



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Análisis térmico del proceso de oxidación sulfidación de aceros usados en la refinación de crudos pesados mediante la técnica micro Raman confocal

María Isabel Bedoya Moreno

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín, Colombia
2019

Análisis térmico del proceso de oxidación sulfidación de aceros usados en la refinación de crudos pesados mediante la técnica micro Raman confocal

María Isabel Bedoya Moreno

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería, Materiales y Procesos

Director (a):

Título (Ph.D) Hugo Armando Estupiñán Durán

Línea de Investigación:

Ingeniería de superficies y materiales para industria petrolera

Grupo de Investigación:

Grupo de Tribología y Superficies

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales

Medellín, Colombia

2019

*A mis padres por su apoyo incondicional y a mi hija
por ser mi más grande inspiración.*

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de soñar y los medios para llevar a cabo uno de los proyectos más importantes de mi vida profesional.

A mi familia por darme el apoyo y la tranquilidad de sentirme acompañada siempre en mi camino.

Gracias al doctor Hugo Armando Estupiñán Durán por sus aportes, dedicación y gestión para el desarrollo de mi trabajo, a los profesores del departamento de Materiales y Minerales por su contribución académica y personal.

A todos los compañeros del laboratorio de Biomateriales y del grupo de tribología y superficies por su apoyo técnico y personal, especialmente a la Ingeniera Msc Sara María Leal Marín y al Ingeniero James Janderson Rosero por su tiempo, ideas y dedicación para el desarrollo de mis ensayos de caracterización.

Muchas gracias al Grupo de investigación en Corrosión – GIC de la Universidad Industrial de Santander, al doctor Darío Yesid Peña y especialmente al Ingeniero Msc Juan Carlos Orozco y por su apoyo para la realización del montaje y desarrollo experimental de mi trabajo de óxido -Sulfidación térmica.

Gracias a la Facultad de Minas – Departamento de Materiales y Minerales por su apoyo con la movilidad nacional e Internacional y con la beca de estímulo académico para la financiación de mi maestría. Para concluir a todas las personas que de una u otra manera han contribuido con el desarrollo de este trabajo.

Resumen

Aceros ferríticos especializados T91 y T92 sometidos a temperaturas elevadas y a condiciones específicas de operación en atmósferas oxidantes compuestas por H_2S , O_2 , suelen formar en su superficie capas de óxido y productos sulfurosos. Estas capas podrían ser termodinámicamente estables con un carácter altamente protector o con baja estabilidad termodinámica, susceptibles a la corrosión; la corrosión generada por este fenómeno, afecta significativamente la vida útil de los equipos de procesos petroquímicos construidos en este tipo de materiales especializados.

En este estudio se ha realizado la caracterización de las propiedades morfológicas, composicionales, térmicas, químicas y mecánicas de estas capas, evaluando los mecanismos de su crecimiento a nivel experimental, en los aceros inoxidable ferríticos modificados Fe-9Cr-1Mo T91, Fe-9Cr-0.5Mo T92, comparados con el acero inoxidable austenítico AISI 316L y el acero de bajo carbono ferrítico-perlítico AISI 1020, con el objetivo de analizar a partir de las propiedades térmicas obtenidas por la técnica Raman y la tendencia en cada material a generar pérdidas térmicas en los procesos petroquímicos.

Para el crecimiento de capas de óxido-sulfidación en estos aceros se empleó un montaje de hornos de tipo tubular, el cual permitió simular experimentalmente las atmósferas de gases que se producen en el procesamiento de crudos pesados.

Técnicas de microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Raman Confocal térmico, AFM en modo Kelvin, AFM en modo de Modulación de fuerza, y simulación termodinámica con el software *HSC Chemistry 6.0*, permitió comparar el crecimiento de las diferentes capas y su estabilidad. La cinética de crecimiento de estas capas se determinó mediante mediciones de pérdida/ganancia de peso; variando temperatura, tipo de acero y tiempos de exposición. Los resultados obtenidos permitieron determinar que el acero austenítico AISI 316L presentó mayor conductividad térmica y mayor estabilidad estructural y termodinámica ante ambientes óxido-sulfidantes, hasta 400°C-36 horas de permanencia.

