

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 EN UN  
AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA DE SULFIDACIÓN A ALTAS  
TEMPERATURAS

CRISTIAN FERNANDO AGUILAR ACEVEDO  
LUIS MIGUEL GÓMEZ ACEVEDO

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

2018

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 EN UN  
AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA DE SULFIDACIÓN A ALTAS  
TEMPERATURAS

CRISTIAN FERNANDO AGUILAR ACEVEDO  
LUIS MIGUEL GÓMEZ ACEVEDO

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

Director:

VIATCHESLAV KAFAROV  
Doctor en Ciencias Técnicas

Co director:

ANÍBAL ALVIZ MEZA  
Ingeniero Químico. M.Sc.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA, SANTANDER

2018

## DEDICATORIA

*A mis padres.*

***Cristian Fernando Aguilar***

## DEDICATORIA

*Inicialmente darle gracias a Dios por siempre guiarme, cuidarme y darme fortaleza en cada situación.*

*A mis familiares y cada uno de mis amigos que siempre me apoyaron, creyeron en mí y me alentaron en cada una de las adversidades.*

*A cada una de las personas que han aportado a mi formación académica y personal que han sido parte fundamental en este gran logro.*

*Quiero agradecer infinitamente a mis padres por su lucha y gran ejemplo. A mi madre por ser el mejor ejemplo de dedicación y esfuerzo y a mi padre en el cielo, que se sienta muy orgulloso de este logro en compañía de mis abuelitos que también este logro es para ellos.*

*A mis otras familias que son mis vecinos de la Ciudadela y a la familia Díaz Herrera de Socorro que me adoptaron y me hicieron parte de su familia.*

**Luis Miguel Gómez Acevedo**

## **AGRADECIMIENTOS**

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

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 nuestra formación académica. También al excelente servicio de bienestar universitario que nos ofrece la UIS cada semestre para nuestro bienestar.

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, ser nuestro guía y su 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.....	17
1. MARCO TEORICO .....	20
1.1. ACERO ASTM A335 P91 .....	20
1.2. CORROSIÓN .....	21
1.2.1. Oxidación.....	22
1.2.2. Sulfidación.....	22
1.2.3. Efectos de vapor de agua.....	23
1.3. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA SULFIDACIÓN .....	23
1.4. CINÉTICA DE OXIDACIÓN .....	24
2. ESTADO DEL ARTE.....	26
3. OBJETIVOS.....	28
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	28
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	28
4. METODOLOGÍA .....	29
4.1. FASE 1: ESTUDIOS PRELIMINARES.....	30
4.1.1 Revisión bibliográfica. ....	30
4.1.2 Ambiente de estudio.....	30
4.1.3 Análisis productos teóricos de combustión	
4.1.4 Composición de la atmósfera de oxidación-sulfidación. ....	32
4.1.5 Variables de operación.....	33
4.2 FASE 2: DISEÑO EXPERIMENTAL .....	33
4.2.1 Montaje experimental. ....	33
4.2.2 Preparación de muestras. ....	35

4.2.3	Pruebas preliminares. ....	36
4.3	FASE 3: ESTUDIO CINÉTICO.....	36
4.4	FASE 4: ESTUDIO TERMODINÁMICO .....	36
4.5	FASE 5: PRUEBAS FÍSICAS.....	37
4.5.1	Análisis metalográfico. ....	37
4.5.2	Análisis de dureza y microdureza.....	37
4.6	FASE 6: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SOMETIDAS A UN AMBIENTE DE SULFIDACIÓN.....	37
4.6.1	Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). ....	38
4.6.2	Análisis por difracción de rayos X (DRX). ....	38
4.6.3	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). ....	39
4.7	REPORTE FINAL .....	39
5	RESULTADOS Y ANÁLISIS .....	40
5.1	ESTUDIO CINÉTICO.....	40
5.2	ESTUDIO TERMODINÁMICO .....	43
5.3	PRUEBAS FÍSICAS.....	46
5.3.1	Análisis metalográfico. ....	46
5.3.2	Análisis de dureza y microdureza.....	48
5.4	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SOMETIDAS A UN AMBIENTE DE SULFIDACIÓN .....	49
5.4.1	Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). ....	49
5.4.2	Análisis por difracción de rayos x (DRX). ....	53
5.4.3	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). ....	55
6	CONCLUSIONES .....	60
7	RECOMENDACIONES .....	62

ANEXOS .....69

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química del acero P91. ....	20
Tabla 2: Leyes cinéticas de crecimiento de capas .....	25
Tabla 3: Mezclas combustibles representativas del gas natural (GN) y el gas de refinería (GR).....	30
Tabla 4: Índice de Wobbe .....	31
Tabla 5: Composición molar de los gases de combustión.....	31
Tabla 6: Composición molar de la atmósfera de oxidación-sulfidación. ....	32
Tabla 7: Flujos volumétricos para las pruebas experimentales. ....	32
Tabla 8: productos de corrosión en equilibrio termodinámico para las temperaturas de 650 °C y 750 °C. ....	45
Tabla 9: Resultados de los análisis de dureza y microdureza.....	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Leyes cinéticas comúnmente observadas para la oxidación de un metal. .....	24
Figura 2. Esquema metodológico de la investigación .....	29
Figura 3. Montaje para la realización de los experimentos de oxidación-sulfidación .....	34
Figura 4. Forma y dimensiones de los cupones a utilizar .....	36
Figura 5. Ganancia de masa por área vs tiempo de exposición. ....	41
Figura 6. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición. ....	42
Figura 7: diagramas isotérmicos de estabilidad de fases para los sistemas Fe-O-S y Cr-O-S a temperaturas de 650 °C y 750 °C. a) Sistema Cr-O-S 650 °C, b) Sistema Cr-O-S 750 °C, c) Sistema Fe-O-S 650 °C, d) Sistema Fe-O-S 750 °C. ....	44
Figura 8. Micrografías del acero P91 .....	47
Figura 9. Imágenes de SEM tomadas a las muestras de acero P91, expuestas a la atmósfera de H <sub>2</sub> S-O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O durante 100h.....	49
Figura 10. Perfiles elementales de las capas de óxido formadas.....	50
Figura 10. Imágenes de SEM tomadas a las muestras de acero P91, después de 100h de exposición a las siguientes atmósferas: a) CO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> a 650°C. b) N <sub>2</sub> - O <sub>2</sub> 1%vol-H <sub>2</sub> O a 650°C .....	52
Figura 11. Espectros DRX para las muestras de acero después de 100h: a) 650°C y b) 750°C .....	54
Figura 12. Regiones Fe 2p: a) 650°C y b) 750°C .....	56
Figura 13. Regiones S 2p: a) 650°C y b) 750°C.....	57
Figura 14. Regiones Mn 2p: a) 650°C y b) 750°C .....	58
Figura 15. Regiones Mo 3d: a) 650°C y b) 750°C .....	59

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. GASES DE COMBUSTIÓN.....	69
ANEXO B. GANANCIA DE MASA CORRESPONDIENTE A CADA TIEMPO DE EXPOSICIÓN PARA AMBAS TEMPERATURAS .....	72
ANEXO C. PERFILES ELEMENTALES DE LAS CAPAS DE ÓXIDO.....	73
ANEXO D. ESPECTROS DRX DE LAS MUESTRAS CORROÍDAS Y PATRÓN DE COMPARACIÓN.....	75

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LA CORROSIÓN CONTINUA DEL ACERO ASTM A335 P91 EN UN AMBIENTE SIMULADO DE REFINERÍA DE SULFIDACIÓN A ALTAS TEMPERATURAS\*

**AUTORES:** AGUILAR ACEVEDO CRISTIAN FERNANDO, GÓMEZ ACEVEDO LUIS MIGUEL\*\*

**PALABRAS CLAVES:** Corrosión a alta temperatura, oxidación-sulfidación, efecto del vapor de agua, acero ASTM A335 P91, cinética de corrosión.

### DESCRIPCIÓN:

Debido a la importancia de la producción energética en la industria, se ha implementado la reutilización de los gases gastados como sustituto o complemento del gas natural, sin embargo, la alta variabilidad en su composición y las temperaturas de exposición, actúan de forma favorable sobre mecanismos corrosivos, reduciendo así, la vida útil de las aleaciones usadas en los hornos de la refinería, como el acero ASTM A335 P91.

En el presente proyecto se estudió la sulfidación de dicho acero en un ambiente gaseoso:  $O_2-N_2-H_2O-H_2S$ , obtenido de una mezcla modelo de refinería y se trabajaron dos temperaturas: 650 y 750°C, durante cinco tiempos de exposición y a presión atmosférica.

Se realizaron pruebas físicas como: metalografía, dureza y microdureza, en los cuales no se evidenciaron cambios significativos en la microestructura del material. Se observó una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita que disminuyó con el aumento de la temperatura, lo cual se vio reflejado en la formación de múltiples precipitados de carburos y la variación en la dureza y microdureza a la temperatura de 750°C.

Mediante diferentes análisis como: SEM-EDS, DRX, XPS y estudios cinéticos, se observó la formación de una capa de óxido dúplex, compuesta por hematita en la zona externa y un alto contenido en Cromo en la zona interna. El análisis XPS permite postular la formación de  $FeSO_4$  en acuerdo con el equilibrio termodinámico y a partir de esto la posible ocurrencia del fenómeno de sulfidación.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. Director Ph.D. viatcheslav v. kafarov Ingeniería Química. Codirector M.Sc. Aníbal Alviz Meza Ingeniería Química.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF CONTINUOUS CORROSION FOR THE STEEL ASTM A335 P91 IN AN SIMULATED REFINERY ENVIRONMENT FOR SULFIDATION AT HIGH TEMPERATURE\*

**AUTHORS:** AGUILAR ACEVEDO CRISTIAN FERNANDO, GÓMEZ ACEVEDO LUIS MIGUEL\*\*

**KEYWORDS:** High temperature corrosion, oxidation-sulfidation, effect of water vapor, steel ASTM A335 P91, corrosion kinetics.

Due to the importance of the energy production in the industry, the reuse of the spent gases as substitute or complement of the natural gas has been implemented, however, its high variation in the composition and temperatures of exposure, act favorably on mechanisms corrosive, thus reducing the life of the alloys used in the ovens of the refinery, as steel ASTM A335 P91.

In the present project is studied the sulfidation of this steel in a gaseous environment: O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S, obtained from a mixture model of refinery and worked two temperatures: 650 and 750°C, during five times of exposure and at atmospheric pressure.

Physical tests were carried out such as: metallography, Hardness and microhardness, in which significant changes in the microstructure of the material were not evident. A ferritic microstructure with a low perlite content was observed which decreased with the increase in temperature, which was reflected in the formation of multiple precipitates of carbides and the variation in hardness and microhardness at the temperature of 750 °C.

Through different analyses such as: SEM-EDS, XRD, XPS and kinetic studies, we observed the formation of a duplex oxide layer, composed of hematite in the external zone and a high content of chromium in the internal zone. The XPS analysis allow us to postulate the formation of FeSO<sub>4</sub> in accordance with the thermodynamic equilibrium and from this the possible occurrence of the sulfidation phenomenon.

---

\* **Trabajo de grado**

\*\* Facultad de ingenierías fisicoquímicas. Escuela de ingeniería Química. Director Ph.D. viatcheslav v. kafarov Ingeniería Química. Codirector M.Sc. Aníbal Alviz Meza Ingeniería Química.

## INTRODUCCIÓN

El sector industrial mundialmente y a lo largo del tiempo se ha visto caracterizado por desarrollar procesos a condiciones extremas de temperatura y presión, para muchos de los sectores se requieren materiales que puedan trabajar con la mayor eficiencia a dichas condiciones, razón por la cual se ha hecho necesaria la búsqueda de estos. Particularmente para sectores como el petroquímico donde se realizan operaciones tales como conversión energética y transformación de materias primas o productos intermedios no solo se requiere de materiales que sean resistentes a altas temperaturas, sino que se hace necesario contemplar efectos corrosivos del tipo de fluido y la afectación que estos pueden tener sobre ellos.

Actualmente, en una refinería, la energía representa aproximadamente el 40 % del costo total de operación<sup>1</sup>. Con el fin de optimizar la eficiencia energética se han planteado alternativas como la recuperación y posterior utilización de los gases gastados de refinería (GR), como complemento del gas natural (GN) en los procesos de combustión<sup>2</sup>. Dichos gases se recuperan de procesos como unidades de cracking catalítico, unidad de desulfuración y de reformado catalítico, por lo cual tienen composiciones variadas (las cuales afectan directamente el poder calorífico de la mezcla gaseosa); variando así el frente de llama en los hornos y propiciando ambientes químicos potenciales de corrosión<sup>3</sup>.

Es precisamente por esto que para la construcción de los equipos relacionados con estos procesos se hace necesaria la implementación de aleaciones con composiciones altas de metales como Cr, Si, Mo, entre otros. Con la finalidad de

---

<sup>1</sup> LUNGI, R. BURZACCA, "Energy recovery from industrial waste of a confectionery plant by means of BIGFC plant". Energy, vol. 29, pp. 2601 - 17, 2004.

<sup>2</sup> CALA, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. p. 101-112

<sup>3</sup> Ibid.

formar películas de óxido protectoras en las aleaciones, debido a la alta adherencia que presentan óxidos como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , entre otros.

En este caso de estudio se trabajó con el acero ASTM A335 P91, de composición 9Cr - 1Mo, el cual es uno de los aceros más utilizados en los procesos a altas temperaturas por sus propiedades estructurales; ya que cuenta con un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento<sup>4</sup>, además de una alta resistencia al creep. Sin embargo, a pesar de presentar un buen comportamiento a altas temperaturas, al igual que todos los materiales cabe la posibilidad de presentar fallas<sup>5</sup>, razón por la cual se hace necesario el estudio del acero a las condiciones sometidas.

En el proceso de combustión de los GR previamente mencionados, se generan especies gaseosas tales como:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , siendo estos los que comprometen la integridad de los aceros a altas temperaturas<sup>6</sup>, debido a eso en este trabajo se planteó la evaluación de uno de estos ambientes.

Dentro de los fenómenos corrosivos más comunes que atacan dichos materiales se encuentran: la oxidación, nitridación, carburización y sulfidación, fenómenos que afectan directamente la vida útil del material. Para el caso de la sulfidación sabemos que el azufre es uno de los contaminantes que cuenta con mayor presencia en las diferentes corrientes de gases de plantas petroquímicas, es el segundo mayor causante de las fallas reportadas a nivel industrial, generando así el 18 % de las mismas<sup>7</sup>. Es uno de los principales agentes corrosivos debido a que al descomponerse térmicamente da paso a la formación de ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), que es el principal compuesto responsable del fenómeno de corrosión por

---

<sup>4</sup> SCHÜTZE, Michael; y others. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9 % Cr steels for fossil power stations. En: Materials Research, Vol 7, no. 1, pp 111-123, 2004.

<sup>5</sup> SERNA gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

<sup>6</sup> Ibid.

<sup>7</sup> FERNÁNDEZ, M. Corrosión en la industria petrolera. Universidad de Zulia, Facultad ingeniería metalurgia, centro de estudios de corrosión. Maracaibo, 2011. Obtenido: <https://lopei.files.wordpress.com/2011/07/corrosion-por-co2-y-h2s-1.pdf>

sulfidación a temperaturas superiores a 232° C<sup>8</sup>. En este orden, el presente trabajo se realizó con el objetivo de estudiar el comportamiento corrosivo de un ambiente de sulfidación sobre el acero ASTM A335 P91.

---

<sup>8</sup> SERNA Gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

## 1. MARCO TEORICO

### 1.1. ACERO ASTM A335 P91

El acero ferrítico P91 (composición 9Cr - 1Mo) y sus derivados tales como el P92 o P911 pertenecen al grupo de materiales de avanzada resistencia al creep, y se utilizan en equipos que trabajan típicamente entre 550 – 650 °C<sup>9 10</sup>. En la tabla 1 se muestra la composición química del acero ASTM A335 P91.

Tabla 1. Composición química del acero P91.

Elemento	%Peso	Elemento	%Peso	Elemento	%Peso
<b>C</b>	0.08-0.12	<b>Ni</b>	0.40 Max.	<b>Al</b>	0.040 Max.
<b>Si</b>	0.20-0.50	<b>Cr</b>	8.0-9.5	<b>N</b>	0.03-0.07
<b>Mn</b>	0.30-0.60	<b>Mo</b>	0.85-1.05	<b>Fe</b>	Balance
<b>P</b>	0.020 Max.	<b>V</b>	0.18-0.25		
<b>S</b>	0.010 Max.	<b>Nb</b>	0.06-0.10		

Fuente: Laboratorio acreditado por la superintendencia de Industria y comercio según resolución N° 10546 del 23 de mayo de 2000<sup>11</sup>.

