

Evaluación de la corrosión isotérmica sobre el acero ASTM A335 P91 en un ambiente de
productos de combustión con H₂S

Oscar Humberto Sierra Castañeda

Proyecto de investigación para optar por el título de
Ingeniero Químico

Director

Viacheslav Kafarov

Ph.D. Ciencias técnicas

Codirector

Javier Sanabria Cala

Candidato a Doctorado en ingeniería química

Codirector

Anibal Alviz Meza

Ph.D. Ingeniería química

Universidad Industrial de Santander
Facultad de ingenierías físico-químicas
Escuela de ingeniería química
Bucaramanga, Santander

2019

Agradecimientos

El autor da sus más sinceros agradecimientos por el desarrollo de este proyecto;

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la escuela de Ingeniería Química y su planta docente por la orientación brindada en el trascurso de mi formación académica.

A COLCIENCIAS, por darnos la valiosa oportunidad de llevar a cabo este proyecto.

Al Ph.D. Viatcheslav Kafarov, por darnos la oportunidad de trabajar en uno de sus proyectos.

A M.Sc. Aníbal Alviz, por el tiempo dedicado, su guía y valiosa amistad.

Al grupo de investigación en corrosión (GIC), los técnicos de la Planta de Aceros, y los diferentes laboratorios del Parque Tecnológico Guatiguará, por la colaboración en el desarrollo de las diferentes pruebas realizadas

Tabla de Contenido

Introducción	12
1. Marco teórico	14
1.1 Propiedades del acero ASTM A335 P91	14
1.1.1 Composición inicial y caracterización del acero P91.	15
1.2 Estudio de la corrosión a altas temperaturas.....	18
1.3 Efectos corrosivos de los gases de combustión sobre el acero ASTM A335 P91	19
1.3.1 Oxidación.....	19
1.3.2 Nitridación.	19
1.3.3 Carburación.....	19
1.3.4 Sulfidación	20
1.4 Cinética de la oxidación a altas temperaturas	20
2. Objetivos	22
2.1 Objetivo General	22
2.2 Objetivos específicos	22
3. Diseño metodológico	23
3.1 Determinación de las condiciones analíticas y experimentales	24
3.1.1 Obtención de la composición molar del ambiente de combustión.	24
3.1.2 Calculo de los flujos volumétricos.....	25

3.1.3 Determinación de las temperaturas de trabajo y tiempo de exposición del acero.	26
3.2 Desarrollo del estudio cinético de corrosión.....	26
3.3 Caracterización de los materiales después la exposición.....	29
4. Resultados y discusión.....	31
4.1 Evaluación del estudio cinético.	31
4.1.1 Morfología y análisis elemental.....	35
4.1.2 Análisis y caracterización superficial de las fases cristalinas generadas.....	40
5. Conclusiones	42
6. Recomendaciones	43
Referencias Bibliográficas	44

Lista de Tablas

Tabla 1. Composición química del acero ASTM A335 P91	14
Tabla 2. Comparación de la composición molar de la mezcla de GR (C ₁) y el GN.....	24
Tabla 3. Composición molar simulada de los PTC.....	25
Tabla 4. Composición elemental del acero ASTM A335 P91.....	¡Error! Marcador no definido.
Tabla 5. Constantes cinéticas que representan la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P91 en un ambiente de combustión con H ₂ S a 650°C y 750°C.....	34

Lista de figuras

Figura 1. A. Fotografía de las diferentes secciones y equipos para el análisis por combustión de ASTM A335 P91. B. Diagrama PFD del montaje experimental 1) Cilíndro de CO ₂ /O ₂ 2) Cilíndro de H ₂ S/N ₂ 3) Cilindro de Ar 4) Válvula de paso triple 5) Flujómetro digital 6) Mezclador 7) Control de temperatura para el humidificador 8) Humidificador 9) Tubing con calentamiento 10) Manómetro de aguja 11) Porta muestras 12) Horno eléctrico tubular 13) Control de temperatura para el horno 14) Válvula de escape	28
Figura 2. Microscopio electrónico de Barrido FEI QUANTA 650 FEG ambiental (ESEM).....	29
Figura 3. Equipo de Difracción de rayos X (DRX)	30
Figura 4. Análisis por Microscopía SEM y Espectroscopia EDS de la superficie del acero P91 recibido previo a estudios de corrosión a alta temperatura.....	¡Error! Marcador no definido.
Figura 5. Difractograma obtenido del Análisis de XRD de la superficie del acero P91 antes de los estudios de corrosión a alta temperatura	¡Error! Marcador no definido.
Figura 6. Ganancia de masa ($\Delta m/cm^2$) del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de combustión con H ₂ S a 650°C.....	31
Figura 7. Análisis del comportamiento de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P91 a diferentes rangos de tiempos de exposición a 650°C.	32
Figura 8. Ganancia de masa ($\Delta m/cm^2$) del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de combustión con H ₂ S a 750°C.....	33
Figura 9. Análisis del comportamiento de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P91 a diferentes rangos de tiempos de exposición a 750°C.	33

Figura 10. Análisis por Microscopia SEM de las muestras a 1, 20 y 50h de exposición a 650°C.

..... ¡Error! Marcador no definido.

Figura 11. Comparación de los espectros SEM-EDS de las muestras de acero a 1h y 20h de exposición. 36

Figura 12. Análisis por Microscopia SEM de las muestras a 1, 20 y 50h de exposición a 750°C. 37

Figura 13. Análisis por Microscopia SEM de las muestras a 100h de exposición a 650°C. 37

Figura 14. Análisis por Microscopia SEM de las muestras a 100h de exposición a 750°C. 38

Figura 15. Análisis por DRX de las muestras obtenidas de Acero ASTM A335 P91 en un ambiente de productos de combustión con H₂S por 100 horas. A. 650°C. B. 750°C. 41

Resumen

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN ISOTÉRMICA SOBRE EL ACERO ASTM A335 P91 EN UN AMBIENTE DE PRODUCTOS DE COMBUSTIÓN CON H_2S *

AUTOR: OSCAR HUMBERTO SIERRA CASTAÑEDA**

PALABRAS CLAVE: Corrosión a altas temperaturas, Acero 9Cr-1Mo, gravimetría discontinua

DESCRIPCIÓN: Las estrategias para incrementar la eficiencia de los procesos de combustión, como el intercambio de corrientes combustibles entre el gas natural (GN) y gas de refinería (GR), alteran la composición de los productos de combustión comprometiendo la integridad de los materiales de fabricación de los equipos como el acero ASTM A335 P91. Este trabajo evalúa la velocidad con la que el material gana masa al estar expuesto a un ambiente con productos de combustión con H_2S mediante un estudio gravimétrico discontinuo a 650°C y 750°C, además caracteriza la morfología y composición de los productos de corrosión usando análisis de microscopía electrónica, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X y difracción de rayos X. El material reporta una ganancia de masa ajustada a un modelo parabólico durante las primeras 50h de exposición a 650°C y 750°C y un aumento en la velocidad proporcional a la temperatura, los fenómenos corrosivos continúan hasta las 200h sin señales de estabilización en las dos temperaturas. Los productos corrosivos corresponden a una capa dúplex con presencia de fallas y compuesta en su mayoría por óxidos de hierro (Hematita y Magnetita) en su fase superficial, con un aumento en la presencia de Cr en la fase más cercana a la interfase con la aleación. Se puede generar sulfatación sobre la superficie del material debido a la adsorción del SO_2 en el ambiente.

*Trabajo de grado

**Facultad de ingenierías fisico-químicas, Escuela de ingeniería química, Director: Ph.D. Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ph.D. Anival Alviz Meza. Codirector: Javier Sanabria Cala.

Abstract

TITLE: ISOTHERMAL CORROSION EVALUATION ON ASTM A335 P91 STEEL IN AN ENVIRONMENT OF COMBUSTION PRODUCTS WITH H₂S*

AUTHOR: OSCAR HUMBERTO SIERRA CASTAÑEDA**

KEYWORDS: High temperature corrosion, 9Cr-1Mo steel, discontinuous gravimetry

DESCRIPTION: Strategies to improve energy yield of combustion processes as the fuel exchange between natural gas (GN) and refinery gas (GR) can change the composition of the combustion products and raise the risk of failure on equipment construction materials as ASTM A335 P91 steel. This study evaluates the mass gain rate showed by the material after exposition to a combustion products environment with H₂S using a discontinuous gravimetric study at 650°C and 750°C, also the morphology and composition of solid products where studied by electronic microscopy, X-ray dispersive energy spectroscopy and X-ray diffraction. The Steel showed a mass gain with a parabolic behavior after the first 50 hrs of exposition at 650°C and 750°C and an improved corrosion rate after increase temperature. The corrosion process continues after 200 hrs without stabilization point. The solid products form a two-phases layer with failures and imperfections and compose by Hematite and Magnetite, but the concentration of Cr rises near the Steel-products interphase.

*Bachelor Thesis

**Facultad de ingenierías fisico-químicas, Escuela de ingeniería química, Director: Ph.D.Viatcheslav Kafarov. Codirector: Ph.D.Anival Alviz Meza. Codirector: Javier Sanabria Cala.

