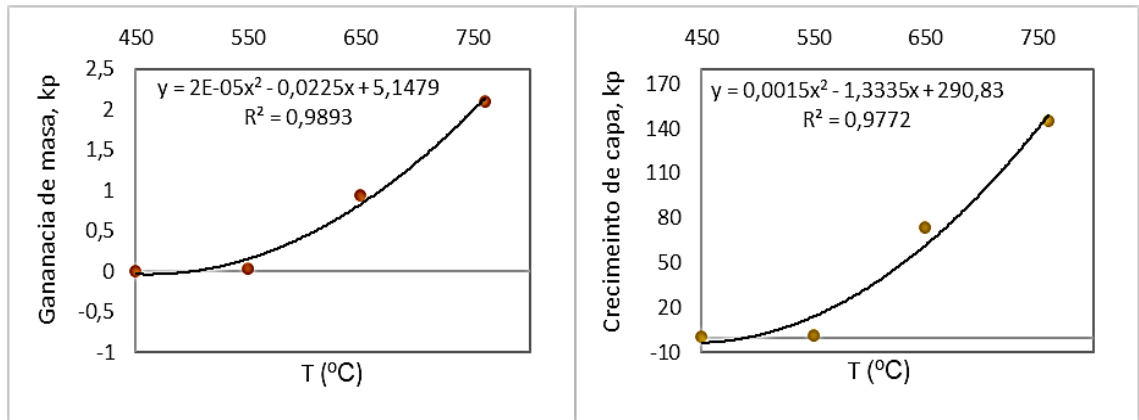


Figura D.3 Metalografía 100X: a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C y d) 750 °C para las muestras de 200 h

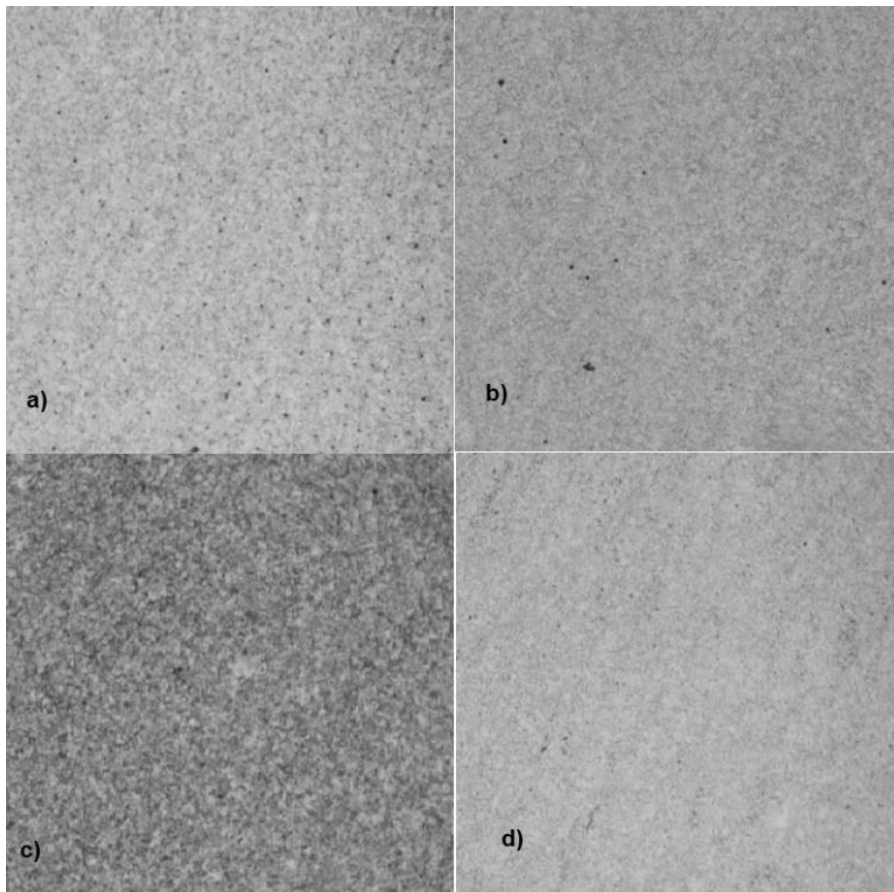


Tabla D.17 Mediciones de dureza (HRA) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	48,0	47,0	47,5	47,5	0,5
550 °C	48,0	47,6	46,0	47,2	1,1
650 °C	48,0	48,5	47,8	48,1	0,4
750 °C	45,0	44,0	43,3	44,1	0,9

Tabla D.18 Mediciones de microdureza (HV) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	242,1	242,1	244,5	242,9	1,4
550 °C	208,7	208,7	208,0	208,5	0,4
650 °C	242,4	243,0	239,0	241,5	2,2
750 °C	199,7	199,0	202,7	200,5	2,0

Anexo E. Otros resultados del capítulo de sulfuración y tablas de datos

Tabla E.1 Ganancias de masa a 450 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,3123	0,3203	0,3163	0,0057
20	1,6291	1,6312	1,6302	0,0015
50	1,7987	1,8023	1,8005	0,0025
100	2,2868	2,2874	2,2871	0,0004
200	2,5001	2,5121	2,5061	0,0085

Tabla E.2 Grosores de las capas (μm) a 450 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	3,0000	-
20	3,788	6,702	10,490	1,7693
50	3,905	4,196	8,1010	1,0745
100	5,828	10,492	16,320	1,8003
200	6,994	8,746	15,740	1,2505