La aplicabilidad de este material en la industria de generación de energía y petroquímica es debido a su bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia a la corrosión bajo tensión, dichas propiedades se deben principalmente a la composición de la aleación, la presencia de cromo y molibdeno en la matriz ferrítica, y una fina precipitación de carburos sobre la matriz de la aleación<sup>12 13</sup>.

<sup>9</sup> ENGBERG, G. Creep and fracture of engineering materials and structures. 1984

<sup>10</sup> NOBLE, F. W., senior, B. A. y Eyre, B.I. the effect of phosphorus on the ductility of 9cr- 1mo steels. 1990. Vol. 38.

<sup>11</sup> SERNA Gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

<sup>12</sup> HURTADO Noreña, C y BRUZZONI, P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%cr-1%mo Steel. 2010. Vol. 527.

<sup>13</sup> SCHÜTZE, Michael; y others. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9 % Cr steels for fossil power stations. En: Materials Research, Vol 7, no. 1, 2004.

Cuando las temperaturas de exposición son muy altas se han observado cambios micro-estructurales, que conllevan a la precipitación de fases secundarias y el engrosamiento de las mismas, lo cual favorece la degradación de las propiedades mecánicas del acero, dando cabida al deterioro del material y disminución de la vida útil debido a la generación de grietas por fatiga y futuras fracturas en el material<sup>14</sup>  
15.

## 1.2. CORROSIÓN

El deterioro que sufren algunos materiales a causa de reacciones químicas o electroquímicas con el ambiente al cual están siendo sometidas se conoce como corrosión<sup>16</sup>, la industria de los hidrocarburos es donde mayormente se evidencia este fenómeno, sucede por los altos contenidos de agentes corrosivos en las corrientes de proceso como son: crudos pesados, crudos livianos, corrientes intermedias y flujos de gases, sumado a las condiciones de operación como altas velocidades de flujo, presiones y temperaturas elevadas; estas condiciones propician un ambiente óptimo para los diferentes fenómenos de corrosión.

A altas temperaturas y en un ambiente de combustión, la corrosión que se genera es más bien debida a reacciones químicas entre el metal y los gases circundantes. Generalmente a altas temperaturas los principales procesos de corrosión están relacionados con el oxígeno, pero en presencia de otros gases se pueden generar fenómenos diferentes a la oxidación, como la sulfidación o los ya mencionados<sup>17</sup>  
18.

---

<sup>14</sup> JEMIAN, P. R., y otros. Characterization of 9cr-1movnb Steel by anomalous small-angle x-ray scattering. 1991. Vol. 39.

<sup>15</sup> CHANDAL, P. y ANOJ, G.M. Evolution of phases in P91 steel in various heat treatment condition sand their effect on microstructure stability and mechanical properties. En: India. Artículo en Materials, Science y Engineering a Journal. ISSN: 2476678-7. pp 58-74, 2016.

<sup>16</sup> JACOBSON Gretchen. Corrosión – A natural but controlable process. Corrosion 101, Nace internacional. [en línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/>

<sup>17</sup> BILURBINA, L., y otros. Corrosión y protección. En: Barcelona. Edicions UPC, 2003. p. 15-20. ISBN B-40124-2003.

<sup>18</sup> MONTES R, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis profesional para obtener el título de ingeniero químico industrial. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2000. 57p.

**1.2.1. Oxidación:** Es considerada la reacción de corrosión más importante a alta temperatura. Los metales y aleaciones se oxidan cuando son expuestos al aire o en ambientes con alto potencial de Oxígeno y a elevada temperatura, causando un fuerte efecto sobre la velocidad de oxidación<sup>19</sup>.

El proceso de oxidación no siempre es perjudicial, en realidad, la mayoría de las aleaciones resistentes a la corrosión y a las altas temperaturas, dependen de la formación de una capa de óxido ricas en hierro y cromo, para proporcionar resistencia a la corrosión<sup>20</sup>. Termodinámicamente, es probable la formación de un óxido sobre una superficie metálica cuando el potencial de Oxígeno en el ambiente es superior a la presión parcial del Oxígeno en equilibrio con el óxido<sup>21</sup>.

**1.2.2. Sulfidación:** El azufre es uno de los contaminantes con mayor presencia en las diferentes corrientes de gases de plantas petroquímicas. Su composición normalmente varía entre 1 y 3 % dependiendo de la procedencia de la corriente<sup>22</sup>. La corrosión por sulfidación se da a temperaturas elevadas y los factores de mayor influencia en la afectación de este tipo de corrosión son: la composición de la aleación y la del medio, la temperatura y el tiempo de exposición.

Diferentes ambientes conllevan a distintos procesos corrosivos; así en un ambiente con contenido de oxígeno en exceso, el proceso oxidación-sulfidación procede inicialmente con la formación de una capa protectora de óxidos de Cromo, la cual brinda protección a la aleación durante el proceso hasta la ruptura de dicha capa, y posteriormente permite el contacto entre la aleación y las especies compuestas por Azufre que se filtran entre las grietas de la capa, generando un ataque por

---

<sup>19</sup> LAY, G. Y. "High Temperatura Corrosión of Engineering Alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990, pp.47-72.

<sup>20</sup> MARTINELLI, L., y otros. Comparative oxidation behaviour of Fe-9% Cr steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 550 °C: Detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.

<sup>21</sup> SERNA gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

<sup>22</sup> LAY, G. Y. "High Temperatura Corrosión of Engineering Alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990. p 117-144.

sulfidación. En un ambiente limitado de oxígeno, o ambiente reductor la capa de óxidos de Cromo formada no es estable y permite el contacto directo desde un inicio entre las especies compuestas por Azufre y la aleación, lo cual indica que el proceso de sulfidación tiene una velocidad mayor en ambientes reductores.

**1.2.3. Efectos de vapor de agua:** El vapor de agua actúa de forma perjudicial sobre la resistencia a la corrosión de las aleaciones de Fe-Cr con poca cantidad de Cr. Para el comportamiento de oxidación de los aceros Cr-Mo en presencia de vapor de agua, se ha reportado que la capa de óxido formada está constituida por una estructura dúplex; compuesta de óxidos de Fe y Cr ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ). La capa externa es predominantemente en óxidos de hierro, mientras que la capa más interna contiene una cantidad significativa de cromo. Además, la presencia de vapor de agua tiene un efecto perturbador sobre las capas de óxido, generando la formación de compuestos volátiles tales como:  $\text{Cr}(\text{g})$ ,  $\text{CrO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CrOOH}(\text{g})$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{g})$ ,  $\text{FeOH}(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$ , que generan vacíos, poros, grietas y desprendimiento de capas de óxido, lo que facilita el ataque por otro tipo de corrosión<sup>23</sup>.

### 1.3. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA SULFIDACIÓN

Los metales en la naturaleza generalmente se encuentran como óxidos, razón por la cual la energía libre de formación es negativa, lo que permite que los metales puedan reaccionar con el oxígeno (además de los otros gases presentes en el ambiente)<sup>24 25</sup>.

El cambio en la energía libre de formación está dado por  $\Delta G^\circ = \Delta H - T \Delta S$ , generalmente los gráficos  $\Delta G^\circ$  vs  $T$ , muestran una serie de líneas rectas donde los cambios de pendiente indican la formación de nuevas fases (temperatura de fusión

---

<sup>23</sup> F. PÉREZ, S. CASTAÑEDA. "Study of Oxyhydroxides Formation on P91 Ferritic Steel and Slurry Coated by Al in contact with Ar+80%H<sub>2</sub>O at 650 °C by TG-Mass Spectrometry". Surface & Coatings Technology. Vol. 201. 2007. pp. 6239-6246.

<sup>24</sup> KOFSTAD, P. High temperature corrosion, Elsevier Science, New York, 1988, p. 558

<sup>25</sup> LAY, G. Y. "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990, pp.47-72.

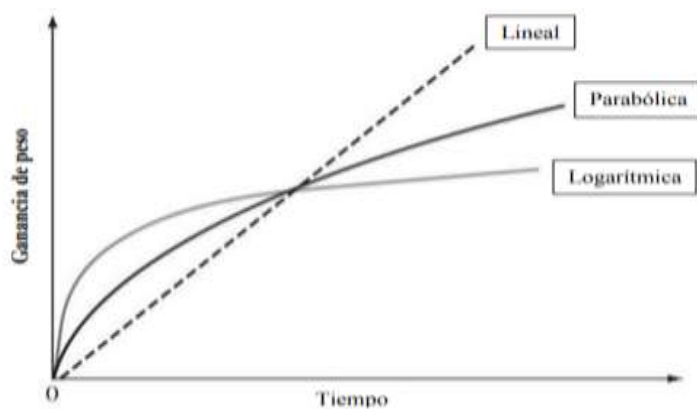
o temperatura de ebullición); este tipo de gráficos son conocidos como diagramas de Ellingham los cuales muestran la estabilidad termodinámica relativa de diferentes compuestos, por medio de estos se puede determinar un ambiente que tenga un potencial de azufre lo suficientemente alto para formar sulfuros durante el proceso de la sulfidación.

Cuando se investiga la corrosión de aleaciones a altas temperaturas es muy común conocer qué fases son estables en los diferentes ambientes. Para ello existen los diagramas de estabilidad de fases, herramienta importante para la interpretación de los sistemas gaseosos. Dichos diagramas pueden involucrar reacciones de aleaciones con un agente corrosivo o más.

#### 1.4. CINÉTICA DE OXIDACIÓN

La cinética de oxidación describe la relación entre la capa de óxido formada y el tiempo, se puede conocer por medio de las leyes cinéticas de oxidación. La formación y crecimiento de óxido varía respecto a la temperatura y el tiempo de exposición con el medio como se observa en la figura 1.

Figura 1. Leyes cinéticas comúnmente observadas para la oxidación de un metal.



Fuente: Carvajal Niño (2002) “estudio cinético de la oxidación a altas temperaturas del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado”

La cinética de corrosión a alta temperatura se basa en la relación del aumento de espesor de la película en función del tiempo, como se observa en la figura hay tres tipos de comportamientos:

**Ley lineal:** la cinética de oxidación lineal se considera indeseable porque está relacionada con materiales que forman una capa de óxido no protectora o porosa, ocasionando poca adherencia y fácil ruptura. Además, ocurre una rápida reacción exotérmica en la superficie del material influyendo en la obtención de productos de oxidación con bajo punto de fusión<sup>26</sup>.

**Ley parabólica:** se presenta una capa de óxido continua, uniforme y con fase simple, dado que la difusión de cationes del metal o aniones del oxígeno se lleva a cabo constantemente. A medida que aumenta el espesor de la capa de óxido, los aniones tienen que recorrer una mayor distancia para la difusión, por lo que la velocidad de oxidación se ve afectada y disminuye con el tiempo<sup>27</sup>.

**Ley logarítmica:** se aplica a metales que han sido expuestos a temperaturas menores a los 500°C, en donde la capa de óxido formada es muy delgada. A temperaturas elevadas, la capa será plástica, lo cual genera una desviación de la ley parabólica<sup>28</sup>.

Tabla 2: Leyes cinéticas de crecimiento de capas

Lineal	Parabólico	logarítmico
$x = k * t$	$x^2 = k_p * t$	$x = k_l * \log(at + 1)$

Donde  $x$  es el espesor,  $k_l$  la constante de oxidación logarítmica,  $k_p$  la constante de oxidación parabólica y  $t$  el tiempo.

<sup>26</sup> BOLÍVAR Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.

<sup>27</sup> Ibid.

<sup>28</sup> BOLÍVAR Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.

## 2. ESTADO DEL ARTE

En el estudio realizado por **Serna Gil**<sup>29</sup>, se estudió el comportamiento del acero Fe-9Cr-1Mo en un ambiente de oxidación-carburación-sulfidación, con concentraciones de 0,1 y 1% de H<sub>2</sub>S. El autor reporta que la concentración de H<sub>2</sub>S tiene un importante efecto sobre los fenómenos corrosivos en estudio, lo cual genera un efecto catastrófico para la concentración de 1% de H<sub>2</sub>S en la mezcla de gases. En principio, el Azufre puede penetrar en el óxido para formar Sulfuros en la interfaz metal/capa o difundir a través del óxido, para promover la formación de sulfuros en la superficie metálica, con la posterior ruptura de la capa de óxido. La formación de los sulfuros con los elementos de aleación presentes en el acero genera capas muy heterogéneas, las cuales se desprenden con mayor facilidad, dejando el material expuesto a la sulfidación.

**Nemojon**<sup>30</sup>, realizó estudios por medio de simulación sobre el comportamiento de las mezclas combustibles y la formación de óxidos en el acero inoxidable AISI 304 y el acero ASTM A335 P5. Los resultados obtenidos por simulación, se compararon con pruebas experimentales realizadas en el horno H1304 (tipo cabina) utilizado en la industria petrolera, en el que se instalaron cupones de corrosión de los materiales de estudio. Se estipuló la cinética de corrosión por ensayos gravimétricos y se caracterizó la morfología de la superficie de los aceros con la difracción de rayos x y SEM-EDS, obteniendo así una similitud entre los productos de corrosión arrojados en la simulación y los reflejados en las pruebas experimentales, donde se confirmó la variabilidad de las mezclas de líneas combustibles formando capas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sulfidación localizada (FeS) en el acero AISI 304; mientras que en el acero

---

<sup>29</sup> SERNA gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

<sup>30</sup> NEMOJON, D., TOVAR, A. y MERIÑO, L. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinería de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

ASTM A335 (P5) se formó una capa compuesta por diferentes óxidos de hierro (FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Por su parte **Chun Yu y colaboradores**<sup>31</sup>, estudiaron el comportamiento de oxidación de aleaciones Fe-9Cr-(Mn, Si) en un ambiente de estudio húmedo compuesto por una mezcla de gases: Ar-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub>, a una temperatura de 650 °C y tiempos de exposición de 240 y 500 horas. Los autores reportan la formación parcial de una capa protectora de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (durante los primeros 20 minutos de exposición) debido a los efectos del Azufre y el vapor de agua, en los cuales el vapor de agua genera daños en la capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y permite el ingreso del Azufre a través de la capa, inhibiendo la difusión de Cr hacia el exterior y la posterior reducción en la tasa de crecimiento de la capa de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Chandra**<sup>32</sup>, estudió la corrosión de dos aceros ferríticos/martensíticos al 9-12% (T92 y VM12), en un ambiente seco compuesto por una mezcla de gases CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub>. La oxidación se llevó a cabo en el rango de temperatura de 580-650°C durante tiempos de hasta 1.000 h. El autor reporta que ambas aleaciones T92 y VM12 forman una escala de óxido de varias capas. Típicamente, la capa externa está compuesta de hematita más seguida de magnetita y la capa interna es una mezcla de espinela tipo (Fe,Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y magnetita. Además, se observa azufre en forma de sulfuro de hierro en la capa interna de espinela y también en la interfaz óxido/aleación.

---

<sup>31</sup> YU, Chun. DINH NGUYEN, Thuan. ZHANG, Jianqiang y YOUNG, David J. Corrosion of Fe-9Cr-(Mn, Si) alloys in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub> gases. En: Corrosion Science. 2015, vol.98, p. 516-529

<sup>32</sup> CHANDRA, K., KRANZMANN, A., NEUMANN, R. S, ODER, G y RIZZO, F. High temperature oxidation behavior of 9-12% Cr ferritic/martensitic steels in a simulated dry oxyfuel environment. Oxidation of Metals, 83(3-4). p. 291-316, 2015.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la corrosión continua del acero ASTM A335 P91 en un ambiente simulado de sulfidación en un horno de refinería a altas temperaturas.