Introducción

Una de las estrategias implementadas para enfrentar el aumento en la demanda energética de la industria petroquímica, que alcanzó a ser el 37% de la energía consumida a nivel nacional (Yáñez, Ramírez, Uribe, Castillo, & Faaij, 2018), es la recuperación de las corrientes de residuos con contenido energético provenientes de procesos como el craqueo térmico y absorción de etano-etileno llamadas gas de refinería (GR) y su posterior aprovechamiento como combustible en procesos dentro de la refinería. La composición del GR varía dependiendo del proceso de origen y produce cambios en los parámetros del proceso de combustión como el incremento de la temperatura adiabática de llama y la presencia de agentes corrosivos no convencionales como el H_2S o SO_2 en la composición de los productos de combustión, factores que afectan directamente la vida útil de los equipos (O.Cala, 2014).

Este trabajo hace parte de un macro proyecto de Colciencias que busca estudiar la eficiencia, impacto ambiental, factibilidad económica y seguridad de los procesos de combustión en las refinerías. La seguridad de estos procesos se analiza desde las implicaciones que tiene aplicar el intercambio de corrientes combustibles sobre materiales utilizados en la fabricación de equipos que trabajan en procesos de combustión e intercambio de calor, tal como el acero ASTM A335 P91. La velocidad de corrosión de este acero ha sido previamente estudiada al ser expuesto a ambientes que favorecen fenómenos corrosivos específicos como la oxidación, carburación, nitruración y sulfidación a altas temperaturas (Ehlers & Young, 2006)(López & Ostos, 2018)(Ortiz, 2017)(Gil, 2003)(Aguilar & Gómez, 2018).

Durante esta investigación, se evaluó por gravimetría discontinua la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de combustión completa con H_2S en un horno de refinería y se identificaron mediante análisis instrumentales (SEM, EDS, DRX) los posibles productos sólidos generados sobre la superficie del material a temperaturas constantes de 650°C y 750°C a diferentes tiempos de exposición, con el fin de analizar sus propiedades protectoras, su homogeneidad y adherencia, parámetros que definen si un material puede ser usado de manera segura en un determinado proceso.

1. Marco teórico

1.1 Propiedades del acero ASTM A335 P91

Desde 1980 los aceros aleados con diferentes concentraciones de Cr y Mo han sido de uso común en procesos a altas temperaturas y han demostrado buenas propiedades mecánicas en aplicaciones que alcanzan los 700°C (Swanekamp, 2006). Buscando mejorar su desempeño y aumentar la exigencia de los materiales en los diferentes procesos donde se trabaja el acero, se ha hecho necesario agregar otros elementos a estas aleaciones, dando lugar al desarrollo del acero ASTM A335 P91 cuya composición ha sido modificada con Vanadio, manganeso y nitrógeno. En la tabla 1 se presenta la composición actual de este acero, descrita en la guía de fabricación de la ASTM («Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service», 2019).

Tabla 1.

Composición química del acero ASTM A335 P91

Elemento	% / Peso
C	0,08 – 0,12
Mn	0,3-0,6
P	0,2 max
S	0,1 max
Si	0,02 – 0,05
Cr	9 – 9,5
V	0,18 – 0,25
N	0,03 – 0,07
Ni	0,4 max
Al	0,04 max
Nb	0,06 – 0,1
Mo	0,85 – 1,05

(«Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service», 2019).

El porcentaje en peso reportado indica la concentración máxima permitida para el contenido de cada elemento en la mezcla, el cual debe controlarse cuidadosamente para asegurar los beneficios que aportan estos elementos, entre los que se destaca el efecto que aporta el manganeso, níquel y nitrógeno, que aumentan la resistencia a la termo fluencia, el niobio que promueve la estabilidad de la frontera de grano impidiendo que éstos crezcan, el aluminio el cual mejora la tenacidad en caliente del material y los bajos contenidos de azufre que favorecen la conformación en caliente (Mouayd, Koltsov, Sutter, & Tribollet, 2013).

Durante el proceso de fabricación de los aceros con contenido de Cr-Mo se somete el material a un normalizado y revenido a temperaturas entre los 700°C y 800°C, los cuales garantizan la formación de una microestructura con las propiedades mencionadas previamente. («Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service», 2019).

1.1.1 Composición inicial y caracterización del acero P91. Las muestras de acero estudiadas fueron suministradas por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), mientras que su composición fue obtenida por la técnica de espectroscopia de emisión atómica (Ver Tabla 4) (O.Cala, 2014).

Tabla 2.*Composición elemental del acero ASTM A335 P91*

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

Fuente: ICP

Por otra parte, en el análisis de SEM-EDS de la Figura 4 se se logran apreciar los elementos de mayor abundancia en un área cercana a la superficie del acero, por lo que se puede señalar una importante presencia de Fe, Cr, Mo y Mn, además de O, C, Al y Si, los cuales deben parte de su presencia a la oxidación y contaminación de la muestra durante su preparación superficial. De este resultado se destaca una alta difusión del Mn haciendo probable la formación de óxidos.

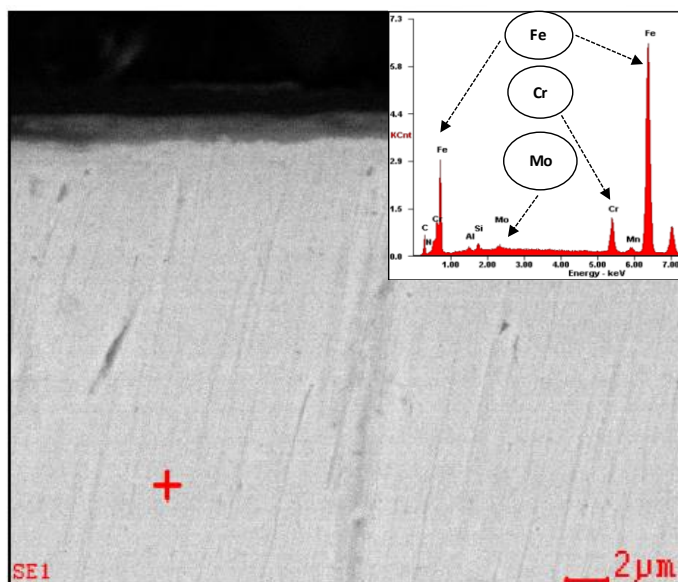


Figura 1. Análisis por Microscopía SEM y Espectroscopia EDS de la superficie del acero P91 recibido previo a estudios de corrosión a alta temperatura.

Con el propósito de determinar la existencia de compuestos cristalinos presentes a temperatura ambiente sobre el acero P91, se realizó un análisis rasante de Difracción de Rayos X (XRD) de una muestra.

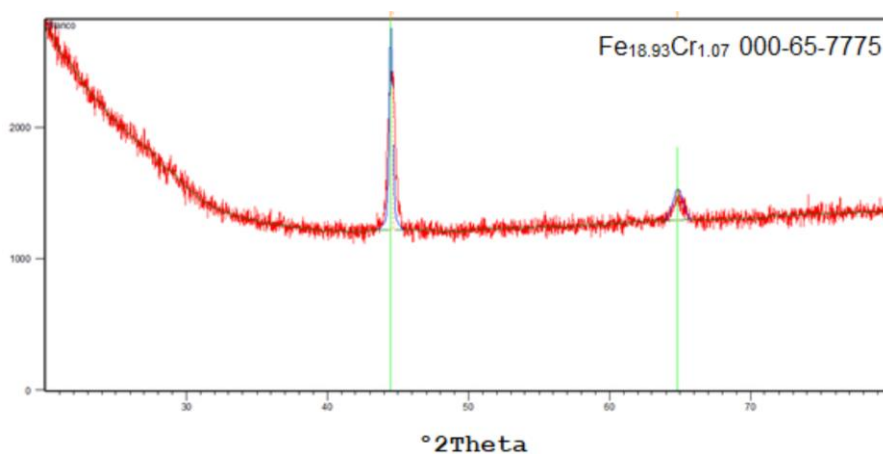


Figura 2. Difractograma obtenido del Análisis de XRD de la superficie del acero P91 antes de los estudios de corrosión a alta temperatura

Los resultados obtenidos fueron analizados y comparados con la base de datos de la ICCD a través del software XHP, permitiendo obtener como fase principal un acero Fe-Cr con la relación $\text{Fe}_{18.93}\text{Cr}_{1.07}$ (Ficha 000-65-7775)(Alviz Meza, 2018). la ausencia de otras fases cristalinas de puede ser explicada por alcance de esta técnica, o por la naturaleza amorfa de otros óxidos.

1.2 Estudio de la corrosión a altas temperaturas

Los estudios de la corrosión continua a altas temperaturas en el laboratorio se basan en simular de manera simplificada las condiciones a las cuales estaría expuesto el material durante la operación de un equipo y los experimentos son realizados controlando principalmente la composición química del ambiente, la presión y la temperatura. (Peña-Ballesteros & Vásquez-Quintero, 2011)(Ehlers & Young, 2006)(Rouillard & Furukawa, 2016)(Gil, 2003).