Palabras clave: Aceros ferríticos modificados, aceros austeníticos, oxidación-sulfidación térmica, corrosión, conductividad térmica

Abstract

Specialized ferritic steels T91 and T92 subjected to high temperatures and specific operating conditions in oxidative atmospheres composed of H_2S , O_2 , usually form oxide layers and sulphurous products on their surface. These layers could be thermodynamically stable with a highly protective character or with low thermodynamic stability, susceptible to corrosion; The corrosion generated by this phenomenon significantly affects the useful life of the petrochemical process equipment built in this type of specialized materials.

In this study, the characterization of the morphological, compositional, thermal, chemical and mechanical properties of these layers was evaluated, evaluating the mechanisms of growth of the layers produced at experimental level, in ferritic stainless steels modified Fe-9Cr-1Mo T91, Fe-9Cr-0.5Mo T92, compared with austenitic stainless steel AISI 316L and ferritic-pearlitic low carbon steel AISI 1020, with the objective of analyzing thermal properties obtained by the Raman technique and the tendency in each material to generate thermal losses in petrochemical processes.

For the growth of oxide-sulphidation layers in these steels, an assembly of tubular type furnaces was used, which allowed to simulate experimentally the atmospheres of gases that are produced in the processing of heavy crude oil.

Scanning electron microscopy techniques, thermal Confocal Raman spectroscopy, AFM in Kelvin mode, AFM in Force Modulation mode, and thermodynamic simulation with HSC Chemistry 6.0 software, allowed to compare the growth of the different layers and their stability. The growth kinetics of these layers was determined by weight loss / gain measurements; varying temperature, type of steel and exposure times. The results obtained allowed to determine that the Austenitic steels 316L showed greater thermal conductivity and greater structural and thermodynamic stability in oxide-sulfur environments up to 400°C-36 hours of permanence.

Key words: Modified ferritic steels, austenitic steels, thermal oxidation-sulphidation, corrosion, thermal conductivity.

Contenido

	Pág.
1 Estado del arte	5
1.1 Aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo y Fe-9Cr-0.5Mo	5
1.1.1 Desarrollo de los aceros ferríticos modificados T91 y T92	5
1.1.2 Caracterización de los aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo y Fe-9Cr-0.5Mo.....	7
1.1.2.1 Composición química de los aceros de interés	7
1.1.2.2 Elementos de aleación.....	8
1.1.2.3 Propiedades Mecánicas de los aceros T91 y T92.....	9
1.1.2.4 Diagrama de transformación isotérmica	11
1.1.2.5 Diagramas de fase.....	13
1.1.2.6 Estructura metalográfica de los aceros T91 y T92	14
1.2 Oxidación térmica	15
1.2.1 Termodinámica de la oxidación térmica	16
1.2.2 Termodinámica de la sulfidación térmica	18
1.3 Difusión en estado sólido	20
1.3.1 Mecanismo de difusión por vacancias o sustitucional	21
1.3.2 Mecanismo de difusión intersticial.....	22
1.3.3 Ecuaciones fundamentales de difusión	22
1.4 Termometría Raman aplicada a caracterización de óxidos sobre aceros.....	25
1.5 Antecedentes.....	27
2 Formación de capas de óxido/sulfidación sobre aceros T91, T92, AISI-316L y AISI-1020 en ambientes simulados	33
2.1 Introducción	33
2.2 Materiales y métodos	34
2.2.1 Identificación de condiciones	34
2.2.1.1 Atmósfera de oxidación/sulfidación.....	34
2.2.1.2 Atmósfera de oxidación	35
2.2.2 Preparación de muestras	35
2.2.3 Oxidación/Sulfidación isotérmica en horno horizontal	36
2.2.4 Oxidación isotérmica en horno convencional	37
2.2.5 Caracterización morfológica, topográfica y composicional	38
2.2.5.1 Metalografía.....	38
2.2.5.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS).....	39
2.2.5.3 Cinética de la Óxido/Sulfidación	39
2.2.5.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM).....	39
2.2.5.5 Espectroscopia micro-Raman Confocal	39
2.3 Resultados.....	40
2.3.1 Caracterización metalográfica, morfológica, topográfica y composicional ..	40
2.3.1.1 Descripción Metalográfica.....	40
2.3.1.2 Análisis de la superficie de los óxidos formados mediante microscopia electrónica de barrido SEM	41
2.3.1.2.1 SEM Superficial 9Cr-1Mo T91, Oxidación/Sulfidación.....	42
2.3.1.2.2 SEM Superficial 9Cr-1Mo T91, Oxidación.....	44
2.3.1.2.3 SEM Superficial 9Cr-0.5Mo T92, Oxidación/sulfidación	45
2.3.1.2.4 SEM Superficial 9Cr-0.5Mo T92, Oxidación	47