Tabla E.3 Ganancias de masa a 550 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,4613	0,4633	0,4623	0,0014
20	2,2012	2,2270	2,2141	0,0183
50	2,0020	2,0369	2,0195	0,0247
100	2,3712	2,3977	2,3844	0,0187
200	2,5498	2,5597	2,5547	0,0070

Tabla E.4 Grosos de las capas (μm) a 550 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	4,0000	-
20	4,0000	14,000	18,000	3,5000
50	4,7210	7,6390	12,360	1,6181
100	8,3060	11,514	19,820	1,3862
200	9,0000	13,000	22,000	1,4444

Tabla E.5 Ganancias de masa a 650 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,6962	0,6988	0,6975	0,0018
20	5,2989	5,3256	5,3122	0,0189
50	5,6993	5,7153	5,7073	0,0113
100	5,1457	5,1706	5,1582	0,0176
200	6,9540	7,0606	7,0073	0,0754

Tabla E.6 Grosos de las capas (μm) a 650 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	3,4390	4,4870	7,9260	1,3047
20	17,000	25,000	42,000	1,4706
50	19,000	25,000	44,000	1,3158
100	21,270	28,270	49,540	1,3291
200	19,520	29,730	49,250	1,5231

Tabla E.7 Ganancias de masa a 750 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,7898	0,8160	0,8029	0,0186
20	5,9567	5,9654	5,9611	0,0062
50	6,7065	6,7242	6,7153	0,0125
100	8,5767	8,6009	8,5888	0,0171
200	10,165	10,175	10,170	0,0070

Tabla E.8 Grososres de las capas (μm) a 750 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	2,9730	8,5370	11,51	2,8715
20	21,710	39,050	60,760	1,7987
50	27,970	33,230	61,200	1,1881
100	29,000	48,810	77,810	1,6831
200	28,560	34,970	63,530	1,2244

Tabla E.9 Ecuaciones logarítmicas que describen el comportamiento de la ganancia de masa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 0,4123 \ln t + 0,3217$	0,9905
550 °C	$x = 0,3906 \ln t + 0,6136$	0,9154
650 °C	$x = 1,1050 \ln t + 1,0612$	0,9077
750 °C	$x = 1,7126 \ln t + 0,6895$	0,9871

Tabla E.10 Ecuaciones logarítmicas que describen el grosor de la capa total

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 3,1687 \ln t + 4,5821$	0,8187
550 °C	$x = 2,4233 \ln t + 2,5823$	0,8128
650 °C	$x = 8,1642 \ln t + 11,093$	0,9347
750 °C	$x = 11,294 \ln t + 16,989$	0,8501

Tabla E.11 Ecuaciones logarítmicas que describen el grosor de la capa externa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 3,2821 \ln t - 7,3034$	0,4900
550 °C	$x = 3,8671 \ln t - 7,0912$	0,9379
650 °C	$x = 4,8250 \ln t + 6,2745$	0,9386
750 °C	$x = 6,0832 \ln t + 12,466$	0,7092

Tabla E.12 Ecuaciones logarítmicas que describen el grosor de la capa interna

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 1,4806 \ln t - 1,0938$	0,8763
550 °C	$x = 2,4109 \ln t - 3,6259$	0,8918
650 °C	$x = 3,3392 \ln t + 4,8187$	0,9135
750 °C	$x = 5,2108 \ln t + 4,5227$	0,9444

Figura E.1 Grafica de linealización de ecuación de Arrhenius, donde GM: Ganancia de Masa y CT: Capa Total

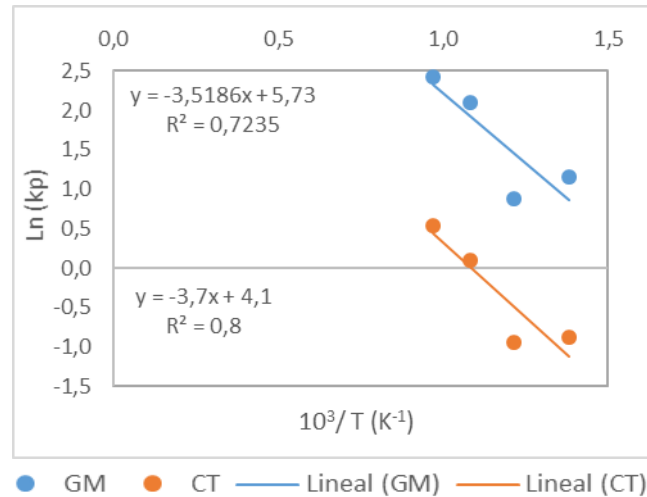


Figura E.2 Grafica de constantes cinéticas contra temperatura

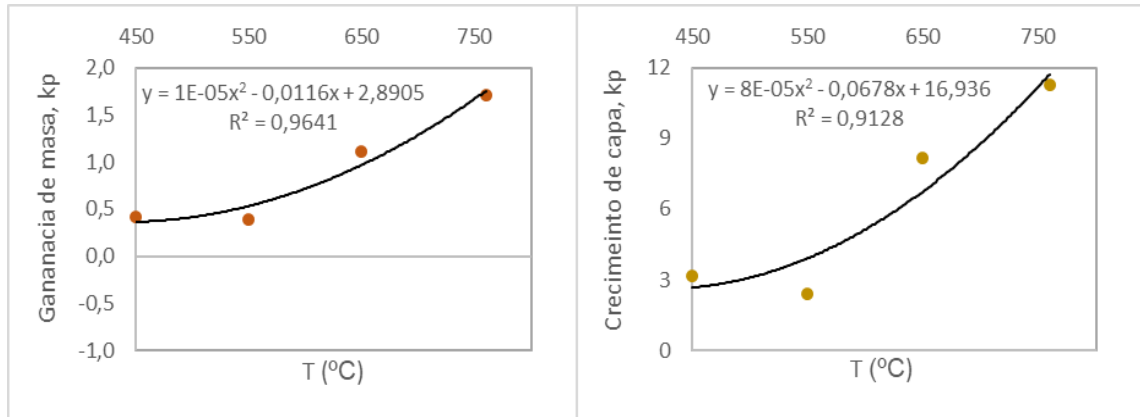


Figura E.3 Metalografía 100X: a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C y d) 750 °C para las muestras de 200 h