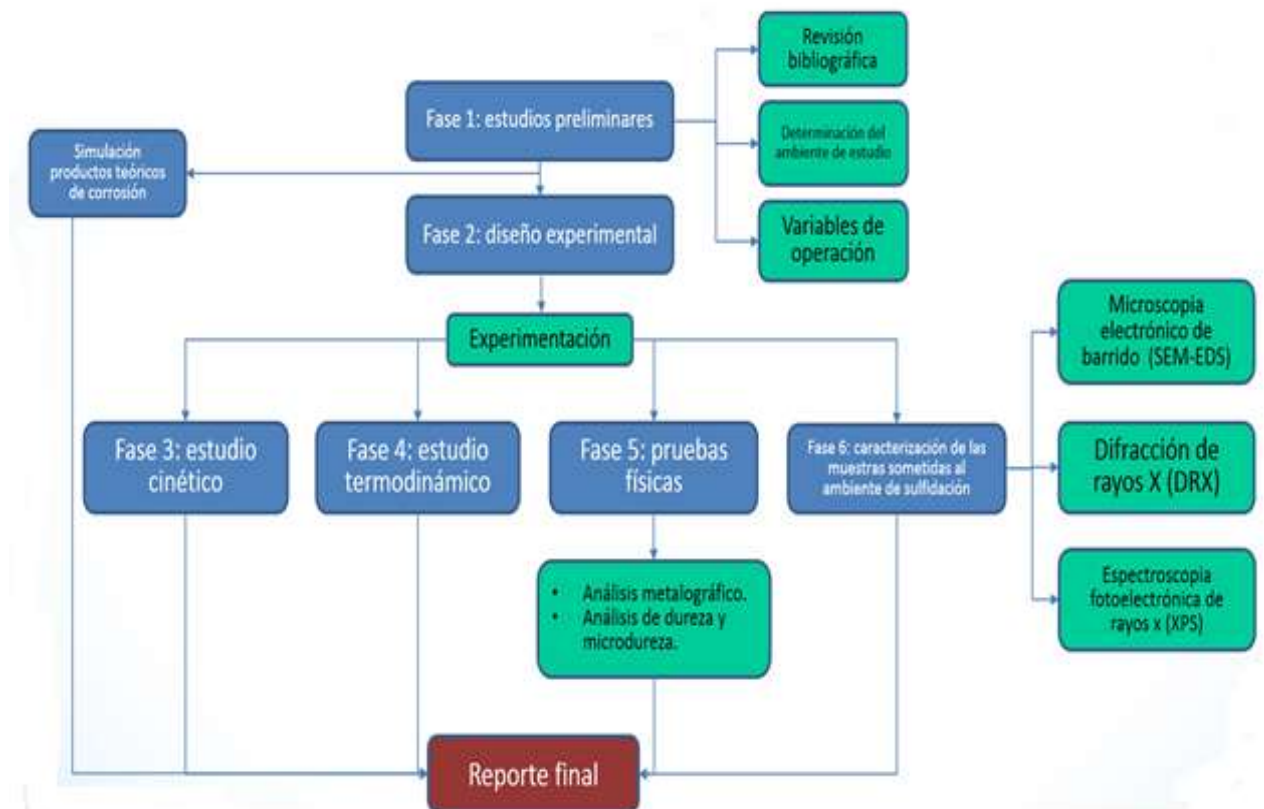
#### **3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Determinar la cinética de corrosión del acero ASTM A335 P91 para el ambiente de sulfidación estudiado.
- Realizar pruebas físicas al acero ASTM A335 P91 antes y posterior a la exposición del ambiente de sulfidación estudiado, para analizar posibles cambios en la microestructura del material y en las propiedades de dureza y microdureza.
- Determinar los compuestos de corrosión que se forman sobre el acero ASTM A335 P91 debido al ambiente de sulfidación.

## 4. METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta la metodología implementada para este proyecto, la cual hace parte de un proyecto macro de Colciencias, este consiste en evaluar diversos efectos corrosivos en diferentes ambientes de combustión. La presente metodología de trabajo presenta fundamentos similares a las realizadas por Echeverría y Páez (2017); Ortiz y Rincón (2018) y López y Ostos (2018). La metodología aplicada se dividió en seis fases y estas a su vez en una serie de actividades.

Figura 2. Esquema metodológico de la investigación



## 4.1. FASE 1: ESTUDIOS PRELIMINARES

**4.1.1 Revisión bibliográfica:** En esta etapa se realizó una revisión de conceptos y estudios realizados en ciertas investigaciones como: tesis de grado, revistas, recursos electrónicos y artículos científicos, todos estos referentes a los temas tratados en esta investigación.

**4.1.2 Ambiente de estudio:** Se eligió una mezcla modelo con base a la investigación realizada por Cala O. y colaboradores, en donde se reportaron mezclas modelos de la refinería de Barrancabermeja<sup>33</sup>. Posteriormente, se obtuvieron los productos de combustión teóricos mediante el software Aspen HYSYS 8.6 para un exceso de aire del 10%. Luego se obtuvo la composición molar de la atmósfera a estudiar O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O, partiendo de la composición molar de los productos teóricos de combustión y su relación molar.

Tabla 3: Mezclas combustibles representativas del gas natural (GN) y el gas de refinería (GR).

Tipo gas	GN	C1	C2	C3	C4
CH <sub>4</sub>	97	55	70	25	35
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1	10	0	8	3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	0	16	25	35
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	4	5	10	12
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,5	5	3	10	7
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,5	2	0	5	8
H <sub>2</sub> S	0	4	1	2	0
H <sub>2</sub>	0	20	5	15	0
PCI	903	955	1200	1530	1800

Fuente: Cala et al (2013)<sup>34</sup>

<sup>33</sup> CALA, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinería sobre las características del proceso de combustión. 2013. p. 101-112

<sup>34</sup> Ibid.

De las mezclas gaseosas obtenidas por Cala<sup>35</sup> a partir de un estudio cromatográfico y teniendo en cuenta los índices para la intercambiabilidad de gases tales como el PCI, el índice de wobbe y demás; se elige la mezcla C1 como la indicada para el estudio, debido a que presenta la eficiencia más cercana al gas natural de las mezclas estudiadas.

Tabla 4: Índice de Wobbe

Gas	IW [Btu/pie3]
GN	1271,9
C1	1273,7
C2	1437,7
C3	1607,6
C4	1742,4

Fuente: Cala et al (2013)<sup>36</sup>

**4.1.3 Análisis productos teóricos de combustión:** Por medio del software Aspen HYSYS 8.0 se realizó la simulación de un convertidor de combustión adiabático, que permitió determinar los productos de combustión de la mezcla C1 para un exceso de aire del 10%, tal como se ha reportado en condiciones reales<sup>37</sup>. En la siguiente tabla se presenta la composición molar de los gases de combustión.

Tabla 5: Composición molar de los gases de combustión.

compuesto	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>

<sup>35</sup> Cala, Oscar Mauricio, y otros. Efecto de la composición del gas de refinera sobre las características del proceso de combustión. 2013. p. 101-112.

<sup>36</sup> Ibid

<sup>37</sup> NEMOJON, Diego; TOVAR, Angie y MERIÑO, Lourdes. 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 utilizados en hornos de la refinera de Barrancabermeja. Tesis ingeniero quimico. Bucaramanga: universidad industrial de Santander, Facultad de ingenierías fisicoquímicas, 2015.

<b>Composición (% molar)</b>	1.7	72.2	16.6	0.34	9.1
----------------------------------	-----	------	------	------	-----

**4.1.4 Composición de la atmósfera de oxidación-sulfidación:** La composición molar de la atmósfera de estudio que contiene: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S se determinó teniendo en cuenta las relaciones molares de los compuestos en la mezcla de gases de combustión presentados en la tabla anterior. La siguiente tabla, muestra la composición molar de los gases utilizados para ambiente de trabajo de este proyecto.

Tabla 6: Composición molar de la atmósfera de oxidación-sulfidación.

<b>Compuesto</b>	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>H<sub>2</sub>S</b>
<b>Composición (% molar)</b>	1.92	79.36	18.35	0.37

Para los experimentos, el vapor de agua se obtuvo por medio de la humidificación de los gases secos (O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S), para esto se determinó el flujo másico de agua a evaporar y los flujos de gases. Para los cálculos se tuvo en cuenta la densidad, pesos moleculares y una base de cálculo para el flujo másico de la mezcla (Anexo A). Luego de realizar los cálculos respectivos y teniendo en cuenta las composiciones molares de cada bala a utilizar, se establecieron los flujos de trabajo presentados en la siguiente tabla.

Tabla 7: Flujos volumétricos para las pruebas experimentales.

<b>flujo volumétrico bala H<sub>2</sub>S-N [Cm<sup>3</sup>/min]</b>
76.1903948
<b>flujo volumétrico bala N<sub>2</sub> [Cm<sup>3</sup>/min]</b>
167.028178
<b>flujo volumétrico bala O<sub>2</sub> [Cm<sup>3</sup>/min]</b>

5.852139529
<b>flujo másico H<sub>2</sub>O [g/h]</b>
2.513441116

**4.1.5 Variables de operación:** Para el desarrollo experimental se tuvo en cuenta las siguientes variables: temperatura, tiempo de exposición y flujo másico. Todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica tal como ocurre en condiciones reales<sup>38</sup>. Las temperaturas de estudio y los tiempos de exposición se determinaron teniendo en cuenta los rangos reportados en investigaciones previas como el desarrollado por Serna<sup>39</sup> sobre el acero P91. De acuerdo a lo anterior, se seleccionaron dos temperaturas (650°C y 750°C) y 5 tiempos de exposición: 1, 10, 20, 50 y 100 h, lo que implica un estudio de la corrosión inicial o corrosión temprana.

Respecto al flujo másico, se estableció una base de cálculo para el mismo, a partir de este y de las propiedades físicas de cada compuesto en la mezcla, se determinaron los flujos másicos a utilizar de los compuestos de interés.

## 4.2 FASE 2: DISEÑO EXPERIMENTAL

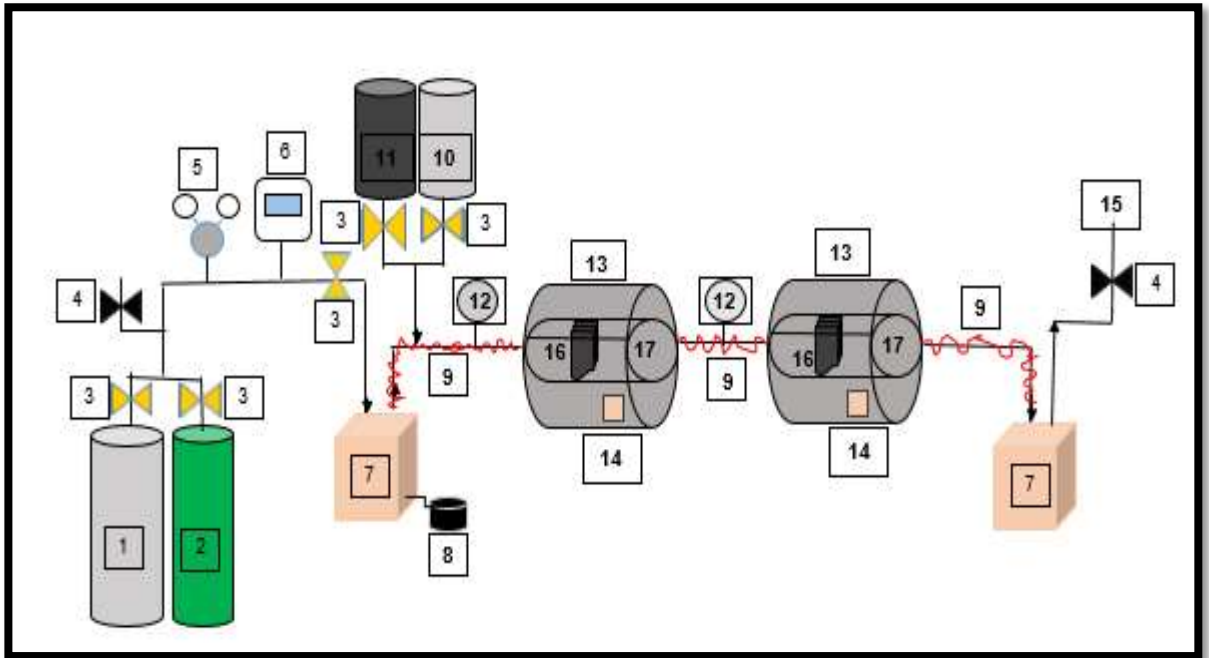
**4.2.1 Montaje experimental.** Una vez establecida la atmósfera de estudio y declaradas las variables de operación, se implementó un diseño estándar producto de 5 tiempos y 2 temperaturas entre las variables independientes, para un total de 10 experimentos bajo el desarrollo de la norma JIS 2281-1993<sup>40</sup>. Para cada experimento se emplearon duplas de cupones.

<sup>38</sup> NEMOJON, D., TOVAR, A. y MERIÑO, L. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinera de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

<sup>39</sup> SERNA gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

<sup>40</sup> JAS. "jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials". Tokio. 1993. p8.

Figura 3. Montaje para la realización de los experimentos de oxidación-sulfidación



Dónde: 1) Bala de Argón, 2) Bala de O<sub>2</sub>, 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) Bala de H<sub>2</sub>S, 11) Bala de N<sub>2</sub> 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 cupones.

Cómo se observa en la figura 3, se inicia el montaje con una entrada de oxígeno y argón que fueron controlados por una válvula con un regulador de flujo. El argón solo se usó entre corridas de cada experimento para dejar inerte la atmósfera del horno hasta alcanzar la temperatura deseada.

Las líneas del sistema conducían el gas seco (O<sub>2</sub>) pasando por el regulador de presión y el flujómetro digital, dónde se ajusta el flujo volumétrico de O<sub>2</sub>, se contó con un burbujeador, en donde se humidifica con vapor de agua, dicho flujo de agua

se calibró previamente, seleccionando la temperatura apropiada para el flujo másico establecido.

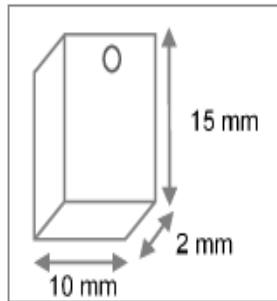
En cierto punto de la línea, con el gas O<sub>2</sub> ya humidificado, se encuentran dos entradas de gases (N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S), las cuales se mezclan con el gas O<sub>2</sub> ya humidificado circundante por la línea principal. Los gases se transportaban mediante líneas cubiertas por cordones de calentamiento, que evitan la condensación del vapor de agua hasta los hornos eléctricos horizontales de reactor tubular, calibrados con una temperatura de 650°C y 750°C, dónde la mezcla gaseosa entra en contacto con los cupones de acero P91. Al salir los gases del último horno tubular, ingresan a otro humidificador y entran en contacto con una solución acuosa de hidróxido de Sodio (NaOH) de concentración 1M, para neutralizar el H<sub>2</sub>S presente en la mezcla gaseosa. Finalmente, la corriente de gases es evacuada para su disposición final en el ambiente circundante.

**4.2.2 Preparación de muestras:** Se realizó la preparación por medio de la técnica de corte de hilo de 20 cupones de acero P91 (con dimensiones: 15 mm de alto x 10 mm de largo x 2mm de ancho) y se acondicionó la superficie del acero devastándolas con papel abrasivo de SiO de 180, 320, 400, 600, hasta 1200. Posteriormente, fueron desengrasadas mediante baño ultrasónico en acetona, durante 12 minutos. Finalmente, los cupones fueron secados y pesados en una balanza de escala [mg] de acuerdo a la norma ASTM G1-03 especial para la práctica estándar de preparar, limpiar y evaluar muestras de pruebas de corrosión<sup>41</sup>, con el propósito de garantizar uniformidad sin cambiar la composición original del acero.

---

<sup>41</sup> G1-03, ASTM. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens". 2012.

Figura 4. Forma y dimensiones de los cupones a utilizar



**4.2.3 Pruebas preliminares:** Se realizaron pruebas experimentales para la verificación y calibración del montaje, con el objetivo de minimizar posibles fugas y variaciones adicionales en redes y equipos, es decir en el proceso en general.

#### **4.3 FASE 3: ESTUDIO CINÉTICO**

En base a las dimensiones de los cupones y los valores registrados de masa antes y posterior a la exposición, se determinaron las ganancias de masa y se realizó la respectiva gráfica en función de los tiempos de exposición; cabe resaltar que la masa registrada para cada cupón, antes y posterior a la experimentación, se realizó hallando el promedio de tres datos tomados por la balanza gravimétrica. Teniendo en cuenta las leyes matemáticas que describen el comportamiento de la corrosión a altas temperaturas se realizó el estudio cinético.

#### **4.4 FASE 4: ESTUDIO TERMODINÁMICO**

Mediante los diagramas de estabilidad de fases y el equilibrio termodinámico, determinados con el software HSC Chemistry 6.0 se hallaron los productos de corrosión teóricos que se podrían producir durante la experimentación. Para la obtención de dichos diagramas se tuvo en cuenta la composición del acero P91, la atmósfera de estudio, la temperatura, presión parcial de Azufre y Oxígeno. Esta

información será contrastada con los resultados obtenidos mediante los análisis de caracterización de muestras de la fase 6.

#### **4.5 FASE 5: PRUEBAS FÍSICAS**

**4.5.1 Análisis metalográfico:** Para examinar los cambios microestructurales del acero P91, se realizó un análisis metalográfico antes y después de la experimentación. Hubo una preparación de la superficie metálica siguiendo la norma ASTM E3-11<sup>42</sup> y se efectuó el ataque químico con solución vilella de acuerdo a la norma ASTM E-407<sup>43</sup>. Por último, se llevó a cabo la toma de micrografías a diferentes aumentos mediante el microscopio óptico Olympus BX41.

**4.5.2 Análisis de dureza y microdureza:** Estas pruebas se realizaron antes y posterior a la experimentación, con el objetivo de evaluar el efecto simultáneo de la temperatura y la atmósfera de estudio sobre la dureza y microdureza del acero P91. La prueba de dureza fue realizada con el durómetro Rockwell-A (HRA), aplicando una carga de 60 Kgf y la prueba de microdureza fue realizada con el durómetro Vickers (HV) aplicando una carga de 50 gf.