El cambio en la masa del material se usa como una variable representativa de la velocidad con la que la superficie de la aleación reacciona con una determinada mezcla de gases en condiciones de operación (temperatura y presión) constantes. Si en los datos se observa un aumento gradual en la masa de la muestra se puede inferir la formación de una capa de productos sólidos sobre la misma y una disminución en la masa puede indicar tanto que la capa formada sufre desprendimiento de la superficie como la posible producción de óxidos volátiles que estarían siendo arrastrados por los gases en la tubería (Lai, 2007).

1.3 Efectos corrosivos de los gases de combustión sobre el acero ASTM A335 P91

1.3.1 Oxidación. La resistencia a la corrosión de los materiales para operación a altas temperaturas depende de la oxidación. Se ha encontrado que la presencia de vapor de agua favorece la formación de óxidos como el Cr_2O y Fe_2O_3 , los cuales crean una capa estable, adherida a la superficie del material y con un alto punto de ebullición que disminuye la difusión del oxígeno hacia la interfaz oxido-aleación (López & Ostos, 2018)(Ehlers & Young, 2006)(Zurek, De Bruycker, Huysmans, & Quadakkers, 2014). Por otro lado, una presencia significativa de óxidos como el MoO_3 , puede afectar las propiedades mecánicas de la capa formada y causar fallas que favorecen la corrosión localizada, comprometiendo la seguridad del proceso (Gil, 2003).

1.3.2 Nitridación. La producción de nitruros superficiales requiere de una atmósfera con baja presión parcial de oxígeno (poco común en ambientes derivados de la combustión) sin embargo, el nitrógeno gaseoso puede difundir a través de porosidades y fallas en la capa de óxidos y reaccionar con la aleación.

Se han reportado grietas en las capas superficiales que promueven la nitruración en las interfaces con la aleación al exponer el acero P91 a un ambiente con alta presencia de N_2 y O_2 (Ortiz, 2017).

1.3.3 Carburación. La reacción de carburación requiere temperaturas superiores a los 450°C y afecta principalmente la microestructura del material (Gil, 2003). Se ha reportado la difusión de carbono en aleaciones Fe-Cr en ambientes altamente carburantes bajo temperaturas entre los 450°C y 800°C (Ghenou, Monceau, Zhang, & Young, 2011).

1.3.4 Sulfidación. A temperaturas superiores a los 230°C la interacción de la superficie metálica con el H₂S presente en el ambiente puede generar sulfuros con puntos de fusión por debajo de los 450°C-750°C acelerando los procesos de corrosión y poniendo en riesgo la seguridad del proceso (Gil, 2003). La presencia de SO₂ en ambientes entre los 450°C y 600°C genera la reacción de la aleación y puede producir el desprendimiento de las capas superficiales (Nützmann, Kranzmann, & Stephan-Scherb, 2018).

1.4 Cinética de la oxidación a altas temperaturas

Las propiedades protectoras de la capa formada por los productos de corrosión se analizan a partir de la velocidad con la que la masa de las muestras cambia. Un análisis gráfico del cambio de masa en función del área de exposición ($\Delta m/A$) vs. tiempo ayuda a describir el comportamiento del material en operación continua bajo las condiciones experimentales.

$$a) (\Delta m/A)^2 = K_p * t \quad b) \Delta m/A = K_p * t \quad c) \Delta m/A = K_p * \log(t)$$

Ecuación 1. a) Tendencia parabólica b) Tendencia lineal c) Tendencia logarítmica

Una capa sin propiedades protectoras puede ser descrita a través de una tendencia lineal (Ecuación 1b), donde la velocidad de formación de la capa de óxido es directamente proporcional al tiempo de exposición. Un metal con este comportamiento no debe ser usado en ninguna aplicación ingenieril ya que predice una corta vida útil y el riesgo de perder la integridad del material utilizado en el equipo durante la operación. (Utsunomiya, Hara, Matsumoto, & Azushima, 2014).

Otro posible comportamiento de los cambios en la relación $\Delta m/\text{Area}$ vs tiempo en el material evaluado puede ser ajustado a una tendencia logarítmica (Ecuación 1c), indicando que una capa formada rápidamente impide la reacción del material con la fase gaseosa reaccionante, asociado a la protección que esta genera debido a su incremento en la densidad. Este comportamiento es común en metales que se oxidan a bajas presiones y temperaturas cercanas a la ambiente (Khanna, 2018).

Adicionalmente, cuando la capa de productos sólidos generada permite que los átomos gaseosos difundan a través de ella, la velocidad de reacción presenta un comportamiento inversamente proporcional donde a medida que la capa crece se dificulta el proceso de difusión, originando que la ganancia de masa disminuya, este comportamiento se describe mediante una ecuación parabólica (Ecuación 1a) (Isecke, Schütze, & Strehblow, 2011).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar la velocidad de corrosión del acero ASTM 335 P91 en contacto continuo con una mezcla de gases (O_2 , N_2 , H_2S , CO_2 , vapor de H_2O) a diferentes temperaturas ($650^\circ C$ y $750^\circ C$).

2.2 Objetivos específicos

Evaluar la influencia del tiempo de exposición y la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero ASTM 335 P91 en un ambiente que simula una mezcla de gases (O_2 , N_2 , H_2S , CO_2 , vapor de H_2O) típicos de combustión en refinería.

Establecer el modelo cinético que predomina en el fenómeno de combustión simulado.

Caracterizar los productos de corrosión formados mediante la aplicación de Difracción de Rayos X (DRX) y Espectrometría Electrónica de Barrido (SEM) acoplada con espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS).

3. Diseño metodológico

La metodología que se desarrolló en este trabajo de grado se estructuró en 3 bloques principales de trabajo:

1. Determinación de las condiciones analíticas y experimentales para la corrosión isotérmica sobre el acero ASTM A335 P91 en un ambiente de productos de combustión con H_2S
2. Desarrollo del estudio cinético de corrosión del acero ASTM A335 P91 bajo condiciones previamente establecidas de combustión.
3. Caracterización de los materiales después la exposición al ambiente de combustión.

El trabajo experimental se realizó en el laboratorio del Grupo de Investigación en Corrosión (GIC) bajo la dirección de Ingeniero Javier Sanabria en la Sede Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander. Los aceros con el que se realizaron los experimentos fueron suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), y su composición inicial fue obtenida previamente (Seccion). Todos los reactivos y gases empleados fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, Oxxi de Colombia) y fueron usados sin previa purificación.

3.1 Determinación de las condiciones analíticas y experimentales

3.1.1 Obtención de la composición molar del ambiente de combustión. La selección de la mezcla de gases se tomó de un estudio previo desarrollado en el mismo laboratorio, y el resultado se seleccionó teniendo como criterio 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). Los valores nominales establecidos se presentan en la Tabla 1. Se seleccionó la mezcla C1, considerando que la refinería colombiana, actualmente, busca reutilizar los GR ecoeficientemente como complemento o sustituto al Gas Natural (GN).

Tabla 3.

Comparación de la composición molar de la mezcla de GR (C₁) y el GN

Compuesto	C ₁ Concentración [%mol]	GN Concentración [%mol]
CH ₄	55	97
C ₂ H ₆	10	1
C ₃ H ₈	0	1
C ₄ H ₁₀	4	0
C ₂ H ₄	5	0.5
C ₃ H ₆	2	0.5
H ₂ S	4	0
H ₂	20	0
IW [BTU/ft ³]	1273.3	1271.9

Fuente: (O.Cala, 2014)

La composición de los PTC se calculó en un estudio anterior mediante una simulación en el software ASPEN HYSYS 8.6 donde se alimentó una corriente precalentada de combustible con la composición del GR intercambiable (C₁) a un reactor batch (CRV-101), las propiedades fisico-químicas de los compuestos fueron simuladas con las ecuaciones de estado de Peng-Robinson

(Cala, Meriño, Kafarov, & Saavedra, 2015) y la composición resultante de la simulación de los PTC fue usada como composición de la mezcla modelo de gases en los experimentos realizados en el estudio cinético de corrosión del acero ASTM A335 P91 desarrollado en este trabajo. Los valores se presentan en la Tabla 2.

Tabla 4.

Composición molar simulada de los PTC

Compuesto	Concentración [% mol]
CO ₂	9.1
O ₂	1.74
N ₂	72.15
H ₂ O	16.67
H ₂ S	0.34

Fuente: Autor

3.1.2 Cálculo de los flujos volumétricos. Para determinar el volumen del gas por unidad de tiempo se usó una base de cálculo de 20 g de mezcla gaseosa/hora. A partir del peso molecular de cada componente, su respectiva densidad y las fracciones molares se determinaron los flujos volumétricos que debían ser alimentados por los cilindros al sistema de reacción. Las mezclas gaseosas en los cilindros utilizados fueron: N₂/H₂S (98.5%-0.15%mol respectivamente) y CO₂/O₂ (84%-16%mol respectivamente), y los flujos calculados y establecidos para suministrar a la red de tubería experimental fueron 64.4 cm³/min para la mezcla de H₂S/N₂ y 27.9 cm³/min para el CO₂/O₂ manteniéndose siempre el flujo constante dentro del sistema de reacción. Para incluir el vapor de agua en la mezcla modelo se utilizó un humidificador, el cual fue previamente calibrado a través de una trampa de vapor que usando un lecho de esferas de sílice midió la cantidad de humedad

arrastrada por la mezcla a diferentes temperaturas, escogiéndose la necesaria para garantizar un flujo de vapor de agua de $0.035 \text{ cm}^3/\text{min}$. Adicionalmente se calentó la tubería con resistencias eléctricas durante los experimentos para impedir la condensación del vapor y así controlar reacciones indeseadas.