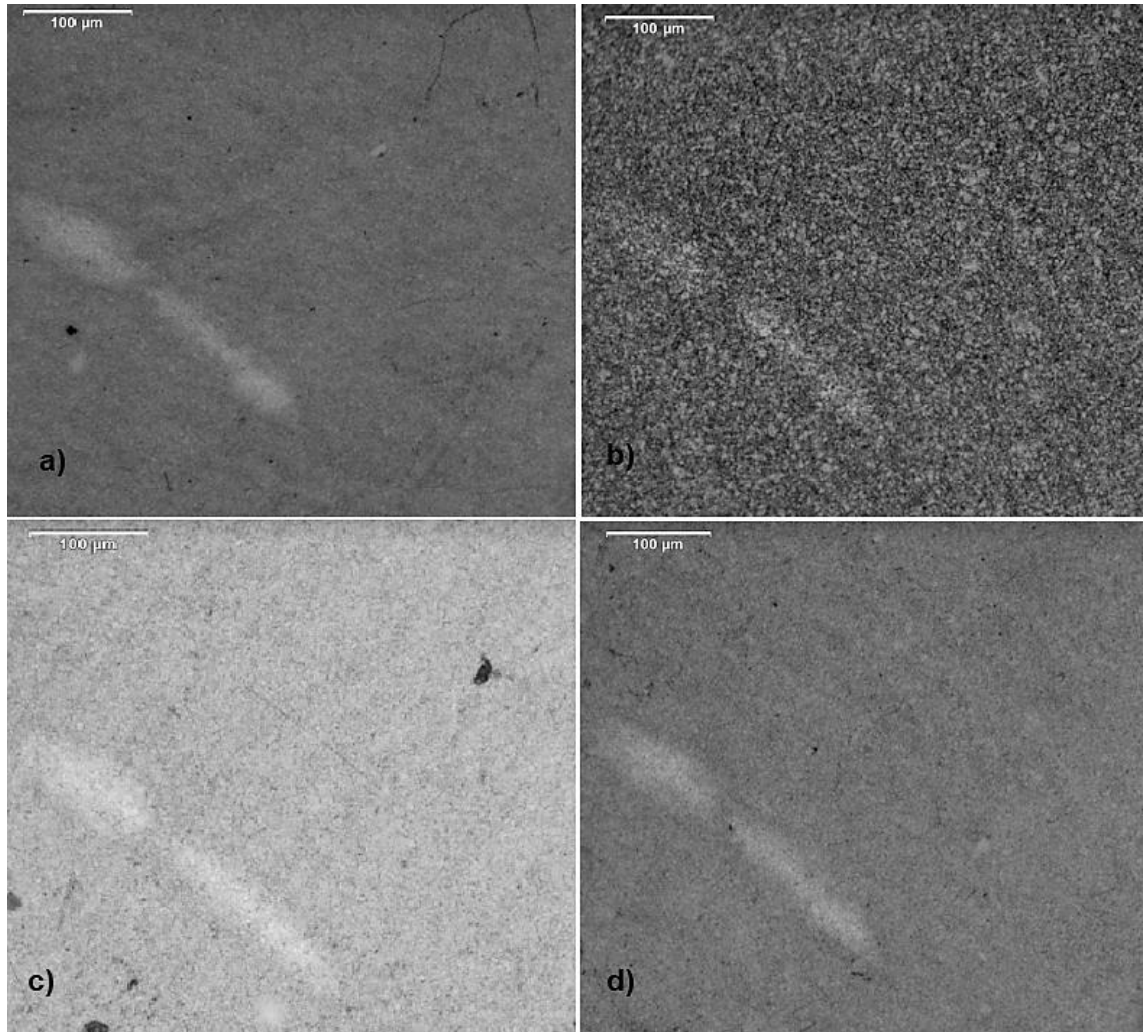


Tabla E.13 Mediciones de dureza (HRA) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	47,0	47,9	47,6	47,5	0,5
550 °C	47,1	48,1	46,4	47,2	0,9
650 °C	47,7	46,5	46,8	47,0	0,6
750 °C	46,2	46,1	45,7	46,0	0,3

Tabla E.14 Mediciones de microdureza (HV) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	242,9	248,3	237,5	242,9	5,4
550 °C	208,5	211,9	205,1	208,5	3,4
650 °C	249,0	255,6	242,4	249,0	6,6
750 °C	289,0	293,2	284,8	289,0	4,2

Anexo F. Otros resultados del capítulo de CGN y tablas de datos

Tabla F.1 Ganancias de masa a 450 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,1701	0,1705	0,1703	0,0003
20	0,4798	0,4934	0,4866	0,0096
50	0,8499	0,8533	0,8516	0,0024
100	1,3850	1,3887	1,3869	0,0026
200	1,5805	1,5825	1,5815	0,0014