#### **4.6 FASE 6: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SOMETIDAS A UN AMBIENTE DE SULFIDACIÓN**

---

<sup>42</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E3-11: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens". pp. 1–12, 2015.

<sup>43</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys". pp. 1–22, 2015.

**4.6.1 Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS):** Se seleccionaron las muestras que presentaron mayor ganancia de masa para caracterizar su morfología y la composición elemental de las capas de óxido formadas sobre la superficie del acero P91, mediante el microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 650 FEG ambiental (ESEM). Para este análisis se realizó el montaje de estas muestras en baquelita y se preparó la sección transversal devastándolas con papel abrasivo de SiO de 180, 320, 400, 600, hasta 1200; posteriormente fueron pulidas con paños y solución de alúmina hasta dejar la superficie tipo espejo. A las muestras con tiempo de exposición de 100 horas se les realizó un análisis Line para determinar los perfiles elementales en las capas de óxidos formadas.

**4.6.2 Análisis por difracción de rayos X (DRX):** Mediante esta técnica se realizó un análisis cualitativo de las fases cristalinas presentes en las capas de óxido más externa; para ello se realizó el montaje de los cupones en porta muestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio y se analizaron mediante un difractómetro de polvo BRUKER modelo D8 ADVANCE con un rango de medición de  $3,5-70,0^\circ 2\theta$ .

El análisis realizado fue de tipo rasante debido a que es el adecuado para películas delgadas. En este análisis el ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato<sup>44</sup>. Dicho análisis fue aplicado a las muestras con un tiempo de exposición de 100 horas para determinar las fases cristalinas presentes en las capas de óxido formadas.

---

<sup>44</sup> TOLOSA, Jhonny O. ORTIZ, César A. Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro X'Pert-PRO PANalytical. Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia, 2014.

**4.6.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):** Los experimentos XPS se llevaron a cabo con la plataforma de caracterización de superficies XPS/ISS/UPS-ACenteno construida por SPECS (Alemania). La plataforma está provista de un analizador de energía PHOIBOS 150 2D-DLD. Para las mediciones se utilizó una fuente de rayos-X Al K $\alpha$  monocromatizada (FOCUS 500) operada a 100 W. La energía de paso del analizador hemisférico se fijó en 100 eV para los espectros generales y en 60 eV para espectros de alta resolución. Para realizar este análisis, las muestras fueron montadas sobre cinta de carbono conductora doble faz en porta muestras metálicas de acero inoxidable provisto por el fabricante SPECS. Estos porta muestras están conectados eléctricamente al espectrómetro.

Las regiones analizadas para las muestras fueron: C 1s, O 1s, Fe 2p, Cr 2p, Si 2p+Fe 2s, Mo 3d, Cu 2p, S2p S2s. Al final de cada análisis se grabó de nuevo la región C 1s para verificar la evolución de la carga superficial de las muestras durante el análisis. Este fue aplicado a las muestras con un tiempo de exposición de 100 horas, para determinar los compuestos con estructuras tanto cristalinas como amorfas que se forman en la superficie del material.

## **4.7 REPORTE FINAL**

Finalmente se recopiló toda la información de las fases anteriores y se realizó una discusión de los resultados obtenidos, la posterior comparación con otras investigaciones y se concluyó en base a los objetivos planteados.

## 5 RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 5.1 ESTUDIO CINÉTICO

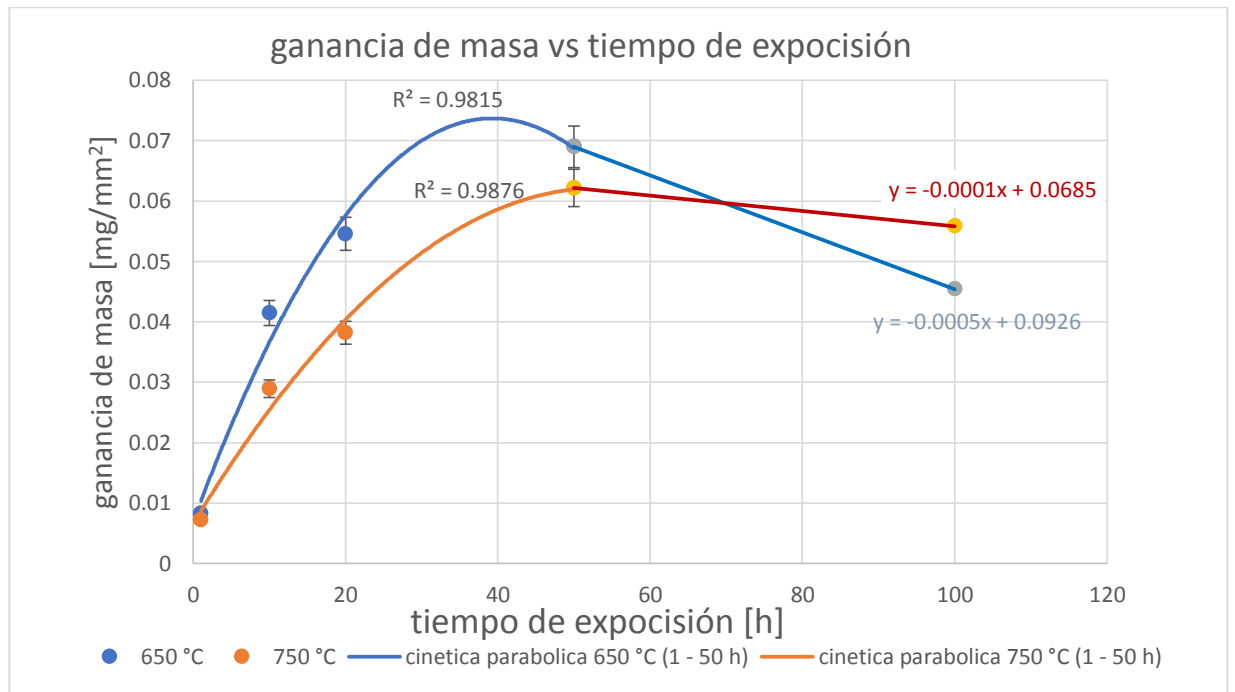
Mediante los datos obtenidos por gravimetría discontinua, fue posible determinar las ganancias de masa del acero ASTM A335 P91 y presentarlas en forma gráfica en función del tiempo de exposición, con el fin de determinar el comportamiento cinético presentado por el sistema oxidación-sulfidación. En el anexo B se presentan los datos obtenidos de ganancia de masa respecto al tiempo para cada temperatura durante los ensayos.

En la figura 5, se observa que la ganancia de masa aumenta proporcionalmente con el tiempo para ambas temperaturas hasta las primeras 50 horas, luego de este tiempo se presenta una disminución respecto a la tendencia presentada hasta este punto. El comportamiento observado se ajustó a la ley de crecimiento parabólico, de acuerdo a esto, se demuestra que la corrosión estuvo controlada por los fenómenos de difusión en estado sólido. Este comportamiento es característico de la formación de capas de óxido protectoras con alta estabilidad sobre la superficie de la aleación, además, el crecimiento de la capa presenta un comportamiento inicial (hasta 20 horas) que obedece a un régimen transitorio correspondiente a la nucleación y rápida formación de la capa de óxido con los elementos más activos con el oxígeno.

A medida que el tiempo transcurre, la capa de óxido aumenta su espesor y disminuye la difusión de los elementos hasta las primeras 50 horas, luego de este tiempo, la presencia de vapor de agua en el ambiente compromete la capa de óxido protector, lo cual sugiere la implementación de una cinética mixta con un comportamiento lineal para la descripción desde 50 a 100 horas de exposición. En este punto se permite la difusión de los compuestos gaseosos hasta la superficie de la aleación debido al aumento en la porosidad de la capa de óxido, ocasionando

poca adherencia y fácil ruptura, lo cual se concluye según Serna<sup>45</sup> en un ataque por sulfidación y se refleja en el crecimiento y desprendimiento de capas disminuyendo de esta forma la ganancia de masa obtenida luego de 100 horas de exposición.

Figura 5. Ganancia de masa por área vs tiempo de exposición.

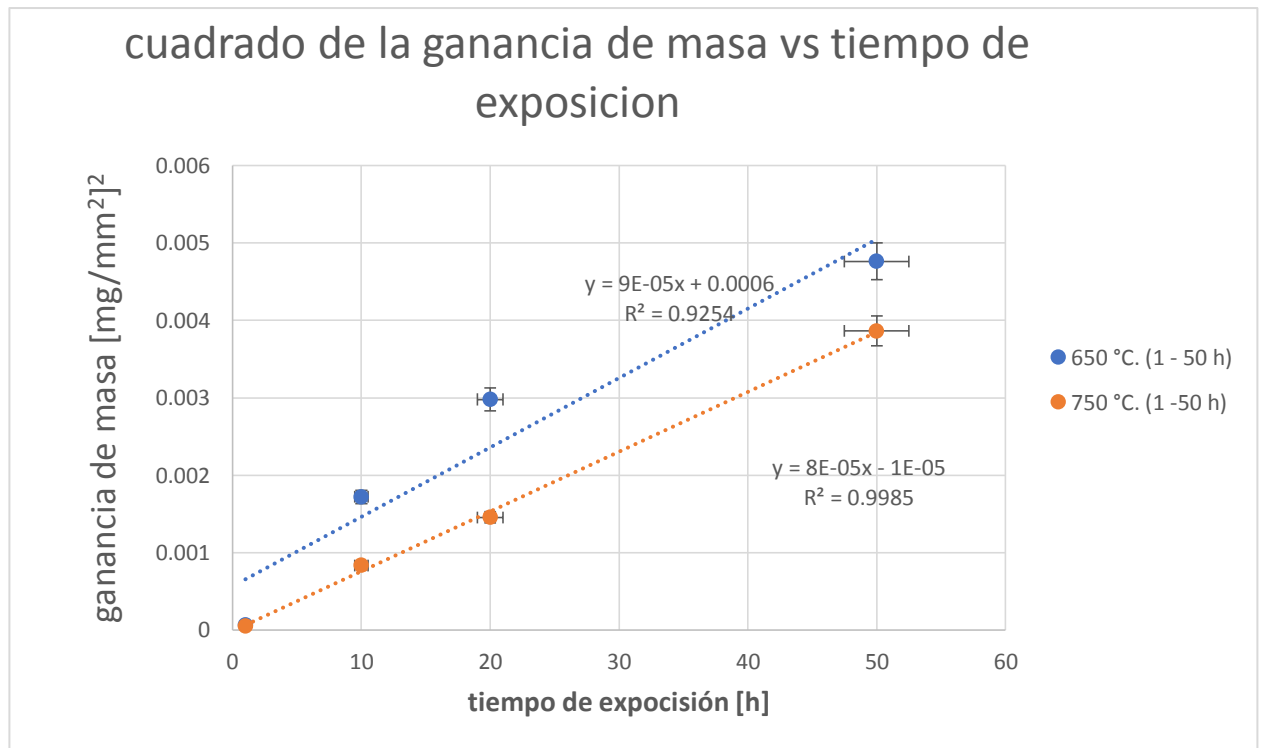


En la figura anterior, se pueden ver las curvas correspondientes al modelo cinético parabólico (1 a 50 horas) y lineal (50 a 100 horas) que se ajusta a los resultados obtenidos para un acero P91 a 650 y 750°C, con tiempos de exposición de 100h. Para analizar la velocidad de corrosión del acero P91, se determinaron las constantes cinéticas de corrosión en base a la ecuación de la ley de crecimiento

<sup>45</sup> SERNA GIL, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

parabólico y lineal<sup>46</sup>, ya que las curvas de ganancia de masa demostraron un comportamiento cinético mixto.

Figura 6. Cuadrado de la ganancia de masa vs tiempo de exposición.



La regresión lineal para cada una de las temperaturas de estudio, permitió calcular los valores de las constantes cinéticas para el comportamiento parabólico, en cuanto a la cinética lineal, sus constantes fueron calculadas en la figura 5. Los datos se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 8: Constantes cinéticas de corrosión

Temperatura	650°C	750°C
-------------	-------	-------

<sup>46</sup> Bolívar Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.

<b>Constantes cinéticas para comportamiento parabólico</b> ( $\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ )	9.0E.- 05	8.0E- 05
<b>Constantes cinéticas para comportamiento lineal</b> ( $\text{mg}^2 \cdot \text{mm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ )	-1.0E- 04	-5.0E- 04

## 5.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO

En base a la simulación realizada en el software termodinámico HSC Chemistry 6.0, se determinaron los productos teóricos de corrosión sobre el acero ASTM A335 P91 a 650 °C y 750 °C, en un ambiente de oxidación-sulfidación bajo el efecto de vapor de agua a presión atmosférica. Inicialmente se obtuvieron los diagramas de estabilidad de fases y seguido a estos los resultados en condiciones de equilibrio termodinámico a las temperaturas de estudio. La composición química del acero P91 se presenta en la tabla1.

Debido a la actividad tanto de oxígeno como de azufre, se hace necesario caracterizar los ambientes en términos de  $P_{\text{S}_2}$  y  $P_{\text{O}_2}$ <sup>47</sup>, representados por los diagramas de estabilidad de fases para los sistemas M-O-S.

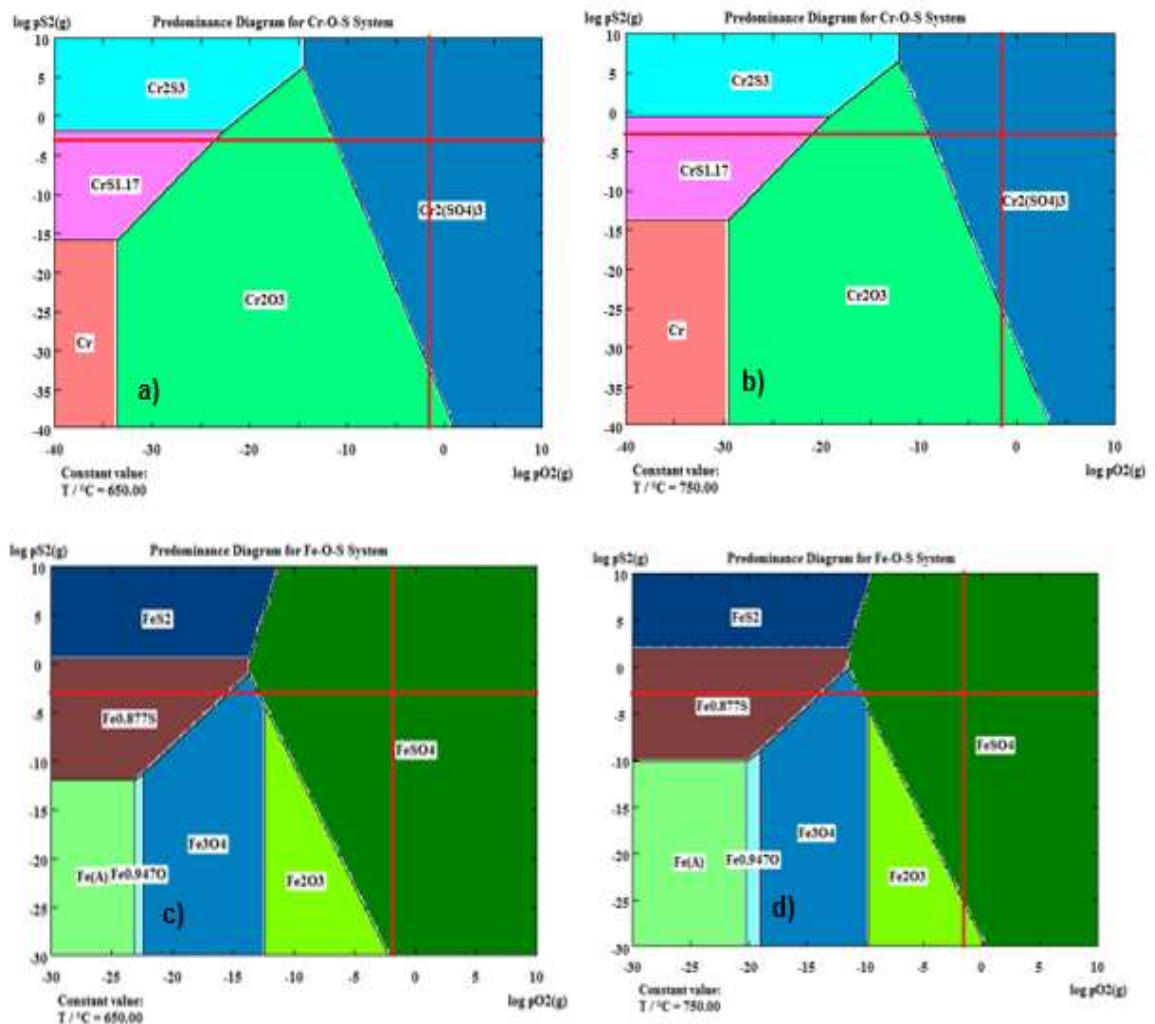
En la figura 7 se observan los diagramas de estabilidad de fase a 650 °C y 750 °C, donde gracias al logaritmo de las presiones parciales de azufre y oxígeno en el sistema que corresponden a los valores -2,84 y -1,72 respectivamente (calculado a partir de la composición molar de la mezcla para el oxígeno presentado en el Anexo

---

<sup>47</sup> SERNA gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

A). Debido a que el azufre presente en la mezcla se encuentra como  $H_2S$  se hace necesario calcular su presión parcial para la interpretación de los diagramas de fase en forma de  $S_2$ ; dicho cálculo fue realizado mediante HSC Chemistry.