3.1.3 Determinación de las temperaturas de trabajo y tiempo de exposición del acero.

Diferentes temperaturas en las que se ha evaluado el acero P91 han sido reportadas tanto en la literatura como en hornos de refinería colombiana in situ varían entre $450\text{-}750^\circ\text{C}$ (Nemojon & Tovar, 2015)(Zurek et al., 2014) (Gil, 2003). En este trabajo se reportan los resultados obtenidos a 650°C y 750°C siguiendo la norma ASTM para experimentación con corrosión en procesos isotérmicos («Standard Guide for Laboratory Simulation of Corrosion Under Insulation», 2013). En lo relacionado a los tiempos de exposición, estudios a nivel de laboratorio típicamente manejan horas de exposición y el máximo número de horas reportado es 8000 horas (Rouillard & Furukawa, 2016). En este punto también se tuvieron en cuenta los tiempos de estabilidad cinética reportados, los cuales varían entre 50h y 800h de exposición (Castañeda, Bolívar, & Pérez, 2010)(Peña-Ballesteros & Vásquez-Quintero, 2011)(Zurek et al., 2004). En este trabajo se estudió el comportamiento cinético de las películas depositadas sobre el acero P91 a 1h, 20h, 50h, 100h y 200 h de exposición.

3.2 Desarrollo del estudio cinético de corrosión

Los experimentos se llevaron a cabo usando un arreglo de dos hornos eléctricos tubulares conectados en serie mediante tubing de acero inoxidable con 5mm de diámetro el cual fue

recubierto con resistencias eléctricas tipo cordón para evitar la condensación del vapor presente en la mezcla. En el horno 1 se realizaron los experimentos a 650°C y el horno 2 a 750°C. Los gases de combustión (PTC simulados) fueron alimentados por diferencia de presión desde tres cilindros con mezclas comerciales de CO₂/O₂, H₂S/N₂ y Ar respectivamente. El flujo fue controlado de manera manual mediante flujómetros digitales conectados a la válvula de cada cilindro, y se ubicaron manómetros de aguja a la entrada y salida del primer horno para garantizar presión atmosférica constante y detectar posibles taponamientos de las líneas durante los estudios. Adicionalmente, se hizo pasar la mezcla de gas por un humidificador previamente calibrado antes de ser alimentada a los hornos.

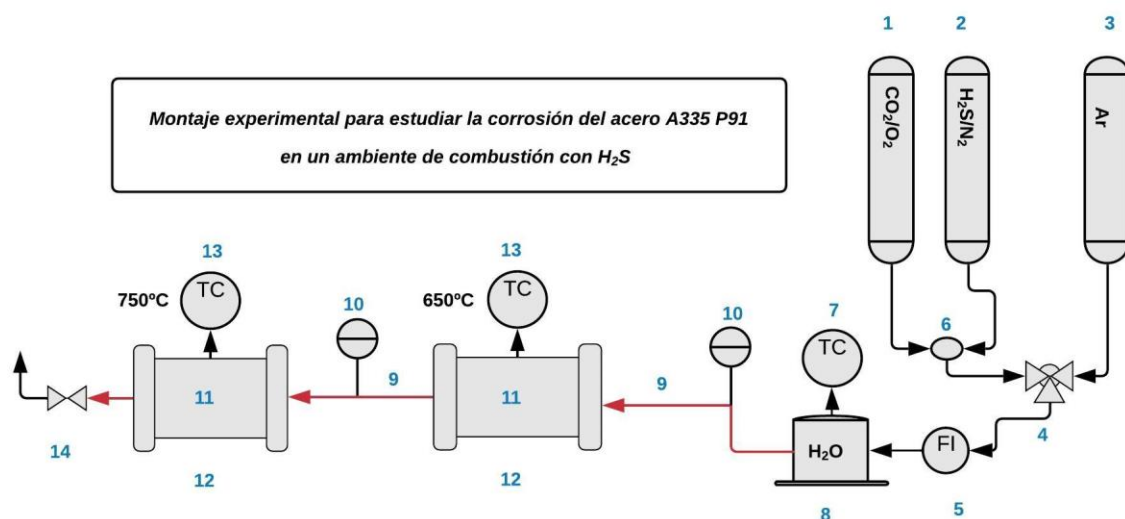
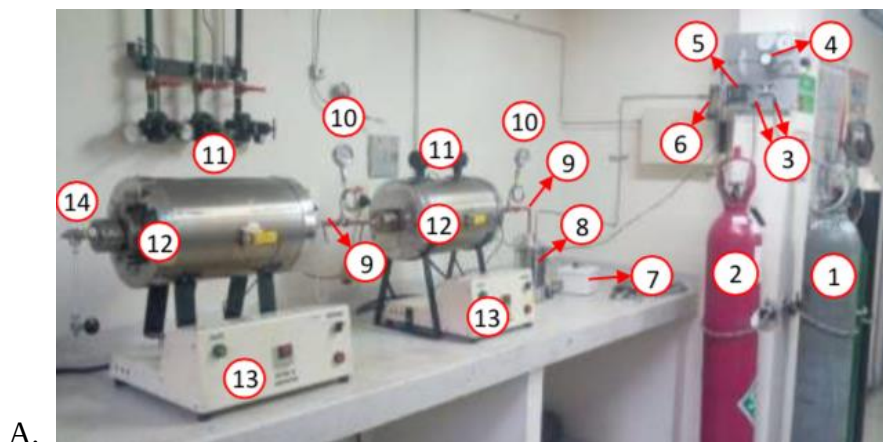


Figura 3. **A.** Fotografía de las diferentes secciones y equipos para el análisis por combustión de ASTM A335 P91. **B.** Diagrama PFD del montaje experimental 1) Cilíndro de CO_2/O_2 2) Cilíndro de H_2S/N_2 3) Cilindro de Ar 4) Válvula de paso triple 5) Flujómetro digital 6) Mezclador 7) Control de temperatura para el humidificador 8) Humidificador 9) Tubing con calentamiento 10) Manómetro de aguja 11) Porta muestras 12) Horno eléctrico tubular 13) Control de temperatura para el horno 14) Válvula de escape

Durante los experimentos se ubicaron dos muestras de acero de $10\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$ (área de exposición de 4.11 cm^2) en el centro de cada horno (junto a la termocupla). La muestra de acero

sometida a exposición fue previamente desbastada con papel de SiO con tamaño de grano de 180, 320, 400 y 600 para lograr una mejor adhesión de los productos corrosivos y sometida a un baño ultrasónico para eliminar posibles contaminantes sobre la superficie. Las muestras expuestas al ambiente corrosivo por 10 horas o menos, no fueron caracterizadas por Difracción de rayos X (XRD), debido a la baja formación de productos significativos en este tiempo. La masa de cada muestra de acero se midió antes y después por triplicado en una balanza digital. Los datos obtenidos en el estudio gravimétrico se utilizaron para determinar los parámetros cinéticos que describen la velocidad de corrosión del acero P91 durante la exposición en un ambiente de productos de combustión con H_2S .

3.3 Caracterización de los materiales después la exposición

El acero resultante de la exposición al ambiente de combustión a diferentes tiempos de reacción fue caracterizado por Microscopia electrónica de Barrido (SEM), Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y un análisis de Difracción de Rayos X (XRD).

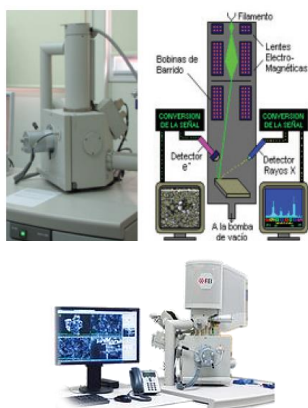


Figura 4. Microscopio electrónico de Barrido FEI QUANTA 650 FEG ambiental (ESEM)

El análisis de SEM-EDS se desarrolló en un Microscopio electrónico de Barrido FEI QUANTA 650 FEG ambiental (ESEM). Para este análisis se realizó el montaje de la muestra en Baquelita y se preparó la sección transversal desbantando la superficie con papel abrasivo de SiO 180, 320, 400, 600 y 1200. Posteriormente fueron pulidas las muestras con paños y solución de Alúmina de 0.5 micras hasta dejar la superficie tipo espejo de acuerdo con la norma ASTM E3-11 («Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens», 2001). El análisis por SEM permitió determinar la morfología de las capas de óxidos depositadas y la medición de los grosores de las capas de óxidos depositadas. Adicionalmente, se realizaron análisis por EDS puntuales en las capas de óxido permitiendo obtener la respectiva composición elemental.