Tabla F.2 Grosores de las capas (μm) a 450 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	-	-
20	0,9908	2,5062	3,4970	2,5295
50	2,1570	4,5460	6,7030	2,1076
100	3,8220	4,0000	7,8220	1,0466
200	4,0000	5,0343	9,0343	1,2586

Tabla F.3 Ganancias de masa a 550 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,1899	0,1994	0,1946	0,0067
20	1,0693	1,0718	1,0706	0,0018
50	1,7196	1,7354	1,7275	0,0112
100	2,2615	2,2640	2,2628	0,0018
200	2,7979	2,7982	2,7981	0,0002

Tabla F.4 Grosos de las capas (μm) a 550 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	-	-
20	4,5460	6,4140	10,9600	1,4109
50	7,1530	8,7270	15,8800	1,2200
100	8,0000	8,8480	16,8480	1,1060
200	9,3260	9,4710	18,7970	1,0155

Tabla F.5 Ganancias de masa a 650 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	1,0401	1,0524	1,0462	0,0087
20	6,1242	6,1872	6,1557	0,0446
50	8,6094	8,6169	8,6131	0,0053
100	11,504	11,512	11,508	0,0062
200	14,128	14,143	14,136	0,0104

Tabla F.6 Grosos de las capas (μm) a 650 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	4,3140	5,5360	9,8500	1,2833
20	24,620	24,180	48,800	0,9821
50	36,000	37,290	73,290	1,0358
100	47,210	53,490	100,70	1,1330
200	65,470	78,100	143,57	1,1929

Tabla F.7 Ganancias de masa a 750 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	2,5002	2,5120	2,5061	0,0083
20	9,2667	9,2734	9,2701	0,0048
50	13,176	13,197	13,187	0,0149
100	18,664	18,756	18,710	0,0654
200	23,182	23,387	23,284	0,1449

Tabla F.8 Grososres de las capas (μm) a 750 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	9,1500	9,0300	18,1800	0,9869
20	36,720	33,300	70,020	0,9069
50	58,570	60,930	119,50	1,0403
100	80,300	81,400	161,70	1,0137
200	95,000	96,700	191,70	1,0179

Tabla F.9 Ecuaciones parabólicas que describen el comportamiento de la ganancia de masa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,0133t + 0,0797$	0,9392
550 °C	$x^2 = 0,0398t + 0,3937$	0,9692
650 °C	$x^2 = 1,0058t + 12,048$	0,9670
750 °C	$x^2 = 2,7448t + 23,341$	0,9791

Tabla F.10 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa total

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,4448t + 6,8143$	0,9180
550 °C	$x^2 = 1,8045t + 33,043$	0,9101
650 °C	$x^2 = 85,210t + 546,25$	0,9884
750 °C	$x^2 = 174,06t + 197,57$	0,9791

Tabla F.11 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa externa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,1318t + 5,9931$	0,7623
550 °C	$x^2 = 0,4267t + 15,774$	0,8525
650 °C	$x^2 = 22,020t + 165,30$	0,9740
750 °C	$x^2 = 44,878t + 363,37$	0,9606

Tabla F.12 Ecuaciones parabólicas que describen el grosor de la capa interna

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x^2 = 0,0817t + 0,0801$	0,9912
550 °C	$x^2 = 0,4259t + 8,1206$	0,9378
650 °C	$x^2 = 20,611t + 109,89$	0,9949
750 °C	$x^2 = 42,160t + 628,18$	0,9184

Figura F.1 Grafica de linealización de ecuación de Arrhenius, donde GM: Ganancia de Masa y CT: Capa Total

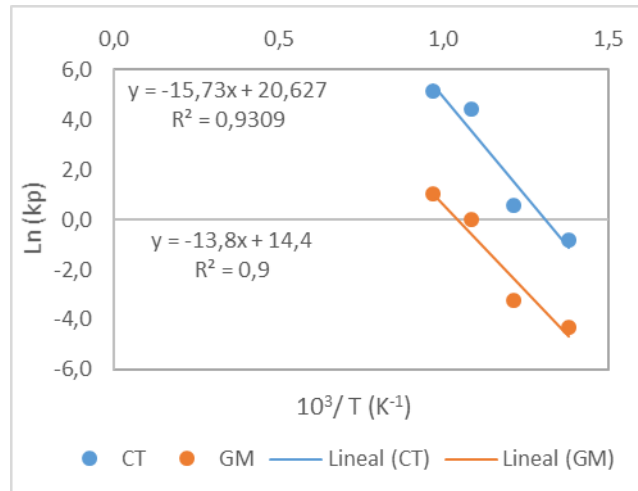


Figura F.2 Grafica de constantes cinéticas contra temperatura

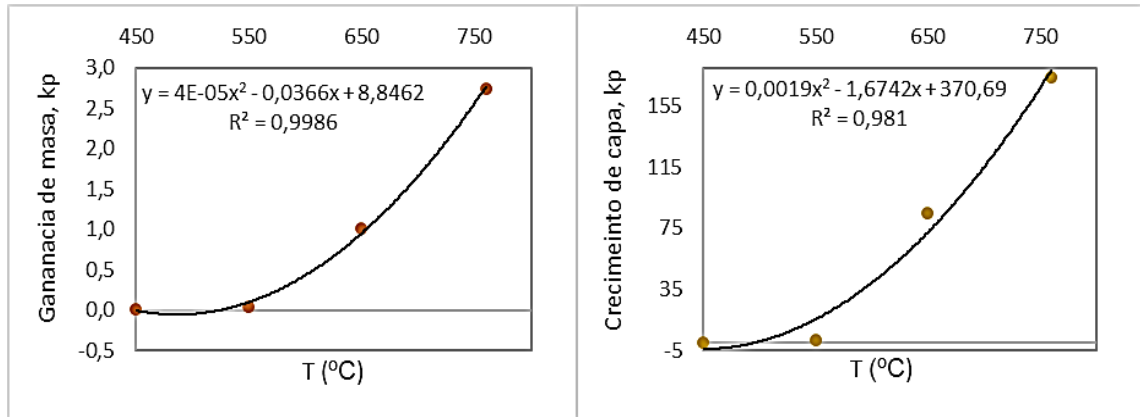


Figura F.3 Metalografía 100X: a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C y d) 750 °C para las muestras de 200 h