Figura 7: diagramas isotérmicos de estabilidad de fases para los sistemas Fe-O-S y Cr-O-S a temperaturas de 650 °C y 750 °C. a) Sistema Cr-O-S 650 °C, b) Sistema Cr-O-S 750 °C, c) Sistema Fe-O-S 650 °C, d) Sistema Fe-O-S 750 °C.



Fuente: software termodinámico HSC Chemistry 6.0

Donde el eje X representa el logaritmo de la presión parcial de  $O_2$  y el eje Y el logaritmo correspondiente a la presión parcial de  $S_2$ .

Con los valores obtenidos se procede a determinar los compuestos factibles termodinámicamente a formarse.

Tabla 8: productos de corrosión en equilibrio termodinámico para las temperaturas de 650 °C y 750 °C.

Compuesto	650 °C	750 °C
	Kmol	
FeSO <sub>4</sub>	9.03E-01	9.03E-01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.14E-02	4.16E-02
MoO <sub>3</sub>	9.89E-03	9.89E-03
Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1.58E-03	1.15E-03
MnSO <sub>4</sub>	3.16E-03	3.16E-03
MoO <sub>2</sub>	5.80E-07	4.03E-06
CrO <sub>2</sub>	1.32E-07	1.67E-07
CrO <sub>3</sub>	3.85E-19	3.59E-15
FeO	8.18E-29	1.96E-22
Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub>	1.57E-17	6.44E-14

Fuente: software termodinámico HSC Chemistry 6.0

Con el estudio termodinámico, se obtuvo hematita y sulfato de hierro tanto en los diagramas de fase como en el estudio en el equilibrio termodinámico, lo cual indica una alta probabilidad de encontrarlos como los principales productos de corrosión en el presente estudio. Es importante resaltar que los diagramas de estabilidad se basan en los potenciales de los elementos sin tener en cuenta la composición de estos en el acero; por su parte el equilibrio termodinámico se fundamenta en la composición exacta de los elementos en la aleación, gracias a esto nos brinda unos resultados más exactos en cuanto a la determinación de los productos teóricos.

## 5.3 PRUEBAS FÍSICAS

**5.3.1 Análisis metalográfico:** Con base a la composición química del acero P91 (Tabla 1) y el estado de suministro del mismo; en la Figura 8a se observa inicialmente una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita laminar y un tamaño de grano fino con un valor de 8 de acuerdo a la norma ASTM E112<sup>48</sup>. En la microestructura del material se presenta una distribución homogénea de finos precipitados en la matriz que son característicos de este tipo de material; el tamaño y distribución de los carburos está determinado por la temperatura y el tiempo de sostenimiento durante el tratamiento térmico<sup>49</sup>.

El acero P91 presenta buenas características a altas temperaturas, las cuales se deben en gran medida a la presencia de pequeñas cantidades de Nb y V, los cuales generan una distribución homogénea de los carburos y retardan su crecimiento, produciendo un bajo coeficiente de expansión térmica y alta resistencia al agrietamiento<sup>50</sup>.

En la Figura 8c y 8d se observa la microestructura del acero P91 expuesto a 650°C durante 100h, en la cual se evidencia igualmente una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita laminar y un tamaño de grano 8, además se aprecia un aumento en el tamaño de finos precipitados y mayor distribución de los mismos en la matriz, que pueden corresponder a carburos primarios o secundarios del tipo  $M_{23}C_6$  o  $M_6C$  (M=Cr, Fe, Mo, Nb, V)<sup>51</sup>.

---

<sup>48</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E112-96: Standard test methods for determining average grain size". West Conshohocken; 2004.

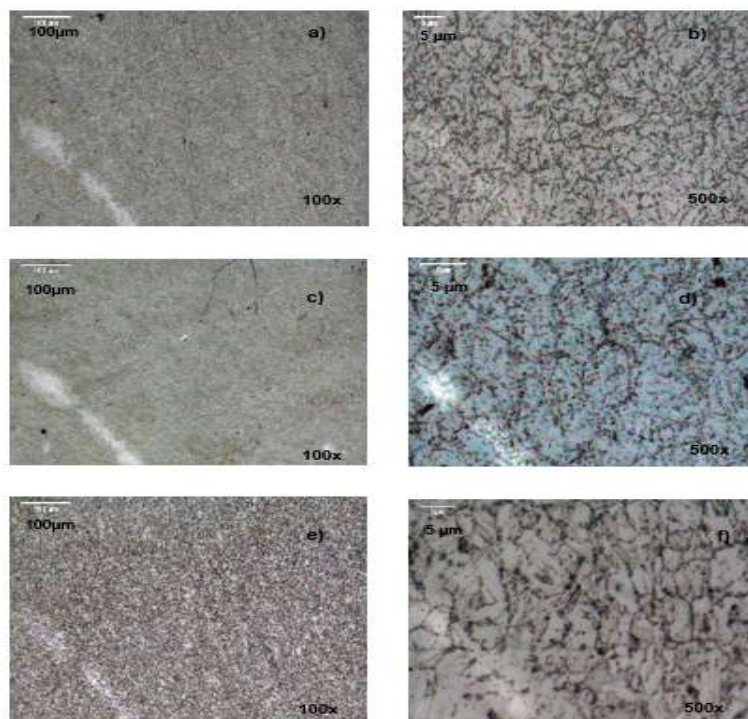
<sup>49</sup> ORR, J. and Burton, D. "Development, current and future use of Steel 91", Ironmaking and steelmaking, Vol. 20, N°5, 1993, pp.333-337.

<sup>50</sup> SERNA gil, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

<sup>51</sup> Ibid.

Luego de someter el acero a 750°C durante 100h, se observa en la Figura 8e una microestructura ferrítica con un menor contenido de perlita respecto al observado en las Figuras 8a y 8c, esto debido a que los procesos difusivos aumentan y se precipita un mayor contenido de carbono, además se presenta un aumento en el tamaño de grano con un valor de 5 de acuerdo al método de comparación con la norma ASTM E112<sup>52</sup>. Al analizar la microestructura a 500 aumentos como se observa en la Figura 8f, los carburos han aumentado de tamaño por el efecto de la coalescencia y adoptado una morfología más globular comparada con la observada en la Figura 8d.

Figura 8. Micrografías del acero P91



Fuente: Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander

<sup>52</sup> AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E112-96: Standard test methods for determining average grain size". West Conshohocken; 2004.

Dónde: a) y b) Antes de la exposición a la atmósfera H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, c) y d) Posterior a la exposición de la atmósfera H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durante 100h a 650°C, e) y f) Posterior a la exposición de la atmósfera H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durante 100h a 750°C.

**5.3.2 Análisis de dureza y microdureza:** En la Tabla 10, se presentan los resultados obtenidos en los análisis de dureza y microdureza luego de 100h de exposición para las dos temperaturas trabajadas. Respecto a la muestra de acero P91 expuesto a 650°C, no se obtiene una variación significativa en la dureza con respecto al valor registrado para la muestra sin tratamiento alguno. Sin embargo, se registró un aumento en la microdureza, debido al aumento en el número de carburos precipitados en la matriz metálica tal como se observó en las micrografías de la Figura 8d.

La muestra expuesta a 750°C, presentó una disminución en la dureza y microdureza con respecto al estado inicial, lo cual se debe a que se superó la temperatura máxima de trabajo (650°C) para la cual estaba diseñado el acero P91<sup>53 54</sup>. Al superar la temperatura de 650°C, aumentó la velocidad de los procesos difusivos, lo que ocasionó que el bajo contenido de carbono (Tabla 1) distribuido homogéneamente en la matriz en forma de perlita se agrupara en los límites grano en forma de carburos globulares, obteniendo una menor dureza y microdureza, teniendo en cuenta que para esta muestra, la división entre zonas “blandas” y “duras” es más evidente que a 650°C; lo que genera mayor probabilidad de encontrar zonas de baja dureza y microdureza. Esta división de zonas, genera esfuerzos en la matriz metálica que contribuyen a la fragilidad de la misma.

Tabla 9: Resultados de los análisis de dureza y microdureza.

Prueba	Inicial	650°C	750°C
--------	---------	-------	-------

<sup>53</sup> NOBLE, F. W., senior, B. A. y Eyre, B.I. the effect of phosphorus on the ductility of 9cr- 1mo steels. 1990. Vol. 38.

<sup>54</sup> HURTADO Noreña, C y BRUZZONI, P. Effect of microstructure on hydrogen diffusion and trapping in a modified 9%cr- 1%mo Steel. 2010. Vol. 527.

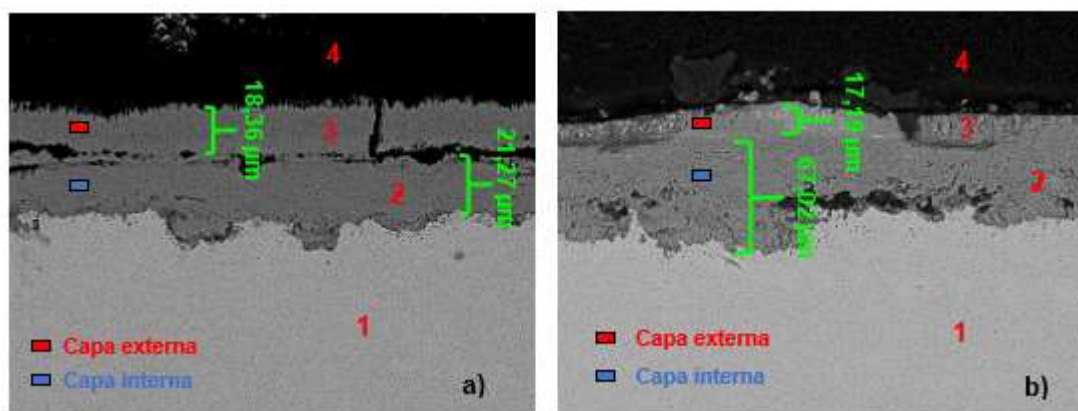
Dureza [HRA]	57.5	58.17	56
Microdureza [HV]	319.37	328.57	287.55

Fuente: Laboratorio de Ingeniería Metalúrgica. Universidad Industrial de Santander.

## 5.4 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS SOMETIDAS A UN AMBIENTE DE SULFIDACIÓN

**5.4.1 Análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS):** En el análisis micrográfico de las imágenes SEM presentado en la Figura 9, se puede apreciar la morfología y espesor de las capas de óxido tomadas en la sección transversal de las muestras de acero P91 expuestas a 650°C y 750°C, se observa la formación de una capa de óxido sobre la superficie metálica, luego de 100h de exposición bajo una atmósfera de H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Figura 9. Imágenes de SEM tomadas a las muestras de acero P91, expuestas a la atmósfera de H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O durante 100h.



Fuente: laboratorio de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). Universidad Industrial de Santander, dónde: a) 650°C (500x), b) 750°C (500x).

La figura 9a, presenta la formación de capas de óxidos para la muestra expuesta a 650°C después de 100h, el marcador 1 representa la matriz del material base; el marcador 2 representa la capa interna compacta de carácter protector, ya que se encuentra adherida al metal, con un espesor de 21,27  $\mu\text{m}$ ; el marcador 3 representa una capa externa irregular de óxido, con espesor de 18.36  $\mu\text{m}$ , la cual presenta poros y grietas causados por el efecto del vapor de agua<sup>55 56 57</sup>; el marcador 4 hace referencia a la baquelita.

La figura 9b, presenta la formación de capas de óxidos para la muestra expuesta a 750°C después de 100h, el marcador 1 representa la matriz del material base; el marcador 2 representa la capa interna compacta de carácter protector, ya que se encuentra adherida al metal, con un espesor de 67,02  $\mu\text{m}$ ; el marcador 3 representa una capa externa irregular de óxido, con espesor de 17,19  $\mu\text{m}$  y con menor cantidad de grietas y poros a comparación de la muestra expuesta a 650°C; el marcador 4 hace referencia a la baquelita.

La presencia de grietas y poros se debe al efecto del vapor de agua, causando la formación de compuestos volátiles tales como:  $\text{Cr}(\text{g})$ ,  $\text{CrO}_2(\text{g})$ ,  $\text{CrOOH}(\text{g})$ ,  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_6(\text{g})$ ,  $\text{FeOH}(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{g})$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{g})$ , que generan vacíos, poros, grietas y desprendimiento de capas de óxido, lo que facilita el ataque por otro tipo de corrosión .

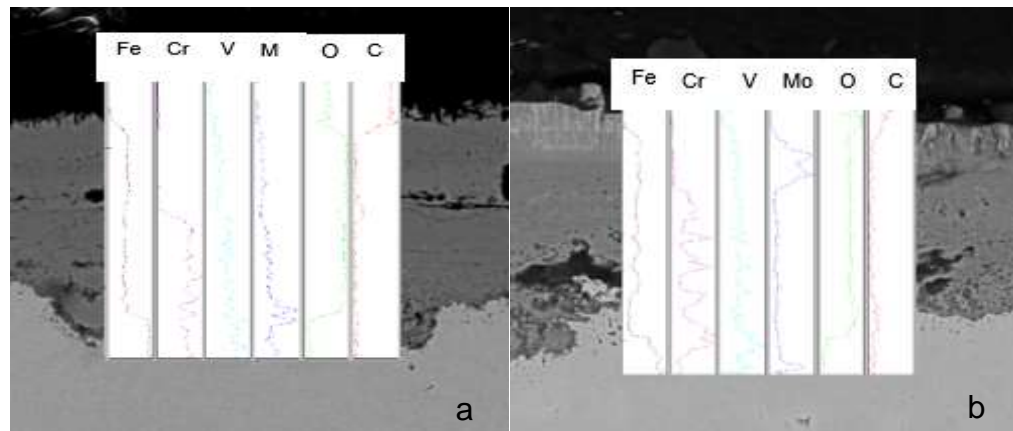
Figura 10. Perfiles elementales de las capas de óxido formadas.

---

<sup>55</sup> SAUNDERS, S. R. J., MONTEIRO, M. y 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.

<sup>56</sup> EHLERS, J., y otros. "Enhanced oxidation of the 9%cr steel P91 in water vapour containing environments". 2006. Vol. 48.

<sup>57</sup> AMPORNAT, P. y 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.



Fuente: laboratorio de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). Universidad Industrial de Santander, dónde: a) 650°C, b) 750°C.

De acuerdo a diversas investigaciones realizadas sobre el mecanismo de oxidación del acero P91 bajo el efecto del vapor de agua: la capa de óxido formada está compuesta por una capa de espinela Fe-Cr ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) en contacto con el acero (capa interna) y una capa de óxido de hierro (capa externa). Esta capa externa de óxido de hierro está a su vez compuesta por: una capa de magnetita en contacto con la espinela de Fe-Cr ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) y una capa de hematita en la interfase en contacto con el ambiente corrosivo. Los anteriores resultados se pueden relacionar con las mediciones químicas realizadas a través de EDS en las capas interna y externa formadas (Anexo C).

El crecimiento de las capas de óxido, está determinado por los procesos de difusión en sólidos. Al entrar en contacto la superficie metálica con la atmósfera oxidante, los cationes metálicos se difunden hacia la capa externa impulsados por el crecimiento de la capa de óxido de hierro, generando de esta manera vacantes en el acero; simultáneamente las especies oxidantes ( $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) se difunden hasta la interface metal/óxido a través de vías de alta difusión y oxidan el acero, dando origen a la formación de espinela de Fe-Cr ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) en las nano cavidades

formadas debido a las vacancias<sup>58</sup>. De esta manera la relación de crecimiento de la capa de óxido de hierro y la capa de espinela es constante y aumenta con la temperatura tal como se observó en las imágenes de SEM de la Figura 9.

Es importante señalar que no se evidencia la presencia de Azufre en las capas formadas a 650 y 750°C, esto puede ser ocasionado por varios factores: uno de ellos sería la acción de tipo protectora de las capas de óxido de hierro y Cromo formadas<sup>59</sup>. Otro factor sería los cortos períodos de exposición del acero en el ambiente de corrosión, así como también la naturaleza del análisis, ya que este fue realizado en la sección transversal del acero y posiblemente con este análisis no se evidencia la presencia de azufre en esta parte del material, además que el desgaste mecánico puede favorecer el desprendimiento de las capas. Una mejor medición la brinda un estudio de XPS en la superficie de la capa de óxido formada.