Figura 5. Equipo de Difracción de rayos X (DRX)

Los análisis por XRD se realizaron sobre las muestras expuestas al ambiente de combustión durante 100h a 650°C y 750°C y se desarrollaron en un difractómetro D8 ADVANCE BRUKER operando en geometría DaVinci equipada con un tubo de rayos X (radiación $\text{CuK}\alpha$: $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 40 kV y 30 mA) con un filtro de níquel y un detector LynxEye unidimensional. El rango de exploración fue de $3.5^\circ - 70.0^\circ 2\theta$ con un tamaño de paso de 0.015° y un tiempo de conteo de 2 s por paso. Los datos de la muestra se recogieron a temperatura ambiente (298 K). Los resultados obtenidos fueron comparados con patrones usando el software X'Pert HighScore Plus (XHP) del

International Centre of Diffraction Data (ICDD) permitiendo la identificación de las fases cristalinas presentes en cada muestra.

4. Resultados y discusión

4.1 Evaluación del estudio cinético.

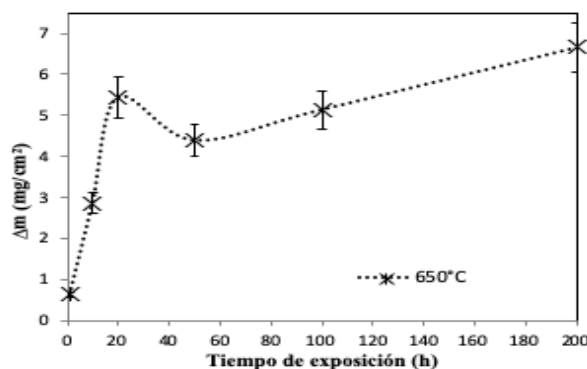


Figura 6. Ganancia de masa ($\Delta m/\text{cm}^2$) del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de combustión con H_2S a 650°C

Los resultados del estudio gravimétrico discontinuo realizados a 650°C se presentan en la Figura 6. Un análisis preliminar de la pérdida de masa en función del tiempo de exposición permitió ajustar los datos a una función logarítmica, pero con un coeficiente R^2 muy bajo ($R^2 = 0.8709$). Pretendiendo encontrar la ley cinética que describa mejor el crecimiento de las capas, se realizó su análisis por trozos o secciones. La primera sección entre 1-50h y la segunda entre 50-200h de exposición, tal y como se aprecia en la Figura 7.

Durante las primeras 50h de exposición a 650°C (Figura 7A) se observa un comportamiento que se ajusta a una función parabólica (polinomio de 2do orden, $R^2=0.983$) característico de procesos dominados por procesos de difusión en estado sólido, típico de capas con tendencia protectora. Después de las 50h de exposición a 650°C (Figura 7B), la ganancia de masa aumenta de manera proporcional al tiempo de exposición y se describe mediante una ecuación lineal ($R^2=1$), cuya explicación física se traduce en procesos de oxidación agresivos, donde las capas formadas no pasivan los fenómenos difusivos elementales. Los datos obtenidos permitieron determinar que la velocidad de corrosión del acero expuesto a gases de combustión a 650°C es de 22.9 mpy confirmandose un proceso corrosivo severo.

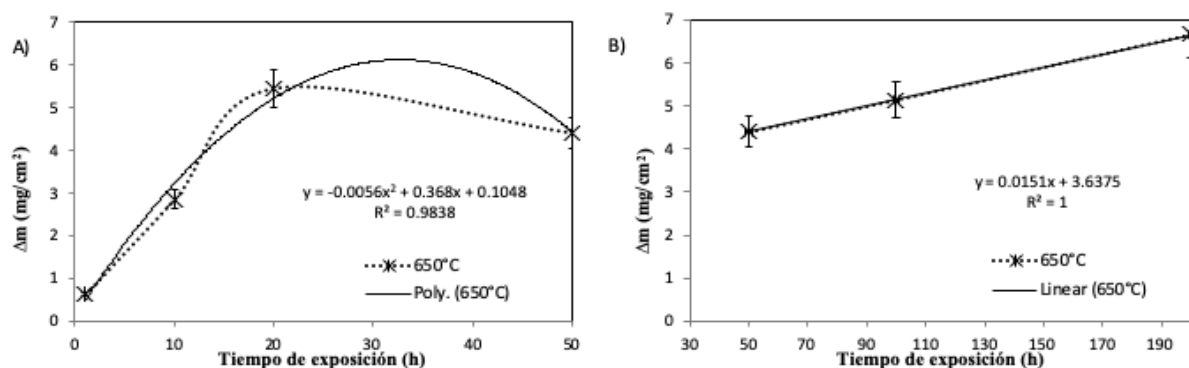


Figura 7. Análisis del comportamiento de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P91 a diferentes rangos de tiempos de exposición a 650°C.

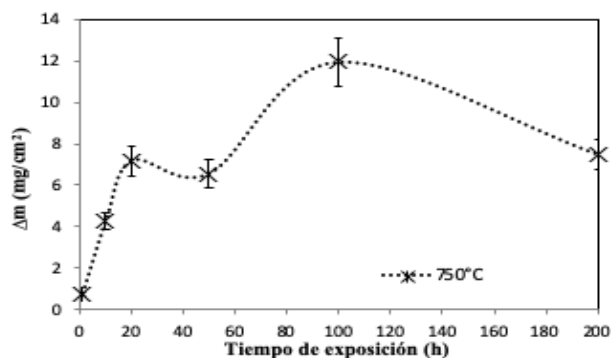


Figura 8. Ganancia de masa ($\Delta m/\text{cm}^2$) del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de combustión con H_2S a 750°C

Un análisis del comportamiento en la ganancia de masa del acero a 750°C se presenta en la Figura 8. Ajustando los valores a una función en todo el rango de tiempo de exposición del acero, se observa que la tendencia se ajusta a una función polinómica con un coeficiente correlación R^2 bastante bajo ($R^2=0.8394$). Con el objetivo de representar de manera más precisa el comportamiento de los datos, se realizó un tratamiento similar al aplicado sobre los datos obtenidos a 650°C , dividiendo el rango del tiempo de exposición en dos secciones: una inicial de 1-50h y otra desde 50-200h de exposición del acero (Figura 9).

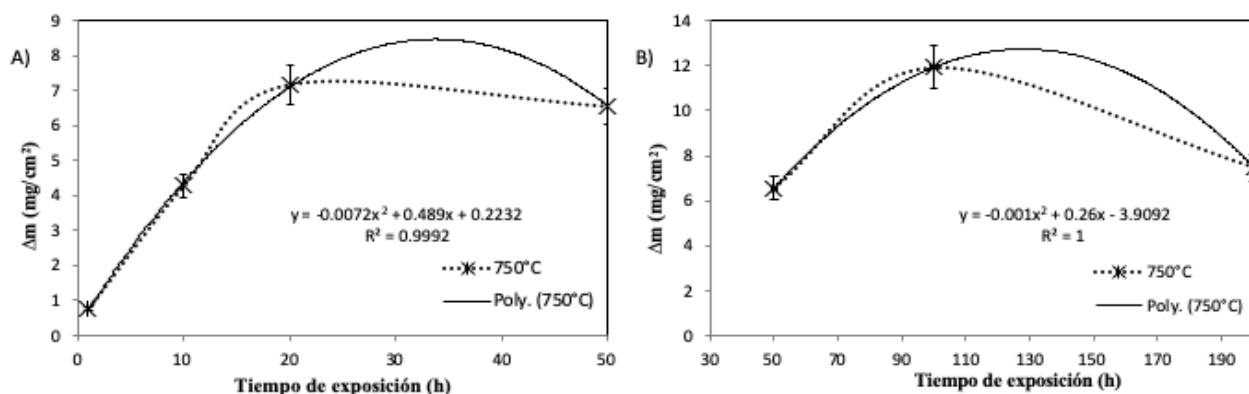


Figura 9. Análisis del comportamiento de la ganancia de masa del acero ASTM A335 P91 a diferentes rangos de tiempos de exposición a 750°C .

Durante la exposición inicial (1-50h) el acero presentó un comportamiento característico de procesos donde la formación de la capa hace que la difusión de gases disminuya con el tiempo en el cual los datos para la ganancia de masa se ajustan a una ecuación parabólica (Figura 9A). El análisis de los resultados obtenidos en el estudio cinético a 750°C después de las 50h de exposición muestran un comportamiento parabólico (Figura 9B), sin embargo su velocidad de corrosión se duplicó respecto a la calculada a 650°C así que la disminución en la ganancia de masa en los tiempos de exposición más largos responde a la inestabilidad de los productos sólidos bajo estas condiciones, lo que causa desprendimiento de las capas formadas y una disminución en la cantidad de masa neta ganada por la muestra.

Tabla 5.