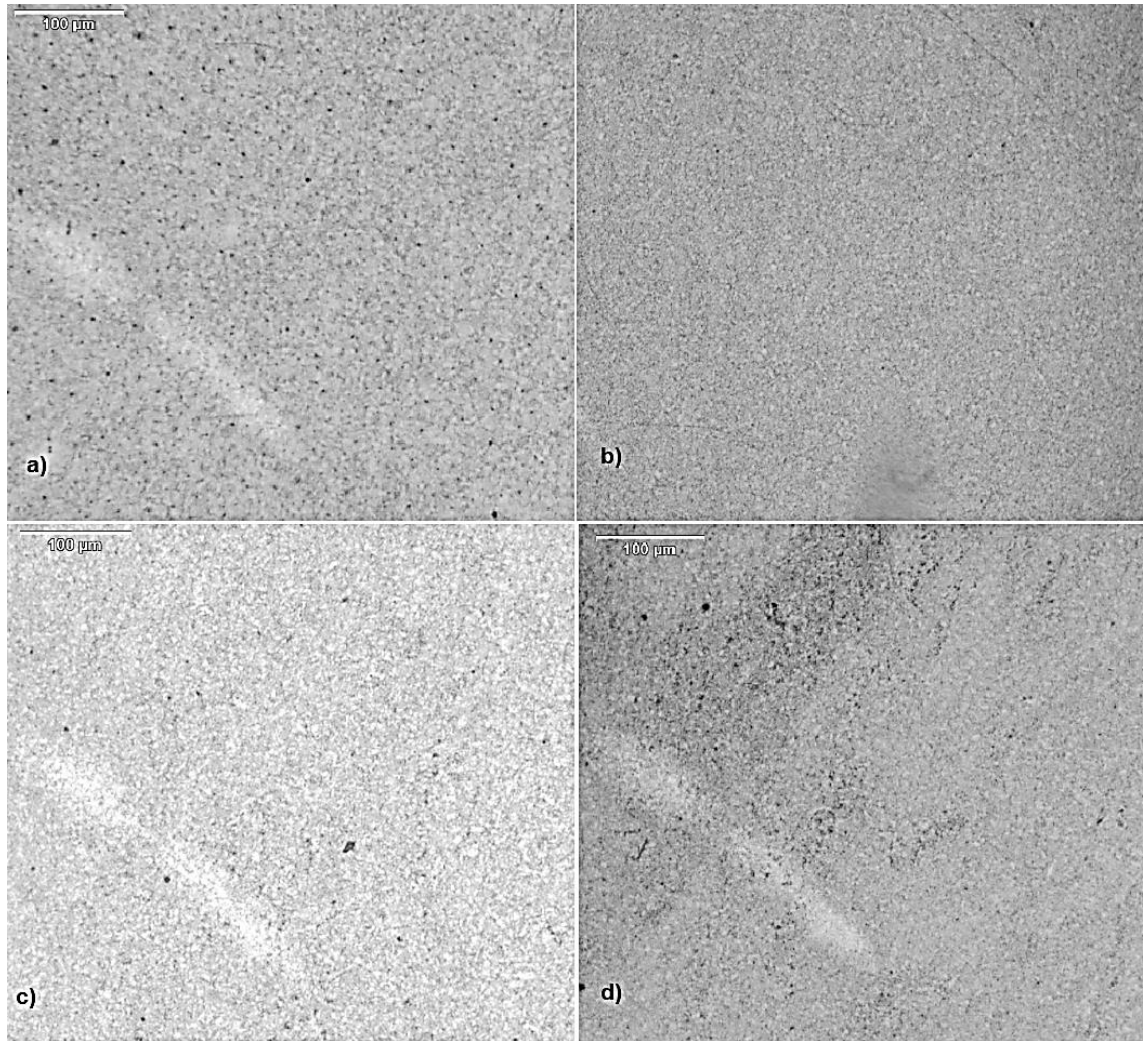


Tabla F.13 Mediciones de dureza (HRA) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	46,2	47,0	46,6	46,6	0,4
550 °C	41,4	45,1	46,1	44,2	2,5
650 °C	49,3	47,5	44,8	47,2	2,3
750 °C	46,9	48,0	46,7	47,2	0,7

Tabla F.14 Mediciones de microdureza (HV) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	260,8	256,7	258,7	258,7	2,1
550 °C	187,9	188,1	189,8	188,6	1,0
650 °C	228,9	226,6	227,8	227,8	1,2
750 °C	232,3	234,3	236,9	234,5	2,3

Anexo G. Otros resultados del capítulo de CGR y tablas de datos

Tabla G.1 Ganancias de masa a 450 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,3634	0,3665	0,3650	0,0022
20	0,9423	0,9555	0,9489	0,0093
50	0,9678	0,9787	0,9732	0,0077
100	1,0879	1,0532	1,0706	0,0245
200	1,3450	1,4774	1,4112	0,0936