**Análisis comparativo:** En la figura 10, se presentan los análisis micrográficos de las imágenes de SEM obtenidos por Chandra (Figura 10a) y Ehlers (Figura 10b), donde se observa la formación de una capa de óxido compuesta por una estructura rica en Fe y O, además de contenido significativo de Cr en las capas internas de acuerdo a los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS<sup>60 61</sup>.

Figura 11. Imágenes de SEM tomadas a las muestras de acero P91, después de 100h de exposición a las siguientes atmósferas: a) CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-SO<sub>2</sub> a 650°C<sup>62</sup>. b) N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 1%vol-H<sub>2</sub>O a 650°C<sup>63</sup>

---

<sup>58</sup> MARTINELLI, L., y otros. Comparative oxidation behaviour of Fe-9% Cr steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 550 °c: Detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.

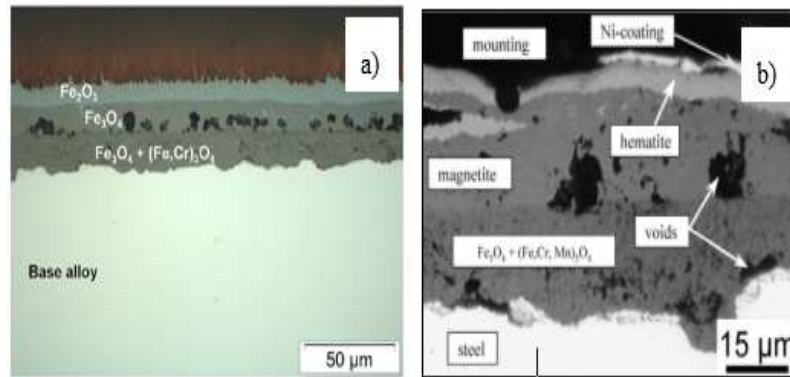
<sup>59</sup> MORENO TELLEZ, C. Sulfidación de la aleación Fe-9Cr-1Mo Modificada en ambientes reductores con hidrocarburos a alta temperatura. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2002.

<sup>60</sup> EHLERS, J., y otros. "Enhanced oxidation of the 9%cr steel P91 in water vapour containing environments". 2006. Vol. 48.

<sup>61</sup> M.C. Biesinger, B.P. Payne, A.P. Grosvenor, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.St.C. Smart, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717

<sup>62</sup> CHANDRA, K., KRANZMANN, A., NEUMANN, R. S, ODER, G y RIZZO, F. High temperature oxidation behavior of 9–12% Cr ferritic/martensitic steels in a simulated dry oxyfuel environment. Oxidation of Metals, 83(3-4). p. 291-316, 2015.

<sup>63</sup> EHLERS, J., y otros. "Enhanced oxidation of the 9%cr steel P91 in water vapour containing environments". 2006. Vol. 48.



Fuente: a) Chandra<sup>64</sup>, b) Elhers<sup>65</sup>

En comparación con los resultados obtenidos en la presente investigación (Figura 9), se obtuvo una morfología y composición de las capas de óxido similar en comparación con el estudio realizado por Chandra, ya que solo se identificó la formación de dos capas de óxidos a 650 °C como se puede observar en la Figura 10a, cabe resaltar que la capa externa es una capa dúplex compuesta por  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y la capa interna es compuesta por óxidos de hierro y cromo.

En comparación con el estudio realizado por Elhers, en la Figura 10b se puede observar también la presencia de grietas y poros en las capas de óxidos, pero con mayor intensidad, lo cual nos ratifica nuevamente el efecto del vapor de agua, el cual conlleva a la formación de óxidos volátiles generando dichas grietas y poros como sucede en los resultados observados en la presente investigación presentados en la Figura 9.

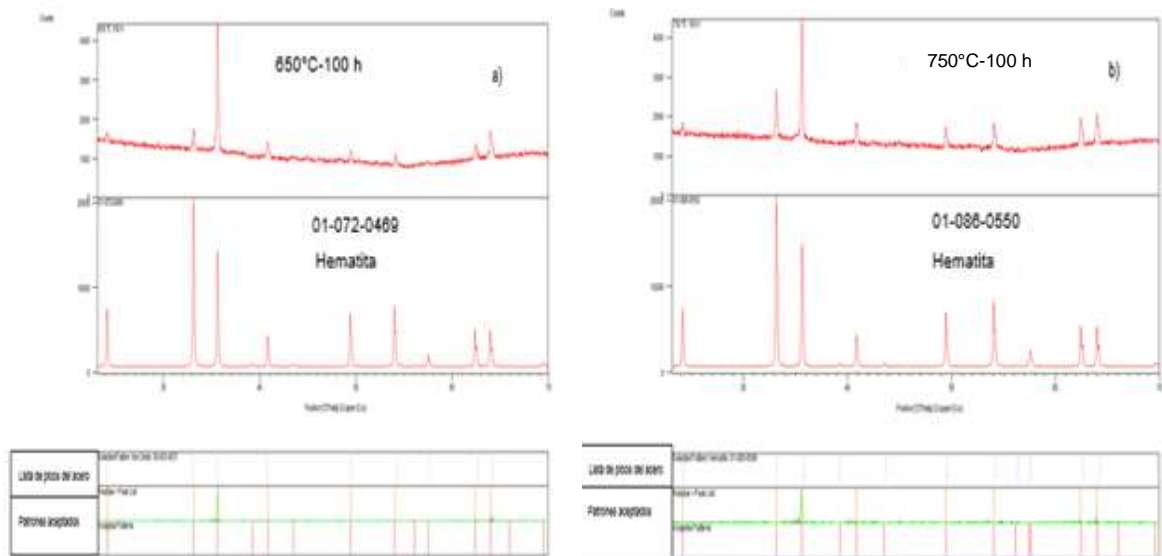
**5.4.2 Análisis por difracción de rayos x (DRX):** Los resultados obtenidos del análisis por difracción de rayos X, fueron analizados en el software X'Pert HighScore Plus, donde gracias al uso de la base datos del ICDD fue posible encontrar las fases cristalinas presentes en las capas de óxido.

<sup>64</sup> Ibid, CHANDRA.

<sup>65</sup> Ibid, EHLERS

En la siguiente figura se presentan los espectros de rayos X para la muestra expuesta a 650°C y 750°C después de 100h, gracias a estos se determinaron las fases cristalinas presentes en las capas de óxidos formadas.

Figura 12. Espectros DRX para las muestras de acero después de 100h: a) 650°C y b) 750°C



Fuente: software X'Pert HighScore Plus

La determinación de estas fases cristalinas solo permitió identificar hematita, no se identifica la presencia de magnetita ni de ningún compuesto con cromo. Cabe resaltar que todos los picos reportados en la muestra de acero, coinciden exactamente con los picos del patrón de referencia (Anexo D), en este caso la hematita, por lo cual se confirma lo ya mencionado y es que mediante el análisis por difracción de rayos X realizado, no fue posible identificar las fases cristalinas correspondientes a magnetita ni espinela como era de esperarse, según reportes en diversas investigaciones sobre el mecanismo de oxidación del acero P91 bajo el efecto del vapor de agua.

Esta presencia de solo hematita puede estar relacionada con el tipo de análisis y las condiciones de medición empleadas, ya que el análisis fue de tipo rasante, con

un ángulo omega de 1°. Este tipo de análisis abarca más superficie, pero poca profundidad en la capa de óxido a comparación con el análisis convencional, por lo cual se infiere que al hacer un análisis de difracción de rayos X de tipo convencional, se puedan identificar las fases magnetita y espinela al abarcar mayor profundidad en la capa de óxidos para el análisis.

Debido al ambiente de estudio que es altamente corrosivo y con presencia de H<sub>2</sub>S, se infiere la formación de compuestos de Azufre, los cuales no fueron identificados mediante el estudio de difracción de rayos X, pero se espera que puedan ser identificados mediante la técnica Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

**5.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS):** Para estas mediciones, se usó una fuente de rayos X monocromática Al K $\alpha$  operada a 100 W, a una *energy pass* del espectrómetro de 60 eV y para un *step* de 0.05. Las regiones seleccionadas con base a la composición del acero P91 fueron: C 1s, O 1s, Fe 2p, S 2p, Cr 2p, Mo 3d y Mn 2p. Finalmente, las regiones se ajustaron con base al pico de carbón adventicio C 1s en 284.8 eV.

Para ambas temperaturas de trabajo, la región de Fe 2p fue arreglada por múltiples picos, metodología empleada con frecuencia cuando solo se identifica una especie química mayoritariamente<sup>66</sup>. De acuerdo a la figura 12 se confirmó la presencia de hematita en la superficie, teniendo en cuenta la forma del espectro de la región Fe 2p<sup>67</sup> y por la posición de Fe 2p entre 710,35 eV y 710,55 eV<sup>68 69</sup>. Además, la existencia de un pico a ~ 719 eV es una huella dactilar típica que corrobora su presencia<sup>70</sup>.

---

<sup>66</sup> SÁNCHEZ et al. Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum. Volume49, Issue4. April 2017. Pages 253-260.

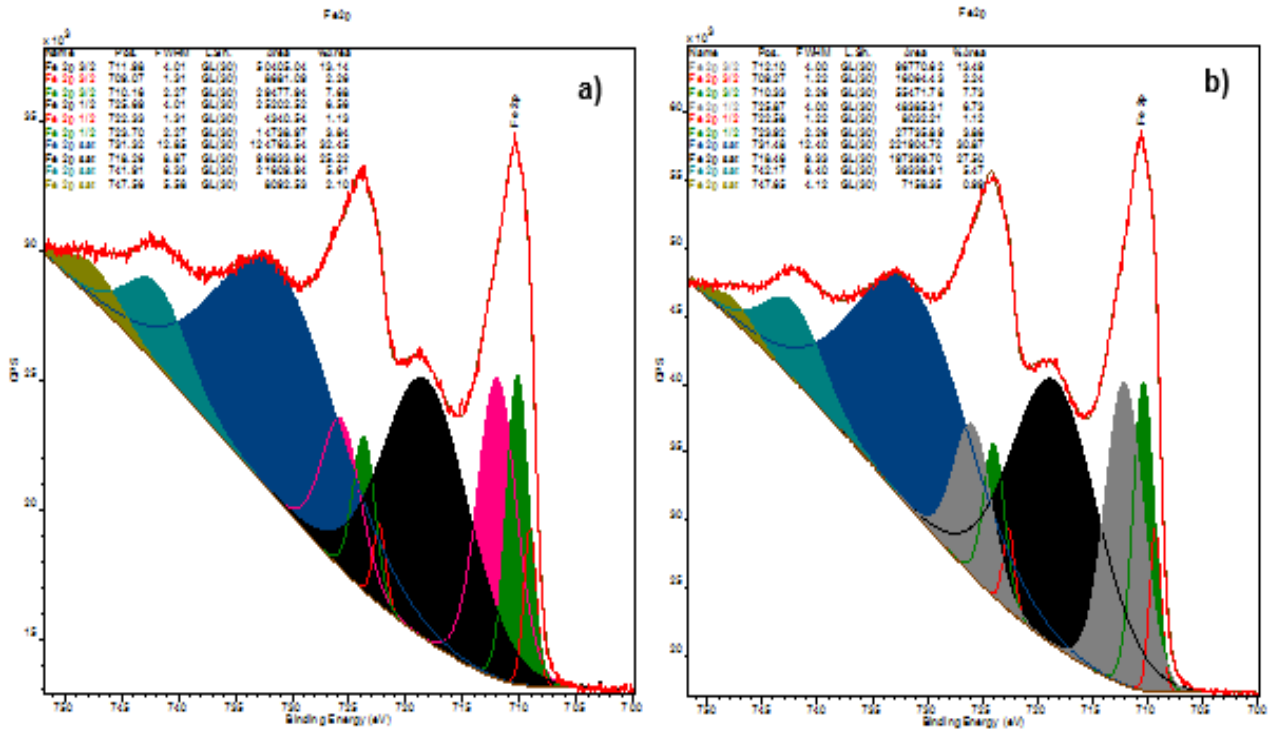
<sup>67</sup> XPSSIMPLIFIED. Thermo Scientific XPS Simplified. Redacción Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. 2018.

<sup>68</sup> XPS, Manual. Se encuentra en: <https://www.cnyun.unam.mx/~wencel/XPS/MANXPS.pdf>

<sup>69</sup> NITS. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). Se encuentra en: [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)

<sup>70</sup> Ibid. XPSSIMPLIFIED.

Figura 13. Regiones Fe 2p: a) 650°C y b) 750°C



Fuente: Software Casa XPS

La formación de magnetita no fue contemplada debido al espesor de la capa de hematita. Lo anterior, se confirmó con los resultados de DRX, donde no se identificó hematita, lo que habla muy bien del grosor de esta capa.

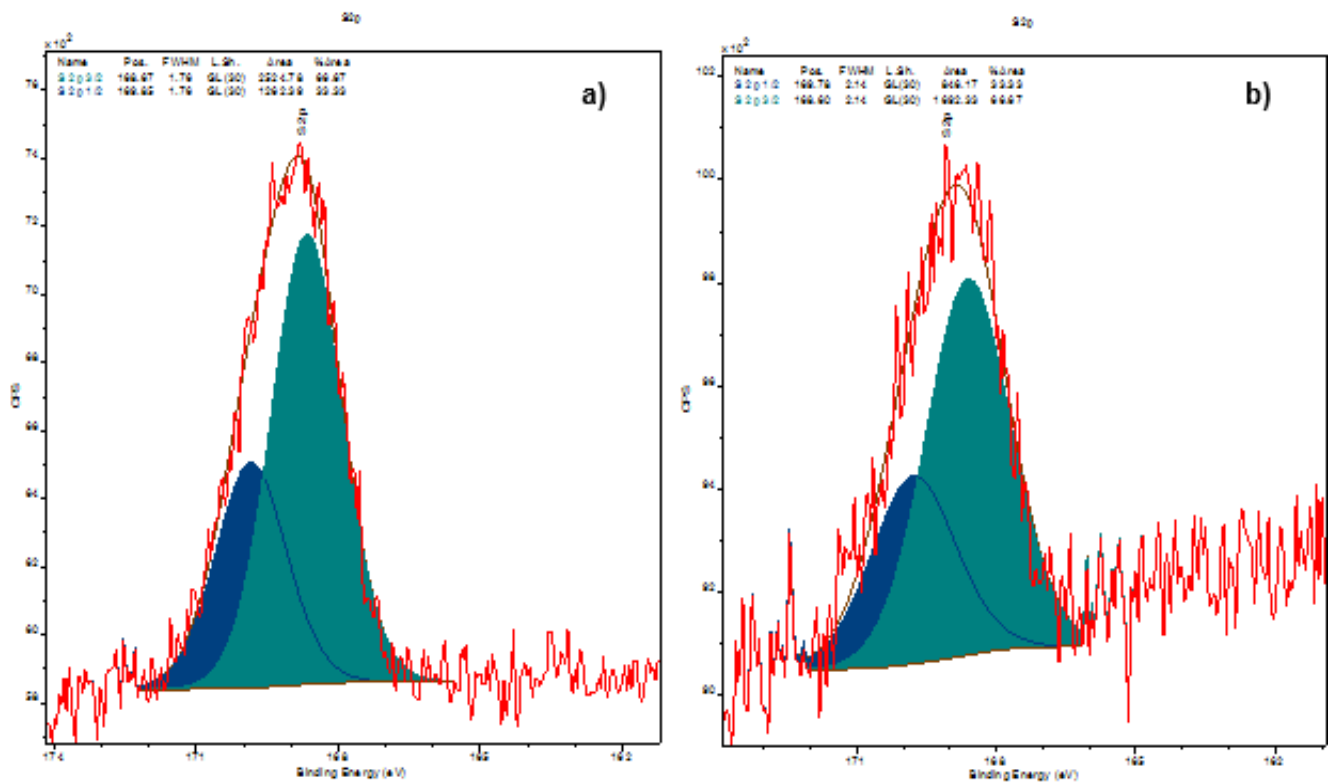
Adicionalmente, a pesar de que en la región S 2p 3/2 (Figura 13) se sugiere la presencia de sulfatos en la posición 168.60 eV y 169.67 eV<sup>71 72</sup>, esto no se evidenció con claridad en la región del Fe 2p. Lo anterior, tiene dos posibles explicaciones: una es que la cantidad de sulfato superficial es muy inferior a la de hematita, y por

<sup>71</sup> XPS, Manual. Se encuentra en: <https://www.cnyn.unam.mx/~wence/XPS/MANXPS.pdf>

<sup>72</sup> NIST. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). Se encuentra en: [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)

otro lado, tal y como es reportado por Tauson et al.<sup>73</sup>, La posición típica en la que comúnmente se encuentran el sulfato y la hematita pueden coincidir, dejando solo en evidencia la especie química más abundante. Dicho lo anterior y considerando que las regiones de Cr 2p, Mn 2p y Mo 3d no mostraron la presencia de sulfatos, se sugiere la posibilidad de la formación de FeSO<sub>4</sub>, tal como indicaron los resultados del equilibrio termodinámico.