2.3.1.2.5	SEM Superficial AISI 316L, Oxidación/Sulfidación	48
2.3.1.2.6	SEM Superficial AISI- 316L, Oxidación	50
2.3.1.2.7	SEM Superficial AISI 1020, Oxidación/Sulfidación	51
2.3.1.2.8	SEM Superficial AISI 1020, Oxidación	53
2.3.1.3	EDS Superficie.....	54
2.3.1.3.1	EDS Fe-9Cr-1Mo T91, Oxidación/Sulfidación	55
2.3.1.3.2	EDS Fe-9Cr-1Mo T91, Oxidación.....	56
2.3.1.3.3	EDS Fe-9Cr-0.5Mo T92, Oxidación/Sulfidación.....	56
2.3.1.3.4	EDS Fe-9Cr-0.5Mo T92, Oxidación.....	57
2.3.1.3.5	EDS AISI 316L, Oxidación/Sulfidación	57
2.3.1.3.6	EDS AISI 316L, Oxidación	57
2.3.1.3.7	EDS AISI 1020, Oxidación/Sulfidación	58
2.3.1.3.8	EDS AISI 1020, Oxidación	58
2.3.1.4	Cinética de ganancia de masa	58
2.3.1.5	Microscopía de fuerza atómica AFM	60
2.3.1.6	SEM/EDS Perfil Transversal	62
2.3.1.6.1	SEM-EDS transversal Fe-9Cr-1Mo T91, Óxido/Sulfidación.....	63
2.3.1.6.2	SEM-EDS transversal Fe-9Cr-1Mo T91, Oxidación.....	64
2.3.1.6.3	SEM/EDS transversal Fe-9Cr-0.5Mo T92, Óxido/Sulfidación	65
2.3.1.6.4	SEM/EDS transversal Fe-9Cr-0.5Mo T92, Oxidación	66
2.3.1.6.5	SEM/EDS transversal AISI 316L, Óxido/Sulfidación.....	67
2.3.1.6.6	SEM/EDS transversal AISI 316L, Oxidación	68
2.3.1.6.7	SEM/EDS transversal AISI 1020, Óxido/Sulfidación.....	68
2.3.1.6.8	SEM/EDS transversal AISI 1020, Oxidación	69
2.3.1.7	Espectroscopia micro Raman Confocal.....	71
2.3.1.7.1	Espectros Raman acero Fe-9Cr-1Mo T91, Óxido/Sulfidación	71
2.3.1.7.2	Espectros Raman acero Fe-9Cr-0.5Mo T92, Óxido/Sulfidación	74
2.3.1.7.3	Espectros Raman del acero AISI 316L, Óxido/Sulfidación	77
2.3.1.7.4	Espectro Raman del acero AISI 1020 Óxido/Sulfidación	80
2.3.1.7.5	Espectros Raman en atmósfera de Oxidación	83
2.4	Análisis de Resultados y discusión.....	85
3	Estabilidad de las capas formadas	91
3.1	Introducción.....	91
3.2	Materiales y métodos	91
3.2.1	Simulación termodinámica	91
3.2.2	Mapeo Raman.....	92
3.2.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	92
3.2.3.1	Modo de modulación de fuerza <i>PinPoint™</i>	92
3.2.3.2	Microscopia de fuerzas electrostáticas KPFM	93
3.2.4	Termometría mico-Raman confocal	93
3.3	Resultados	97
3.3.1	Simulación termodinámica	97
3.3.1.1	Diagrama de equilibrio acero Fe-9Cr-1Mo T91.....	97
3.3.1.2	Diagrama de equilibrio acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.....	98
3.3.1.3	Diagrama de equilibrio AISI 316L.....	99
3.3.1.4	Diagrama de equilibrio AISI 1020	100
3.3.2	Mapeo Raman de las capas formadas en atmósfera de oxidación- sulfidación según grado de cristalinidad.....	101
3.3.2.1	Mapa acero Fe-9Cr-1Mo T91	102
3.3.2.2	Mapa acero Fe-9Cr-0.5Mo T92	103