Tabla G.2 Grososores de las capas (μm) a 450 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	3,0000	-
20	3,7880	6,7020	10,4900	1,7693
50	3,9050	4,1960	8,1010	1,0745
100	5,8280	10,4920	16,3200	1,8003
200	6,9940	8,7460	15,7400	1,2505

Tabla G.3 Ganancias de masa a 550 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,4432	0,4327	0,4380	0,0074
20	1,6289	1,6314	1,6302	0,0018
50	1,8632	1,8838	1,8735	0,0145
100	2,3589	2,3613	2,3601	0,0017
200	3,6987	3,5519	3,6253	0,1038

Tabla G.4 Grosos de las capas (μm) a 550 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	-	-	4,0000	-
20	5,5000	6,0100	11,510	1,0927
50	6,4593	7,3237	13,783	1,1338
100	8,3600	8,7960	17,156	1,0522
200	13,721	15,128	28,850	1,1026

Tabla G.5 Ganancias de masa a 650 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm²)	Cupón 2 (mg/cm²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm²)	Desviación estándar
1	0,6323	0,6329	0,6326	0,0004
20	4,4023	4,4055	4,4039	0,0023
50	4,7534	4,7843	4,7689	0,0219
100	5,3121	5,3448	5,3285	0,0231
200	6,6423	6,6910	6,6667	0,0345

Tabla G.6 Grosos de las capas (μm) a 650 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	3,5000	4,5000	8,0000	1,2857
20	21,290	19,850	41,140	0,9324
50	29,140	28,560	57,700	0,9801
100	29,430	29,140	58,570	0,9901
200	31,470	35,550	67,020	1,1296

Tabla G.7 Ganancias de masa a 750 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
1	0,7543	0,7542	0,7543	0,0001
20	6,8235	6,8505	6,8370	0,0191
50	7,1843	7,1709	7,1776	0,0095
100	7,4721	7,4671	7,4696	0,0036
200	12,036	12,050	12,043	0,0100

Tabla G.8 Grososres de las capas (μm) a 750 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
1	5,5000	6,5000	12,0000	1,1818
20	32,640	33,600	66,240	1,0294
50	42,550	47,640	90,190	1,1196
100	52,740	49,560	102,30	0,9397
200	65,690	68,360	134,05	1,0406

Tabla G.9 Ecuaciones que describen el comportamiento de la ganancia de masa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 0,1775 \ln t + 0,3571$	0,9412
550 °C	$x^2 = 0,0622t + 0,3315$	0,9795
650 °C	$x = 1,0808 \ln t + 0,7262$	0,9792
750 °C	$x = 1,8495 \ln t + 0,6379$	0,9017

Tabla G.10 Ecuaciones que describen el grosor de la capa total

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 1,1848 \ln t + 2,7239$	0,9504
550 °C	$x^2 = 3,9208t + 1,7498$	0,9685
650 °C	$x = 11,289 \ln t + 8,5303$	0,9853
750 °C	$x = 21,817 \ln t + 7,6022$	0,9732

Tabla G.11 Ecuaciones que describen el grosor de la capa externa

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 0,9060 \ln t + 0,2475$	0,6112
550 °C	$x^2 = 1,0863t - 1,4802$	0,9438
650 °C	$x = 5,7731 \ln t + 4,1094$	0,9841
750 °C	$x = 10,917 \ln t + 4,4254$	0,9618

Tabla G.12 Ecuaciones que describen el grosor de la capa interna

Temperatura	Ecuación	R ²
450 °C	$x = 1,0349 \ln t - 0,9852$	1,0000
550 °C	$x^2 = 0,8975t - 0,3896$	0,9702
650 °C	$x = 5,5157 \ln t + 4,4210$	0,9706
750 °C	$x = 10,900 \ln t + 3,1768$	0,9762

Figura G.1 Grafica de linealización de ecuación de Arrhenius, donde GM: Ganancia de Masa y CT: Capa Total