Figura 14. Regiones S 2p: a) 650°C y b) 750°C



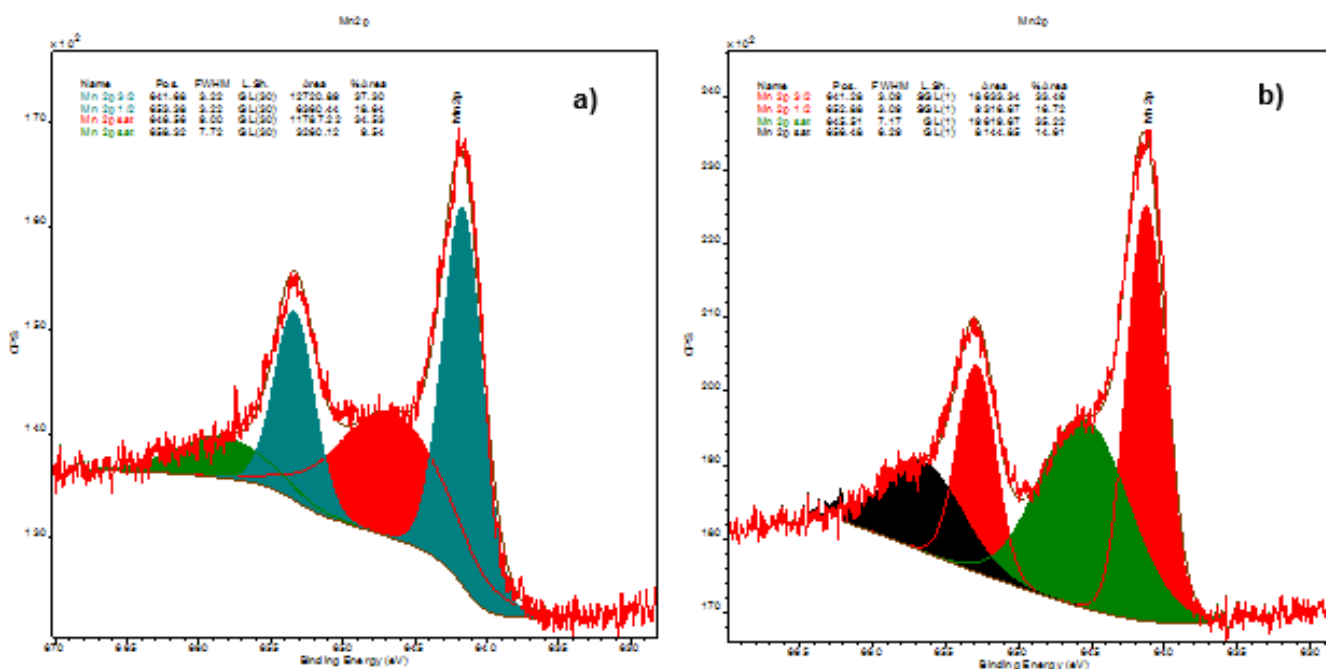
Fuente: Software Casa XPS

Respecto a la región del Mn 2p<sub>3/2</sub> (Figura 14), la presencia de Mn<sub>x</sub>O<sub>x+1</sub> se identificó a 641.68 y 641.28 eV. Identificar los óxidos del Mn puede ser una tarea difícil, dado que las especies MnO, MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ubican en posiciones energéticas similares

<sup>73</sup> TAUSON, Vladimir & LIPKO, Sergey. Surface typochemistry of hydrothermal pyrite: Electron spectroscopic and scanning probe microscopic data. I. Synthetic pyrite. *Geochemistry International* · June 2008.

641.4, 641.4 y 641.8 respectivamente<sup>74</sup>. No obstante, dada la forma de los picos<sup>75</sup> y de los dos shake up ubicados en ~ 646 eV y ~ 657 eV, es posible sugerir la presencia de la especie química MnO.

Figura 15. Regiones Mn 2p: a) 650°C y b) 750°C



Fuente: Software Casa XPS

Para la región Mo 3d<sub>5/2</sub> observada en la figura 15, solo se encontraron especies químicas a 750°C, las cuales se ubicaron en las posiciones 232.09 eV y 233.49 eV. Teniendo en cuentas las posiciones en las que se ubicaron los picos y la forma de los mismos se descartó la presencia de MoO<sub>2</sub>, que típicamente está a ~ 229.5 eV<sup>76</sup>. No obstante, queda abierta la posibilidad de que la especie de menor energía

<sup>74</sup> XPSSIMPLIFIED. Thermo Scientific XPS Simplified. Redacción Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. 2018.

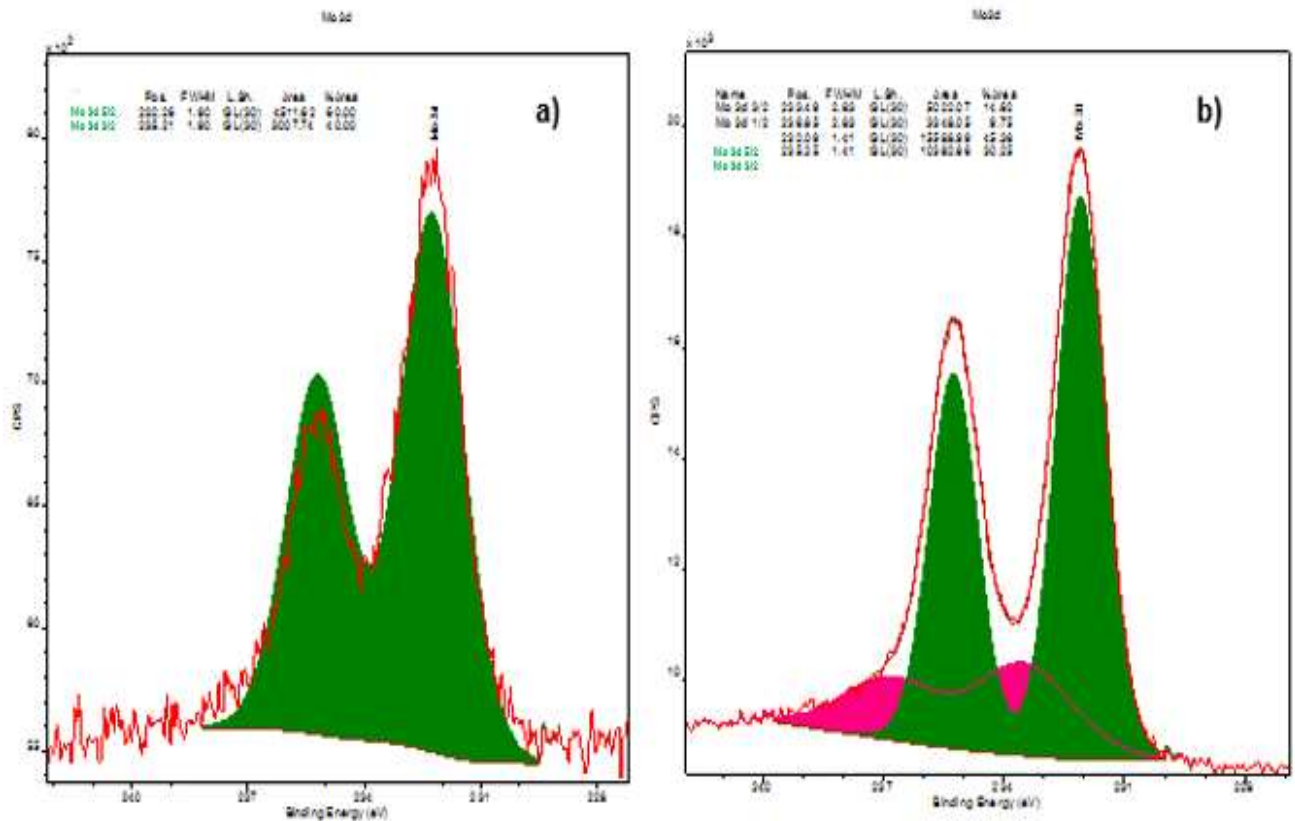
<sup>75</sup> M.C. BIESINGER, B.P. PAYNE, A.P. GROSVENOR, L.W.M. LAU, A.R. GERSON, R.St.C. SMART, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717

<sup>76</sup> Ibid. XPSSIMPLIFIED.

<sup>77</sup> XPS, Manual. Se encuentra en: <https://www.cnym.unam.mx/~wencel/XPS/MANXPS.pdf>

sea  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  y la de mayor  $\text{MoO}_3$ , como sugieren Baltrusaitis et al<sup>78</sup>. Sin descartar la posibilidad de que la especie ubicada a menor energía sea  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  y la de mayor energía  $\text{MoO}_3$ <sup>79</sup>.

Figura 16. Regiones Mo 3d: a) 650°C y b) 750°C



Fuente: Software Casa XPS

Finalmente, la presencia de cromita no pudo confirmarse en la capa de óxido de la superficie, por la poca o ninguna evidencia de cromo en ella, como también lo indican los resultados de DRX.

<sup>78</sup> J. BALTRUSAITIS, B. MENDOZA-SANCHEZ, V. FERNANDEZ, R. VEENSTRA, N. DUKSTIENE, A. ROBERTS, N. FAIRLEY, Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model, Appl. Surf. Sci. 326 (2015) 151-161

<sup>79</sup> NITS. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). Se encuentra en: [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)

## 6 CONCLUSIONES

Gracias al estudio gravimétrico fue posible observar que la cinética mostrada tiene un comportamiento mixto, el cual es parabólico para los tiempos desde 1 hasta 50 horas y lineal para tiempos posteriores, el comportamiento parabólico es característico de capas protectoras y uniformes que aumentan su espesor respecto al tiempo de exposición. Sin embargo, cabe resaltar que los resultados obtenidos por Microscopía electrónica de barrido (SEM) para muestras con 100 horas de exposición, muestra la formación de capas de productos corrosivos en la superficie de la aleación, las cuales presentan porosidad y grietas, lo cual se traduce en un comportamiento cinético lineal, este se relaciona con formación de capas de óxido porosas, esto se debe a la presencia de vapor de agua, combinado con los efectos de especies compuestas por azufre en el ambiente.

Los análisis metalográficos no evidenciaron cambios significativos en la microestructura del material posterior a la exposición del ambiente de estudio durante las primeras 100 horas, por lo cual el material no sufrió daños estructurales que impidieran su buen desempeño en el tiempo de exposición. En general se observó una microestructura ferrítica con un bajo contenido de perlita que disminuyó con el aumento de la temperatura, lo cual se vio reflejado en la formación de múltiples precipitados de carburos y la variación en la microdureza a la temperatura de 750°C.

Se tuvo relación entre los resultados obtenidos en la simulación y los hallados experimentalmente. Las microscopias electrónicas de barrido SEM muestran la formación de una estructura dúplex, teniendo en cuenta las composiciones elementales obtenidas por EDS y estudios previos, puede asumirse que la estructura está compuesta por óxidos de hierro en la capa externa, y óxidos hierro-

cromo en la capa interna, siendo esta última la responsable de brindarle protección al material. Sin embargo, los análisis por DRX y XPS identifican la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como el compuesto presente en la capa externa de óxido formada. Finalmente, por medio del análisis XPS se reafirma la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y se sugiere la presencia de la especie  $\text{FeSO}_4$  en acuerdo como lo indicaron los resultados del equilibrio termodinámico y a partir de esto la ocurrencia del fenómeno de sulfidación.

## 7 RECOMENDACIONES

- Evaluar el acero P91 a mayores tiempos de exposición y el mismo ambiente de estudio, para analizar la sulfidación y sus efectos sobre el material.
- Realizar análisis DRX de tipo convencional, para obtener un análisis de mayor profundidad e identificar los compuestos formados en la capa interna de la estructura dúplex.

## BIBLIOGRAFÍA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E112-96: Standard test methods for determining average grain size". West Conshohocken; 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E3-11: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens". pp. 1–12, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. "E407-07: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys". pp. 1–22, 2015.

AMPORNAT, P. y 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.

BILURBINA, L., y otros. Corrosión y protección. En: Barcelona. Edicions UPC, 2003. p. 15-20. ISBN B-40124-2003.

BOLÍVAR Osorio, Francisco Javier. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y Al modificado con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12%Cr). Tesis doctoral. Madrid: Universidad Complutense de Madrid, 2007.

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

CHANDAL, P. y ANOJ, G.M. Evolution of phases in P91 steel in various heat treatment condition sand their effect on microstructure stability and mechanical

properties. En: India. Artículo en Materials, Science y Engineering a Journal. ISSN:2476678-7. pp 58-74, 2016.

CHANDRA, K., KRANZMANN, A., NEUMANN, R. S, ODER, G y RIZZO, F. High temperature oxidation behavior of 9–12% Cr ferritic/martensitic steels in a simulated dry oxyfuel environment. Oxidation of Metals, 83(3-4). p. 291-316, 2015.

EHLERS, J., y otros. “Enhanced oxidation of the 9%cr steel P91 in water vapour containing environments”. 2006. Vol. 48.

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

FERNÁNDEZ, M. (2011). Corrosión en la industria petrolera. Universidad de Zulia, Facultad ingeniería metalurgia, centro de estudios de corrosión. Maracaibo. Obtenido: <https://lopei.files.wordpress.com/2011/07/corrosion-por-co2-y-h2s-1.pdf>

G1-03, ASTM. Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”. 2012.

HAZELTON, Mike. STEPHENSON, Tyler. LEPORE, Justin. SUBRAMANI, Velu y MITLIN, David. Sulfide promoted chronic fouling in a refinery: A broad phenomenon spanning a range of heat transfer surfaces and oil types. En: Fuel. 2015, vol.160, p. 479-489.

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

J. BALTRUSAITIS, B. MENDOZA-SANCHEZ, V. FERNANDEZ, R. VEENSTRA, N. DUKSTIENE, A. ROBERTS, N. FAIRLEY, Generalized molybdenum oxide surface

chemical state XPS determination via informed amorphous sample model, Appl. Surf. Sci. 326 (2015) 151-161

JACOBSON Gretchen. Corrosión – A natural but controlable process. Corrosion 101, Nace internacional. [en línea]. Disponible en: <https://www.nace.org/Corrosion-101/>

JAS. “jis z 2281: Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials”. Tokio. 1993. p8.

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

KOFSTAD, P. High temperature corrosion, elsevier Science, New York, 1988, p. 558

LAY, G. Y. “High Temperatura Corrosión of Engineering Alloys”. Metals Park, Ohio: ASM, 1990, pp.47-72.

LUNGHI, R. BURZACCA, “Energy recovery from industrial waste of a confectionery plant by means of BIGFC plant”. Energy, vol. 29, pp. 2601 - 17, 2004.

MARTINELLI, L., y otros. Comparative oxidation behaviour of Fe-9% Cr steel in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at 550 °c: Detailed analysis of the inner oxide layer. 2015. Vol. 100.

M.C. BIESINGER, B.P. PAYNE, A.P. GROSVENOR, L.W.M. LAU, A.R. GERSON, R.St.C. SMART, Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 2717

MONTES R, María de Lourdes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Tesis profesional para

obtener el título de ingeniero químico industrial. México D.F.: Instituto Politécnico Nacional, 2000. 57p.

NEMOJON, D., TOVAR, A. y MERIÑO, L. Diseño experimental y simulación de la corrosión a alta temperatura de los aceros ASTM A335 (P5) y AISI 304 ocasionada por la combustión de mezclas de gases utilizado en hornos de la refinera de Barrancabermeja. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

NITS. Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST). Se encuentra en: [https://srdata.nist.gov/xps/main\\_search\\_menu.aspx](https://srdata.nist.gov/xps/main_search_menu.aspx)

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

ORR, J. and Burton, D. "Development, current and future use of Steel 91", Ironmaking and steelmaking, Vol. 20, N°5, 1993, pp.333-337.

F. PÉREZ, S. CASTAÑEDA. "Study of Oxyhydroxides Formation on P91 Ferritic Steel and Slurry Coated by Al in contact with Ar+80%H<sub>2</sub>O at 650 °C by TG-Mass Spectrometry". Surface & Coatings Technology. Vol. 201. 2007. pp. 6239-6246.

PEREZ, F.J. y CASTAÑEDA, S.I. Study by Means of the Mass Spectrometry of Volatile Species in the Oxidation of Cr, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si, SiO<sub>2</sub>, Fe and Ferritic/Martensitic Steel Samples at 923 K in Ar+(10to80%) H<sub>2</sub>O Vapor Atmosphere for New-Materials Design. En: España. Journal Oxidation of Metals. ISSN:0030-770X. Vol. 66, Nos. 5/6. Diciembre 2006. DOI:10.1007/s11085-006-9031-0.