Constantes cinéticas que representan la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P91 en un ambiente de combustión con H_2S a 650°C y 750°C

Temperatura [°C]	Periodo de exposición [hrs]	Tipo de regresión	Constante cinética [$mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$]
650	1 a 50	Parabólica	-0.0056
650	50 a 200	Lineal	0.0151
750	1 a 50	Parabólica	-0.0072
750	50 a 200	Parabólica	-0.0010

En la tabla 5 se presentan los parámetros cinéticos en el proceso de corrosión a 650 y 750°C. Al comparar las constantes cinéticas de velocidad durante las primeras 50h de exposición a 650°C y 750°C se observa un incremento de aproximadamente 20% en el proceso a 750°C, esto quiere decir que las reacciones que causan la formación de los productos sólidos se ajustan a la ley de Arrhenius donde ocurren de manera acelerada al incrementar la temperatura.

4.1.1 Morfología y análisis elemental. Una comparación entre las muestras evaluadas a 1, 20 y 50 horas de exposición a 650°C (Figura 10) muestra que durante la exposición inicial se genera una capa duplex bien definida la cual disminuye su grosor después de 50h, con una fase superficial compuesta en su mayoría por Fe y O sin reportar presencia de elementos aleantes del acero y una fase interna con un contenido significativo de Cr causado por la presipitación acelerada de este elemento a altas temperaturas.

Al comparar los análisis por espectroscopia EDS de las muestras a 1h y 20h de exposición (Figura 11), se observa cómo el Cr y otros elementos presentes en la aleación reaccionan en la interfase para formar compuestos sólidos mientras que en la superficie, una elevada presión parcial de oxígeno lleva al Fe del material hacia la superficie para formar óxidos.

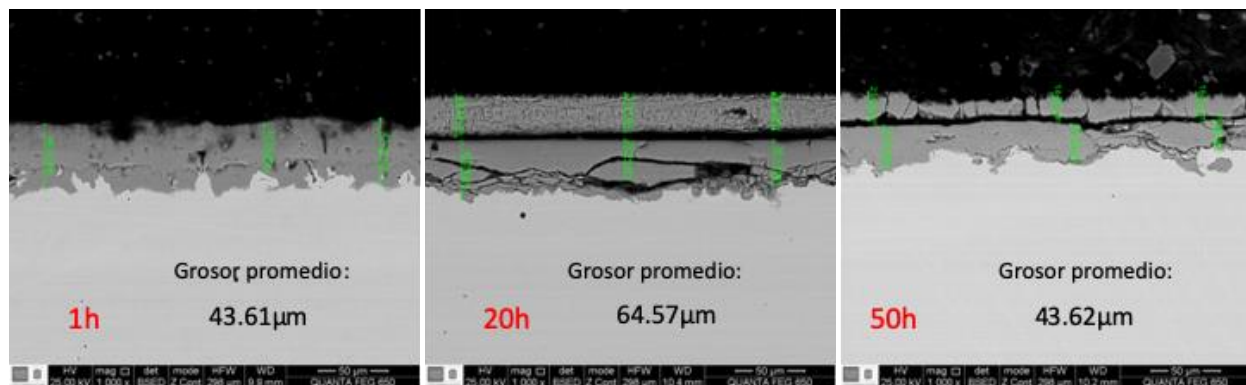


Figura 10. Análisis por Microscopia SEM de las muestras a 1, 20 y 50h de exposición a 650°C.

Comparando la morfología de las capas a 750°C y 650°C durante las primeras 50h de exposición se observó un comportamiento similar hasta las 20h, con un mayor grosor para la capa formada a temperatura más elevada, producto del aumento de los procesos difusivos elementales y por lo tanto de la velocidad de corrosión. El aumento en el grosor de la capa formada luego de 50h a 750°C muestra que las reacciones en la interfase también son aceleradas por la temperatura

y esta competencia entre los desprendimientos de producto en la superficie y generación de productos nuevos en la interfase, explica el comportamiento mixto en los datos del estudio cinético.

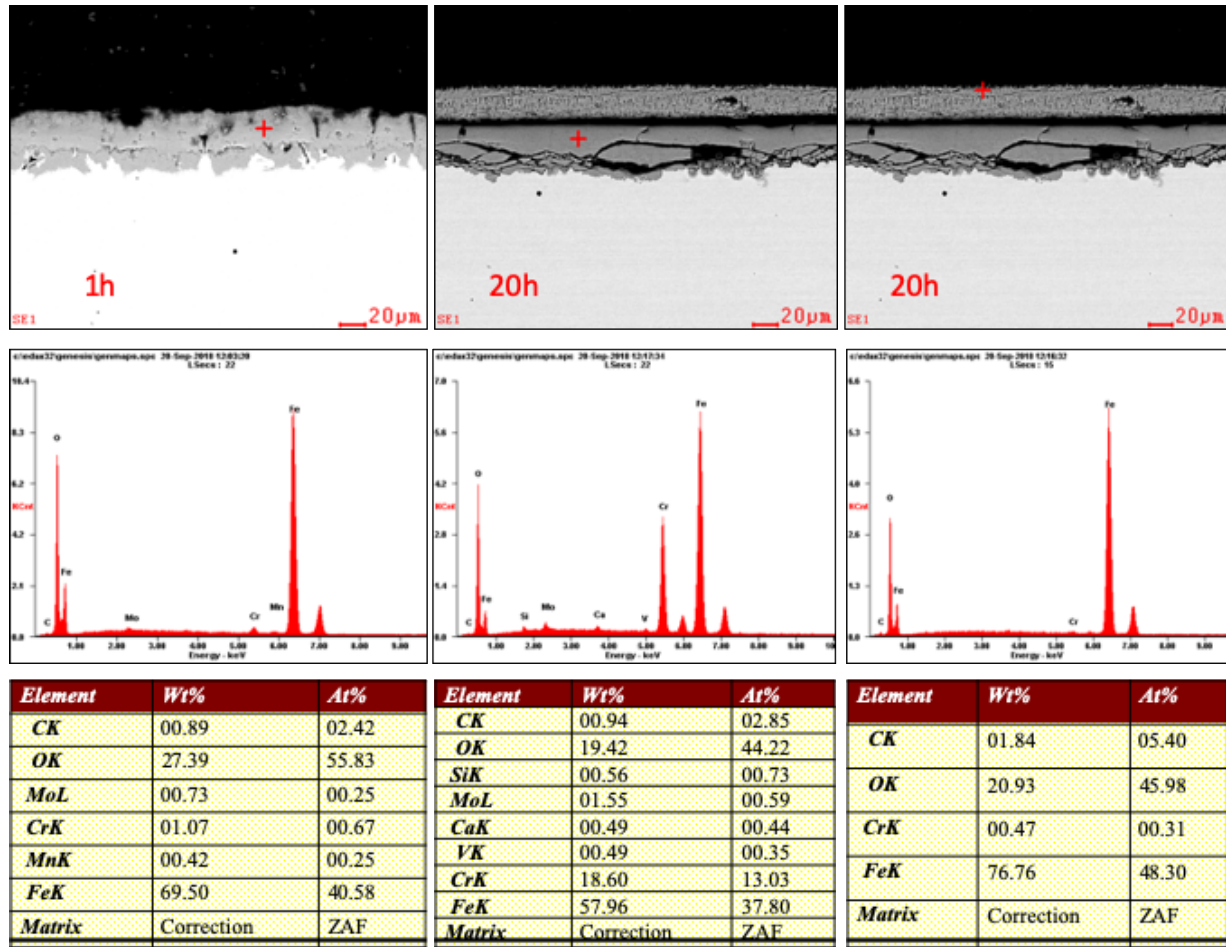


Figura 11. Comparación de los espectros SEM-EDS de las muestras de acero a 1h y 20h de exposición a 650°C.

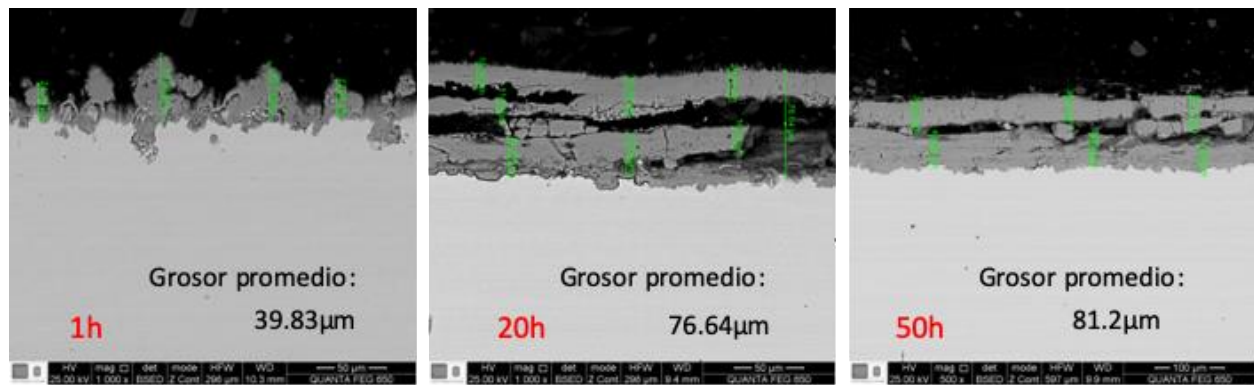


Figura 12. Análisis por Microscopía SEM de las muestras a 1, 20 y 50h de exposición a 750°C.