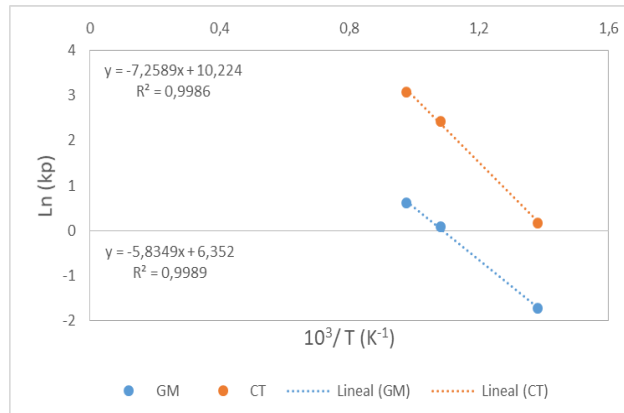


Figura G.2 Grafica de constantes cinéticas contra temperatura

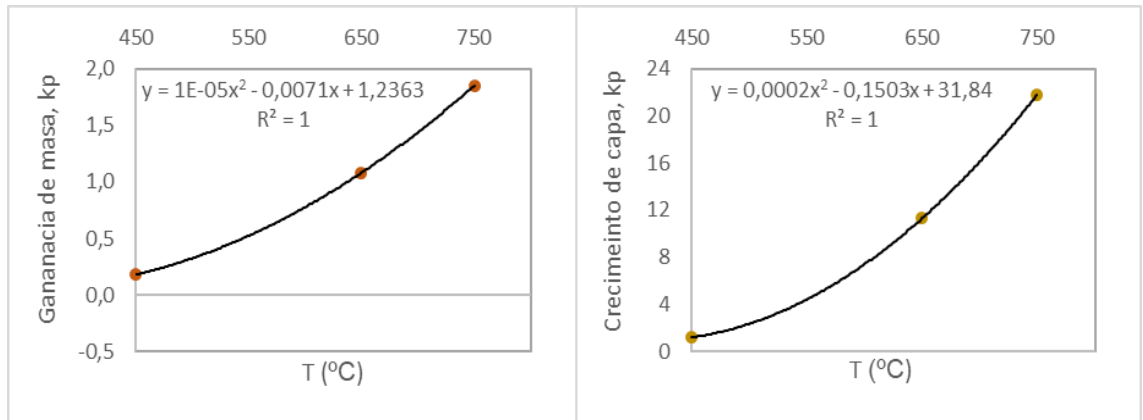


Figura G.3 Metalografía 100X: a) 450 °C, b) 550 °C, c) 650 °C y d) 750 °C para las muestras de 200 h

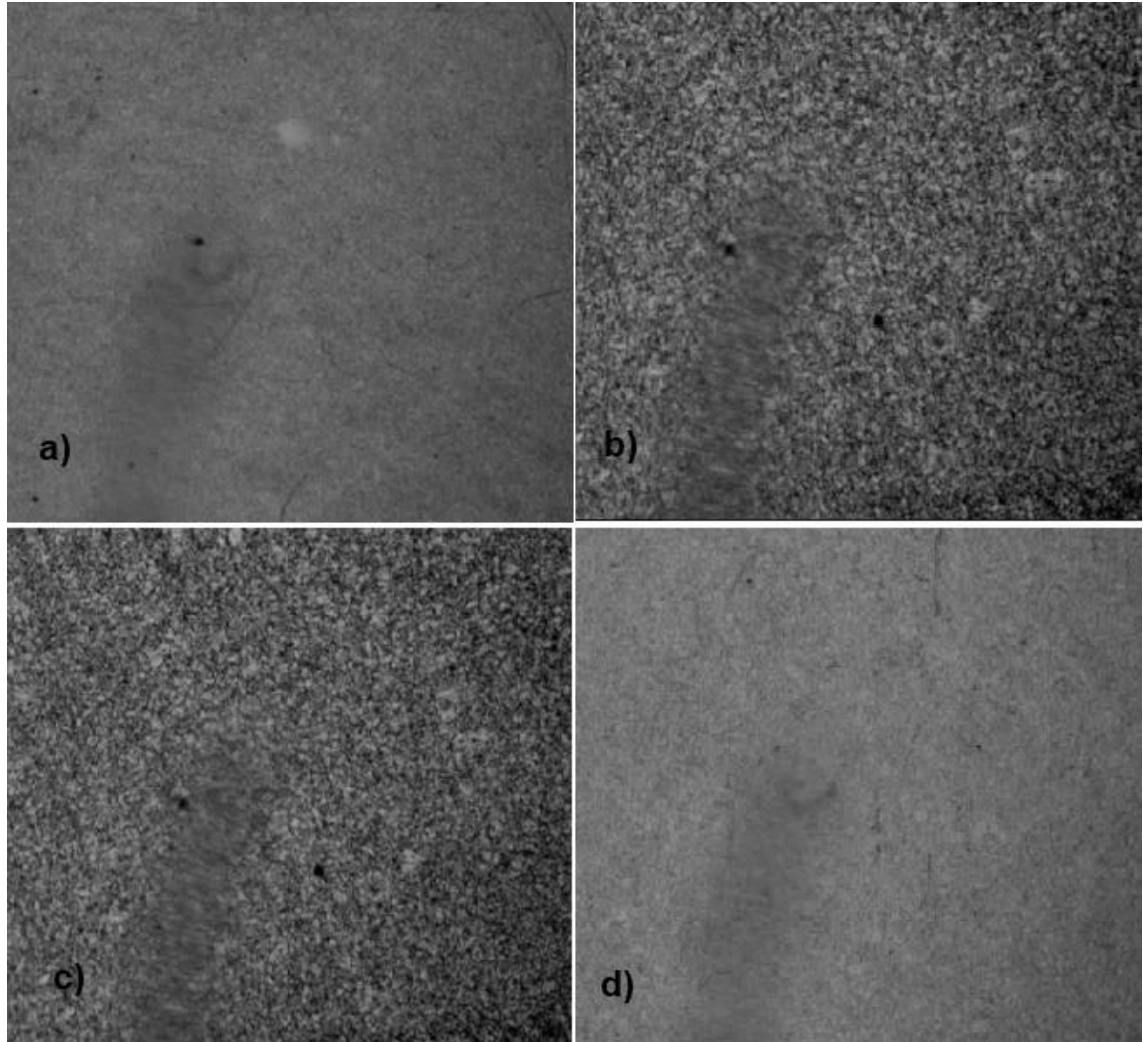


Tabla G.13 Mediciones de dureza (HRA) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	47,5	47,5	47,6	47,5	0,0
550 °C	47,6	47,9	46,2	47,2	0,9
650 °C	47,9	47,5	47,3	47,6	0,3
750 °C	45,6	45,1	44,5	45,1	0,6

Tabla G.14 Mediciones de microdureza (HV) después de 200 h

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
450 °C	242,5	245,2	241,0	242,9	2,1
550 °C	208,6	210,3	206,6	208,5	1,9
650 °C	245,7	249,3	240,7	245,2	4,3
750 °C	244,4	246,1	243,8	244,7	1,2

Anexo H. Otros resultados del capítulo de estudio de corrosión en una caldera y tablas de datos