SÁNCHEZ et al. Composition assessment of ferric oxide by accurate peak fitting of the Fe 2p photoemission spectrum. Volume49, Issue4. April 2017. Pages 253-260.

SAUNDERS, S. R. J., MONTEIRO, M. y 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.

SCHÜTZE, Michael; y others. The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9 % Cr steels for fossil power stations. En: Materials Research, Vol 7, no. 1, pp 111-123, 2004.

SERNA GIL, Jose Anibal. Oxidación, carburación y sulfatación de aleaciones ferríticas Fe – 9Cr- 1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750 °C. Tesis doctorado. Bucaramanga. Universidad industrial de Santander, facultad de fisicoquímicas, escuela de ingeniería química, octubre 2003.

TAUSON, Vladimir & LIPKO, Sergey. Surface typochemistry of hydrothermal pyrite: Electron spectroscopic and scanning probe microscopic data. I. Synthetic pyrite. Geochemistry International · June 2008.

TOLOSA, Jhonny O. ORTIZ, César A. Caracterización de películas delgadas mediante el difractometro X'Pert-PRO PANalytical. Universidad Pedagógica y tecnológica de Colombia, 2014.

XPS, Manual. Se encuentra en:  
<https://www.cnyn.unam.mx/~wencel/XPS/MANXPS.pdf>

XPSSIMPLIFIED. Thermo Scoentific XPS Simplified. Redacción Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved. 2018.

YU, Chun. DINH NGUYEN, Thuan. ZHANG, Jianqiang y YOUNG, David J. Corrosion of Fe-9Cr-(Mn, Si) alloys in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-SO<sub>2</sub> gases. En: Corrosion Science. 2015, vol.98, p. 516–529.

## ANEXOS

### ANEXO A. GASES DE COMBUSTIÓN

Composición y propiedades físicas de los gases de combustión:

<b>compuesto</b>	<b>Fracción molar de la mezcla</b>	<b>peso molecular [g/mol]</b>	<b>densidad [Kg/m<sup>3</sup>]</b>
O <sub>2</sub>	0.019180218	32	1.331
N <sub>2</sub>	0.793695701	28	1.165
H <sub>2</sub> O	0.183381599	18	1000
H <sub>2</sub> S	0.003742482	34.1	1.434

Propiedades y flujo de la mezcla gaseosa de alimento:

<b>Base de cálculo Flujo másico [kg/h]</b>	<b>Peso molecular promedio [g/mol]</b>	<b>Flujo molar mezcla</b>
0.02	26.26573402	0.761448357

Flujos y fracciones respectivos para cada compuesto:

<b>compuesto</b>	<b>Fracción molar compuesto [mol/h]</b>	<b>Flujo másico compuesto [g/h]</b>	<b>Flujo volumétrico compuesto [Cm<sup>3</sup>/min]</b>
O <sub>2</sub>	0.014604746	0.467351863	5.852139529
N <sub>2</sub>	0.604358287	16.92203203	242.0891564
H <sub>2</sub> O	0.139635618	2.513441116	0.041890685
H <sub>2</sub> S	0.002849706	0.097174991	1.129416446

Teniendo en cuenta las fracciones molares de cada cilindro se calcularon los flujos volumétricos a alimentar:

Flujos volumétricos a alimentar del cilindro de H<sub>2</sub>S:

fracciones molares del cilindro de H <sub>2</sub> S		F. másico compuesto [g/h]	flujo volumétrico compuesto [cm <sup>3</sup> /min]	flujo molar compuesto [mol/h]
H <sub>2</sub> S	0.0149	0.09717499	1.129416446	0.002849706
N <sub>2</sub>	0.9850	5.24676238	75.06097836	0.187384371

Flujos requeridos de cada compuesto teniendo en cuenta la composición de los cilindros:

<b>flujo volumétrico cilindro H<sub>2</sub>S-N [Cm<sup>3</sup>/min]</b>
76.1903948
<b>flujo volumétrico cilindro N<sub>2</sub> [Cm<sup>3</sup>/min]</b>
167.028178
<b>flujo volumétrico cilindro O<sub>2</sub> [Cm<sup>3</sup>/min]</b>
5.852139529
<b>flujo másico H<sub>2</sub>O [g/h]</b>
2.513441116

Con las fracciones molares se calculan las presiones parciales de los gases presentes en la mezcla y los logaritmos de dichas presiones, según la ley de Henry ya que contamos con altas temperaturas y bajas presiones:

Presiones parciales y Logaritmo de las mismas:

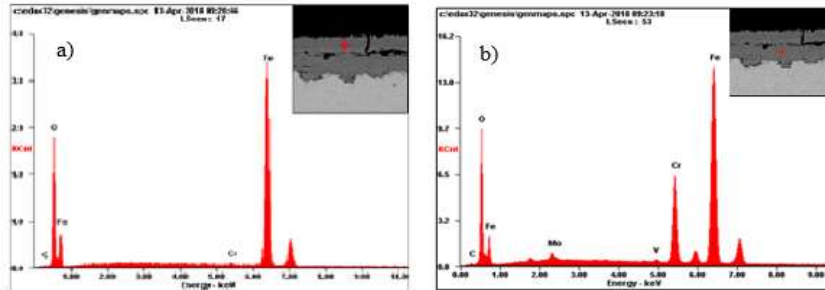
<b>compuestos</b>	<b>presión parcial [atm]</b>	<b>log (P parcial)</b>
O <sub>2</sub>	0.019180218	-1.717146454
N <sub>2</sub>	0.793695701	-0.100345972
H <sub>2</sub> O	0.183381599	-0.736644244
H <sub>2</sub> S	0.003742482	-2.426840324
S <sub>2</sub>		-2,84

ANEXO B. GANANCIA DE MASA CORRESPONDIENTE A CADA TIEMPO DE EXPOSICIÓN PARA AMBAS TEMPERATURAS

<b>Tiempo de exposición [h]</b>	<b>Ganancia de masa [g]</b>	
	<b>650 °C</b>	<b>750 °C</b>
100	0.026166667	0.028066667
50	0.018166667	0.022333333
20	0.0276	0.024866667
10	0.021833333	0.015266667
1	0.0166	0.011566667

## ANEXO C. PERFILES ELEMENTALES DE LAS CAPAS DE ÓXIDO

❖ Temperatura de 650°C: a) Capa externa b) Capa interna.

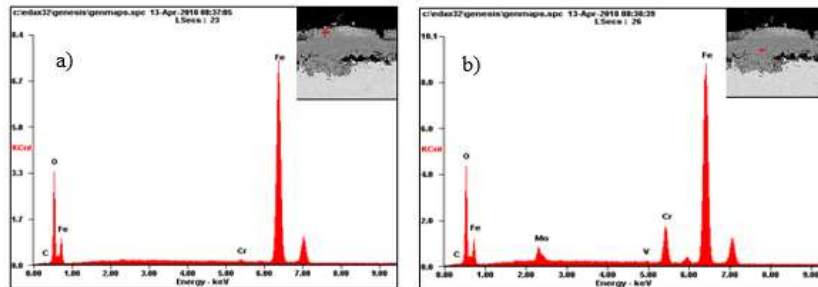


Element	Wt%	At%
CK	01.02	02.98
OK	22.37	48.96
CrK	00.49	00.33
FeK	76.12	47.73
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	00.79	02.40
OK	20.09	45.72
MoL	01.88	00.71
VK	00.41	00.30
CrK	16.11	11.28
FeK	60.72	39.59
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: laboratorio de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). Universidad Industrial de Santander

❖ Temperatura de 750°C: a) Capa externa b) Capa interna.



Element	Wt%	At%
CK	00.90	02.79
OK	18.99	44.01
CrK	00.46	00.33
FeK	79.65	52.88
Matrix	Correction	ZAF

Element	Wt%	At%
CK	00.87	02.70
OK	18.99	44.39
MoL	04.17	01.63
VK	00.35	00.26
CrK	07.52	05.41
FeK	68.11	45.62
Matrix	Correction	ZAF

Fuente: laboratorio de microscopía de barrido electrónico (SEM-EDS). Universidad Industrial de Santander

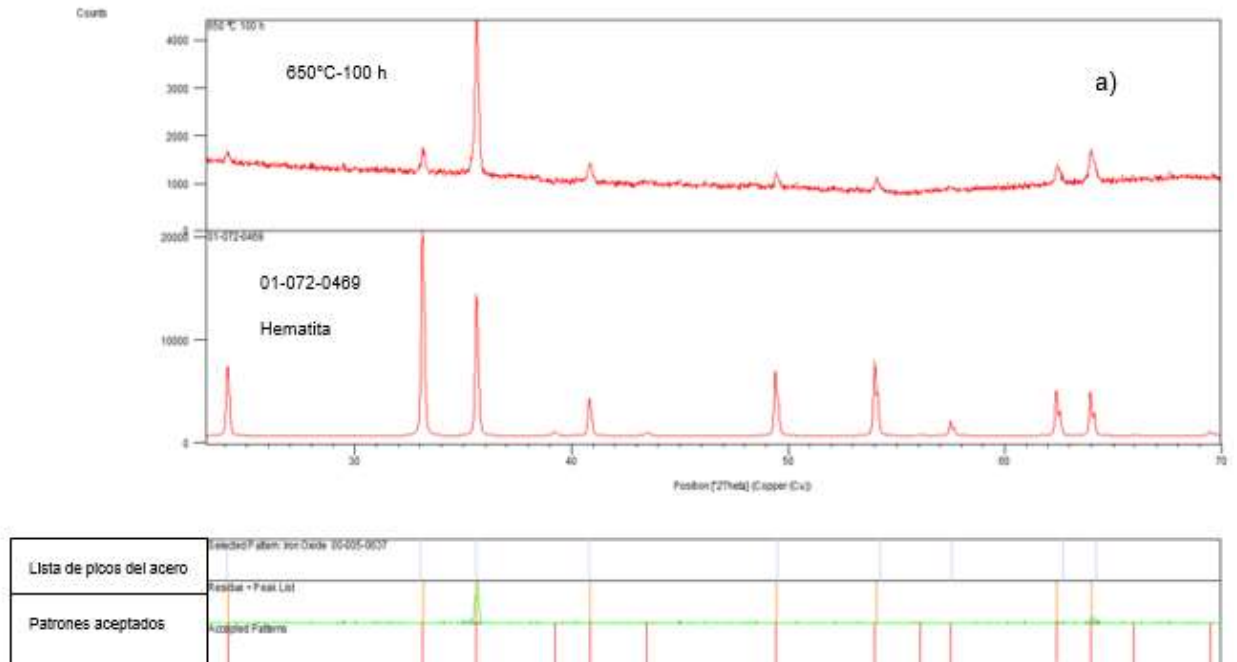
- **Composición elemental de las capas de óxido:** La composición elemental de las capas de óxido se obtuvo mediante la técnica de EDS. En la Figuras anteriores, se presentan los perfiles de composición elemental de las capas de óxido formadas a 650 y 750°C luego de 100h de exposición a la atmósfera H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

Con base a los perfiles elementales, se determinó la composición de la capa externa de óxido de hierro, la cual es rica en Fe y O, con pequeñas cantidades de Cr y C, a las temperaturas de exposición 650°C y 750°C. Esta capa se prevé estar compuesta por magnetita y hematita. Por su parte, las capas internas formadas a 650 y 750°C, presentan un alto contenido de Fe y O, también cantidades significativas de Cr, además de presentar pequeñas cantidades de Mo, V y C.

Presentar esta composición de las capas indica que se presentó una alta difusión de Manganeseo, vanadio y molibdeno desde el interior de la matriz metálica hacia la capa de óxido interna, pese a que estos elementos están en cantidades muy bajas en la matriz metálica. También, se pudo evidenciar el ingreso de Carbono en el interior de las capas de óxido, esto pudo llevarse a cabo por la inmersión de la resina polimérica de la baquelita en las capas de óxidos, ya que para formar la baquelita se calienta la resina hasta 150°C y se prensa hasta formar la estructura compacta de la baquelita.

## ANEXO D. ESPECTROS DRX DE LAS MUESTRAS CORROÍDAS Y PATRÓN DE COMPARACIÓN

❖ Temperatura de 650°C:



Fuente: software X'Pert HighScore Plus

En la parte superior de la figura anterior, se observa el espectro de DRX para la muestra oxidada de acero P91 a 650 °C durante 100 h, en la parte inferior se observa el espectro de DRX para el patrón de comparación; las fichas ajustadas a las fases encontradas fueron: 01-072-0469 correspondiente a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de red romboédrica. Los picos o patrones aceptados (coincidentes) corresponden a las posiciones e índices de Miller observados en la siguiente tabla.

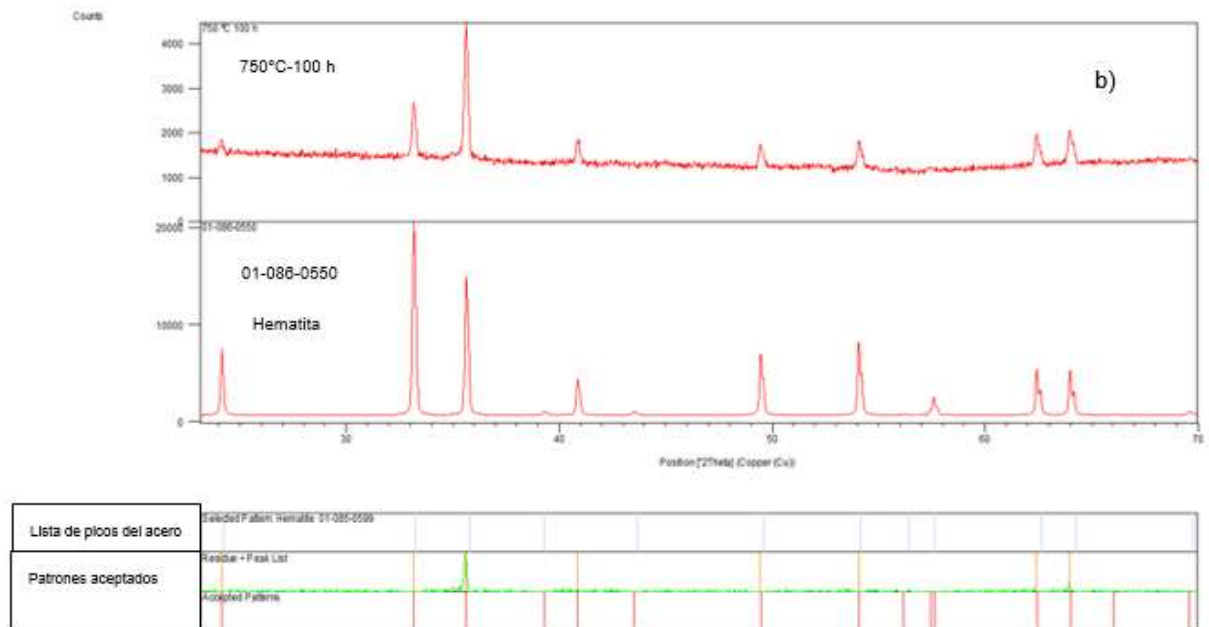
**Posiciones e índices de Miller de coincidencia para la muestra de acero expuesta a 650°C y 100 h de exposición:**

	Índices de Miller

Posición [ 2 theta]	h	K	L
24,128	0	1	2
33,118	1	0	4
35,612	1	1	0
40,829	1	1	3
49,419	0	2	4
54,004	1	1	6
62,438	2	1	4
63,964	3	0	0

Cabe resaltar que todos los picos reportados en la muestra de acero, coinciden exactamente con los picos del patrón de referencia, en este caso la hematita, por lo cual se confirma lo ya mencionado y es que mediante el análisis por difracción de rayos X realizado, no fue posible identificar las fases magnetita y espinela.

❖ Temperatura de 750 °C:



Fuente: software X'Pert HighScore Plus

En la parte superior de la figura anterior, se observa el espectro de DRX para la muestra oxidada de acero P91 a 750 °C durante 100 h, en la parte inferior se observa el espectro de DRX para el patrón de comparación; las fichas ajustadas a las fases encontradas fueron: 01-086-0550 correspondiente a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de red romboédrica. Los picos o patrones aceptados (coincidentes) corresponden a las posiciones e índices de Miller siguientes.

**Posiciones e índices de Miller de coincidencia para la muestra de acero expuesta a 750°C y 100 h de exposición:**

Posición [ 2 theta]	Índices de Miller		
	H	K	L
24,150	0	1	2
33,162	1	0	4
35,630	1	1	0
40,863	1	1	3
49,465	0	2	4
54,075	1	1	6
62,386	2	1	4
64,000	3	0	0