Por otro lado, se debe tener en cuenta que las imágenes de microscopía permitieron observar únicamente una pequeña zona del área afectada y que las capas no son homogéneas, haciendo que los análisis por EDS puntuales representen una referencia de la composición real de los productos.

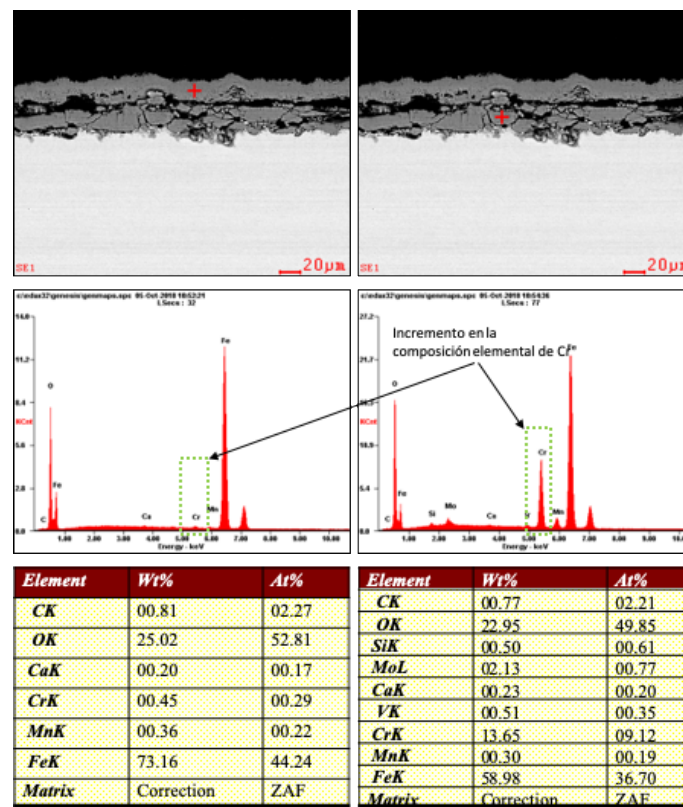


Figura 13. Análisis por Microscopía SEM de las muestras a 100h de exposición a 650°C.

Las espectroscopías (EDS) para el acero ASTM A335 P91 expuesto durante 100h a un ambiente de combustión con H_2S a 650°C (Figura 13) revelan que las capas de óxidos formadas sobre la superficie del material tienden a crecer a medida que aumenta el tiempo de exposición siguiendo el mismo mecanismo de reacción pero acelerado por la aparición de grietas las cuales permiten que los agentes corrosivos gaseosos interactúen con la interfase entre la capa duplex y la aleación.

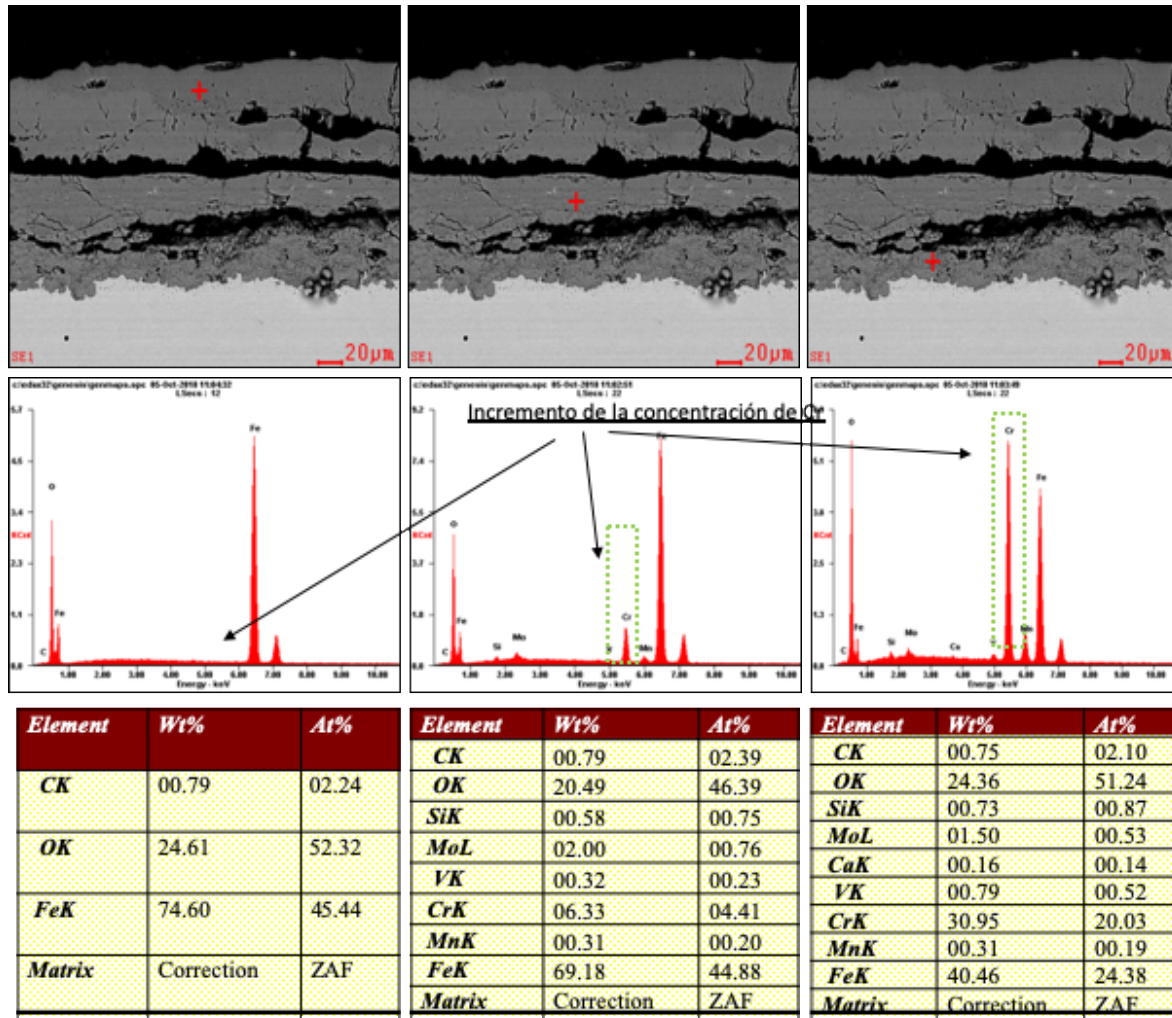


Figura 14. SEM-EDS después de 100h de exposición a 750°C.

Las microscopías presentadas en la figura 14 muestran que las propiedades protectoras de los óxidos de Cr presentes en las capas internas no logran disminuir la velocidad con la que el acero

se corroe, este fenómeno conlleva a obtener capas con el doble de grosor en el acero comparado con los resultados para 100h de exposición a 650°C. La ausencia de Cr en las capas superficiales indica que los productos más cercanos a la superficie son en su mayoría óxidos de Fe, los cuales son poco adherentes y tienden a desprenderse debido a la propagación de las fallas.

4.1.2 Análisis y caracterización superficial de las fases cristalinas generadas. Los señales en los difractogramas obtenidos fueron comparadas con la base de datos del ICDD determinando la formación de fases cristalinas de óxidos de Fe (Hematita- Fe_2O_3 y Magnetita- Fe_3O_4) y Sulfato de Manganeso (MnSO_4)(Figura 15). Una comparación de los difractogramas a 650°C y 750°C permite evidenciar que la capa superficial presenta una composición similar para las dos temperaturas señalando la presencia de los mismos compuestos con diferentes intensidades. Como la presencia elemental del azufre no se ve reflejada en los resultados de los EDS para estas muestras se infiere que su formación se da de manera superficial por la adsorción del H_2S y su posterior reacción con el O y el Mn que difunde desde la aleación formando áreas con sulfatos localizados. Ya que los análisis son realizados sobre una pequeña zona de la muestra, las diferencias en intensidad de los picos se debe a que la formación de las capas no es homogénea y presentazonas con composición variable.