Figura H.1 XRD de la capa de óxido formada en estudio de corrosión en una caldera

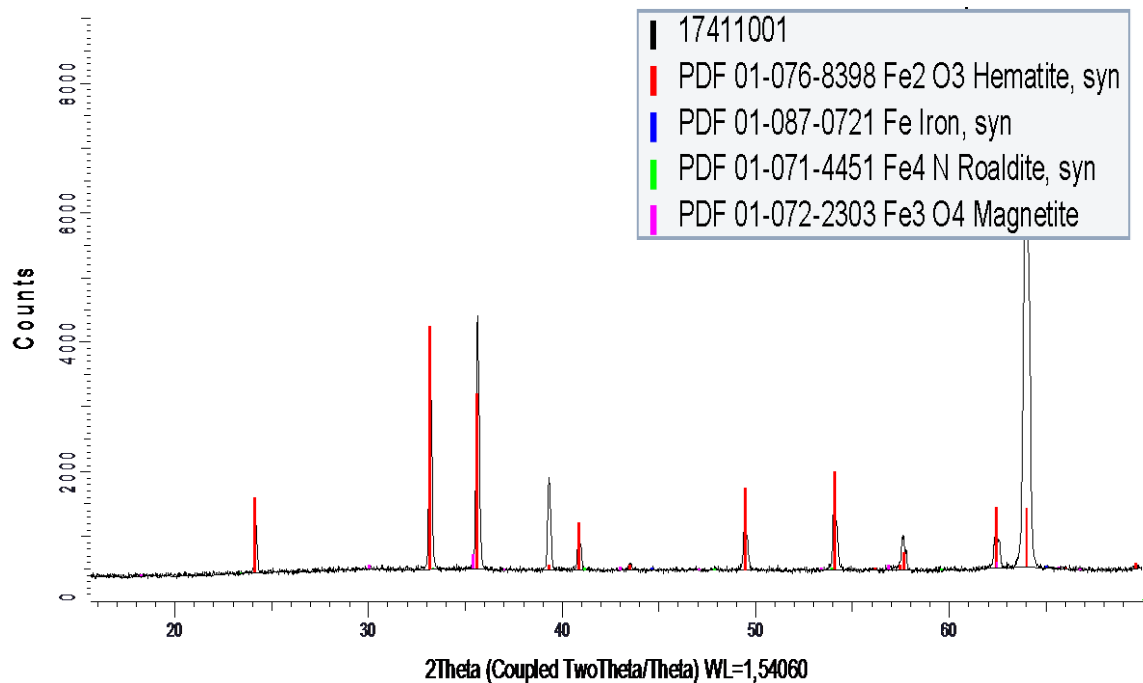


Tabla H.1 Ganancias de masa a 850 °C

Tiempo (h)	Cupón 1 (mg/cm ²)	Cupón 2 (mg/cm ²)	Ganancia de masa Promedio (mg/cm ²)	Desviación estándar
12	3,0283	3,1031	3,0657	0,0529
24	4,4123	4,4441	4,4282	0,0225
60	7,8234	7,7970	7,8102	0,0186
120	8,3247	8,4150	8,3698	0,0638
180	8,9986	9,0063	9,0024	0,0054

Tabla H.2 Grososres de las capas (μm) a 850 °C

Tiempo (h)	Capa interna (Ci)	Capa externa (Ce)	Capa total	Ce/Ci
12	15,880	16,030	31,910	1,0094
24	15,450	21,270	36,720	1,3767
60	28,000	28,530	56,530	1,0189
120	34,590	36,800	71,390	1,0639
180	46,030	48,390	94,42	1,0513

Tabla H.3 Ecuación que describe el comportamiento de la ganancia de masa y grosor de la capa total a 850 °C

	Ecuación	R ²
Capa total	$x^2 = 46,46t + 195,18$	0,9865
Ganancia de masa	$x = 2,2950 \ln t - 2,5243$	0,9575

Anexo I. Otros resultados del capítulo de estudio de corrosión en un recubrimiento y tablas de datos

Tabla I.1 Mediciones de grosores (nm) por AFM

	1	2	3	promedio	Desviación estándar
2 h	205	185	210	200	13
4 h	320	310	270	300	26
6 h	460	460	430	450	17
8 h	605	587	608	600	11
12 h	800	809	791	800	9

Tabla I.2 Datos para el cálculo de la ganancia de masa (mg/cm²) a 650 °C

	Sin recubrimiento	4 hR	8 hR	12 hR	Desviación Estándar R
1 h	0,6569	0,4542	0,8435	0,6164	0,1955
20 h	4,4526	3,7713	3,8200	4,0146	0,1287
50 h	7,4209	6,3423	6,6748	6,9343	0,2968
100 h	10,7543	8,5239	8,1914	9,0268	0,4206

Tabla I.3 Ecuaciones parabólicas que describen el comportamiento de la ganancia de masa a 650 °C

Temperatura	Ecuación	R²
4 h	$x^2 = 0,7384t + 0,2098$	0,9967
8 h	$x^2 = 0,6931t + 1,6874$	0,9744
12 h	$x^2 = 0,8337t + 0,7008$	0,9914
Sin recubrimiento	$x^2 = 1,1604 - 1,4906$	0,9990

Tabla I.4 Grososres de capas (μm) a 650 °C

	Sin recubrimiento	4 hR	8 hR	12 hR	Desviación Estándar R
20 h	41,82	40,80	41,24	44,15	1,82
50 h	60,00	48,08	46,04	58,14	6,48
100 h	99,08	68,78	55,08	61,20	6,86