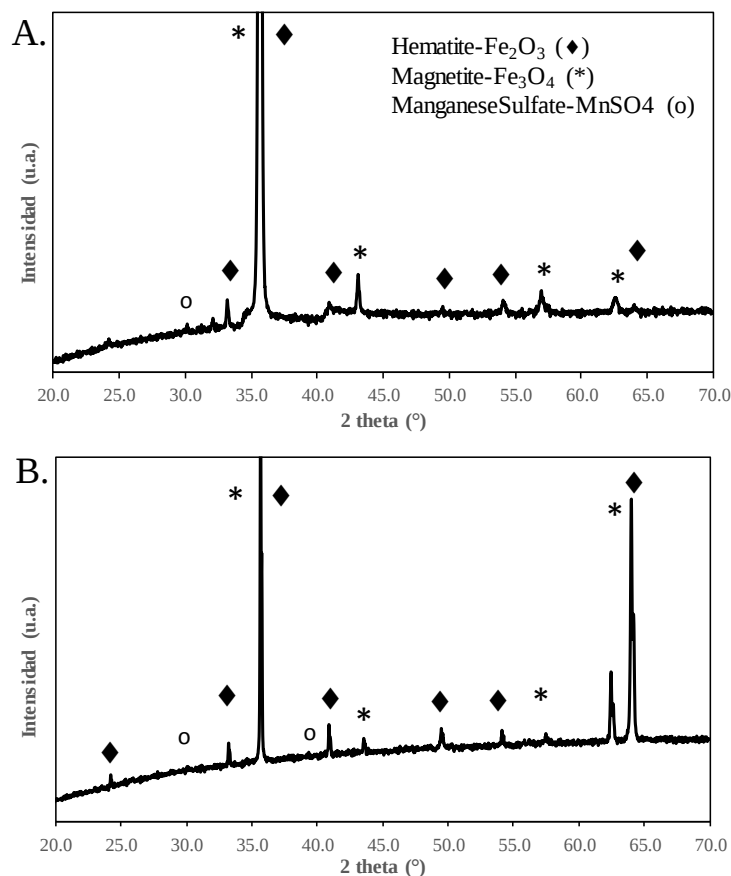


Figura 15. Análisis por DRX de las muestras obtenidas de Acero ASTM A335 P91 en un ambiente de productos de combustión con H_2S por 100 horas. **A.** 650°C. **B.** 750°C.

Los resultados observados por DRX también permiten identificar que las fases cristalinas encontradas no contienen Cr o otros elementos reportados en para las capas menos superficiales en los análisis elementales reportados por las espectroscopias EDS (Figura 14). La ausencia de las señales de las fases cristalinas de los óxidos de cromo en los difractogramas a 650 y 750°C está asociada al tipo de análisis realizado por DRX (análisis rasantes de XRD (0,1 °Theta)), el cual por su naturaleza superficial no alcanza las capas más internas de los productos de corrosión en el acero, donde se favorece la formación y mayor concentración de los respectivos óxidos de Cromo. En los resultados de la caracterización se observa que el mecanismo de corrosión dominante durante la exposición del acero a gases de combustión a 650°C y 750°C es la oxidación, donde el

O gaseoso del ambiente es el principal agente reactivo que afecta la superficie de la aleación y sus propiedades mecánicas.

5. Conclusiones

La caracterización de la superficie del acero ASTM A335 P91 después de la exposición a un ambiente de combustión con H_2S muestra que los productos sólidos generados a 650°C y 750°C forman una capa dúplex, cuyo crecimiento es proporcional al tiempo de exposición y favorecido por incrementos en la temperatura.

En los dos ambientes (650°C y 750°C) la ganancia de masa relacionada a la generación de productos de oxidación sobre la superficie se describe mediante un modelo cinético parabólico durante las primeras 50h de exposición, mientras que su comportamiento en el rango entre 50 y 200h fue lineal a 650°C y parabólico a 750°C , comportamientos relacionados con la baja estabilidad de los productos de corrosión.

Los análisis de caracterización superficial y elemental de las capas muestran que la fase superficial de la capa generada en los dos ambientes presenta estructuras cristalinas de óxidos de Fe (Magnetita y Hematita) y Sulfato de Manganeso. A partir de los análisis EDS se infiere la presencia de óxidos de Cr en la fase interna de la capa de productos debido a que la concentración elemental de Cr aumenta cerca de la interfase entre la capa de producto y la aleación.

6. Recomendaciones

Los equipos usados en procesos de combustión e intercambio de calor en las refinerías están expuestos a ambientes corrosivos y altas temperaturas durante periodos de tiempo mucho mayores a los analizados en este trabajo, se pueden realizar estudios cinéticos aumentando el tiempo de exposición para analizar la respuesta de la capa de productos a la operación en continuo.

Realizar el estudio cinético usando instrumentos que permitan el seguimiento continuo de la ganancia de masa puede dar una idea más precisa de los fenómenos que afectan esta variable, como el desprendimiento de los productos superficiales o el respectivo pasivamiento del área de contacto gracias a la formación de óxidos con propiedades protectoras.

Una mejor caracterización de las estructuras cristalinas se puede lograr empleando análisis con un rango de mayor profundidad los cuales alcancen las fases internas de los productos y se pueda establecer una causa más precisa para el proceso de desprendimiento de las capas.

Referencias Bibliográficas

- Aguilar, C., & Gómez, L. (2018). Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de refinería de sulfidación a altas temperaturas (Investigation). Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Alviz Meza, A. (2018). Evaluación de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en una atmósfera de combustión típica de un horno de refinería a altas temperaturas. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Cala, O. M., Meriño, L., Kafarov, V., & Saavedra, J. (2015). Evaluation of combustion models for determination of refinery furnaces efficiency. Evaluación de modelos de combustión para la determinación de la eficiencia en hornos de refinería., 23(3), 429-438.
- Castañeda, S., Bolívar, F., & Pérez, F. (2010). 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. Oxidation of Metals, 74(1/2), 61-78. <https://doi.org/10.1007/s11085-010-9200-z>
- Ehlers, J., & Young, D. J. (2006). Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. Corrosion Science, 48(11), 3428-3454. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.002>
- Gheno, T., Monceau, D., Zhang, J., & Young, D. J. (2011). Carburisation of ferritic Fe–Cr alloys by low carbon activity gases. Corrosion Science, 53(9), 2767-2777. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.013>

- Gil, J. A. S. (2003). Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre los 550 y 750°C. Universidad Industrial de Santander.
- Isecke, B., Schütze, M., & Strehblow, H.-H. (2011). Corrosion. Springer Handbook of Metrology and Testing, 667-741. https://doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9_12
- Khanna, A. S. (2018). High-Temperature Oxidation. Handbook of Environmental Degradation of Materials, 117-132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00006-X>
- Lai, G. Y. (2007). High-temperature Corrosion and Materials Applications. Recuperado de <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=e000xww&AN=395901&lang=es&site=ehost-live>
- López, L., & Ostos, Y. (2018). Oxidación continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera oxidante derivada de los productos de combustión teóricos de una mezcla modelo de gases de refinería. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Mouayd, A., Koltsov, A., Sutter, E., & Tribollet, B. (2013). Effect of silicon content in steel and oxidation temperature on scale growth and morphology. *Physics*, (143), 996-1004.
- Nemojon, A., & Tovar, P. (2015). 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 refinería de Barrancabermeja. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Nützmänn, K., Kranzmann, A., & Stephan-Scherb, C. (2018). The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂ atmosphere. *Materials at High Temperatures*, 35(6), 558-568. <https://doi.org/10.1080/09603409.2018.1446705>

- O.Cala, V. K. (2014). Determinación de un índice de eficiencia energética para los procesos de combustión de los gases de refinería. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Ortiz, J. (2017). Estudio de la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 a altas temperaturas. Caso de estudio: Atmósfera de oxidación nitridación de la refinería. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga.
- Peña-Ballesteros, D. Y., & Vásquez-Quintero, C. (2011). Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes. Study of High-Temperature Oxidation of Modified 9Cr-1Mo Steel., 15(2), 359-372.
- Rouillard, F., & Furukawa, T. (2016). Corrosion of 9-12Cr ferritic–martensitic steels in high-temperature CO₂. Corrosion Science, 105, 120-132.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.009>
- Standard Guide for Laboratory Simulation of Corrosion Under Insulation. (2013). Annual Book of ASTM Standards. <https://doi.org/10.1520/G0189-07R13>
- Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. (2001). Annual Book of ASTM Standards. <https://doi.org/10.1520/E0003-01>
- Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High-Temperature Service. (2019). Annual Book of ASTM Standards. https://doi.org/10.1520/A0335_A0335M-19
- Swanekamp, R. (2006). Handling nine-chrome steel in HRSGs. Power Engineering, 110(2), 38. Recuperado de ProQuest Central.
- Utsunomiya, H., Hara, K., Matsumoto, R., & Azushima, A. (2014). Formation mechanism of surface scale defects in hot rolling process. CIRP Annals - Manufacturing Technology, 63(2014), 261-264.

- Yáñez, E., Ramírez, A., Uribe, A., Castillo, E., & Faaij, A. (2018). Unravelling the potential of energy efficiency in the Colombian oil industry. *Journal of Cleaner Production*, 176, 604-628. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.085>
- Zurek, J., De Bruycker, E., Huysmans, S., & Quadackers, W. j. (2014). Steam Oxidation of 9% to 12%Cr Steels: Critical Evaluation and Implications for Practical Application. *Corrosion*, 70(2), 112-129. <https://doi.org/10.5006/1065>
- Žurek, J., Wessel, E., Niewolak, L., Schmitz, F., Kern, T.-U., Singheiser, L., & Quadackers, W. j. (2004). Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550–650 °C. *Corrosion Science*, 46(9), 2301-2317. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.010>