3.3.2.3	Mapa acero AISI 316L	103
3.3.2.4	Mapa Acero AISI 1020.....	104
3.3.3	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	104
3.3.3.1	Modo de modulación de fuerza <i>PinPoint™</i>	104
3.3.3.1.1	AFM Acero Fe-9Cr-1Mo T91.....	105
3.3.3.1.2	AFM Acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.....	106
3.3.3.1.3	AFM Acero AISI 316L	106
3.3.3.1.4	AFM Acero AISI 1020	107
3.3.3.2	Microscopia de fuerzas electrostáticas SKPM.....	108
3.3.4	Termometría mico-Raman confocal	110
3.3.4.1	Termometría en capa de acero Fe-9Cr-1Mo T91	111
3.3.4.2	Termometría en capa de acero Fe-9Cr-1Mo T91/Oxidación	111
3.3.4.3	Termometría en capa de acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.....	112
3.3.4.4	Termometría en capa de acero Fe-9Cr-0.5Mo T92/Oxidación	113
3.3.4.5	Termometría en capa de acero AISI 316L	113
3.3.4.6	Termometría en capa de acero AISI 316L/Oxidación.....	114
3.3.4.7	Termometría en capa de acero AISI 1020	115
3.3.4.8	Termometría en capa de acero AISI 1020/Oxidación.....	115
3.4	Análisis de resultados y discusión.....	117
4	Conclusiones y recomendaciones	121
4.1	Conclusiones	121
4.2	Recomendaciones	122

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1. Desarrollo de los aceros ferríticos para aplicaciones de temperatura elevada..	7
Figura 2. Diagrama de transformación isotérmica del acero Fe-9Cr-1Mo T91	12
Figura 3. Diagrama de transformación isotérmica del acero Fe-9Cr-0.5Mo/T92	13
Figura 4. Diagrama de fases para aceros Fe-Cr con 0.1% wt de Carbono.	14
Figura 5. Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos, Energías libres estándar de formación en función de la temperatura.	17
Figura 6. Diagrama de Ellingham para sulfuros metálicos. Energías libres estándar de formación en función de la temperatura.	19
Figura 7. Esquema de funcionamiento de la técnica Espectral Raman	26
Figura 8. Esquema de espectroscopia Raman para determinación de propiedades térmicas.....	27
Figura 9. Montaje experimental de óxido/sulfidación	37
Figura 10. Montaje de oxidación en Atmósfera normal de aire	37
Figura 11. Estructura metalográfica de los aceros inoxidable ferríticos modificados a) Fe-9Cr-1Mo T91, b) Fe-9Cr-0.5-Mo T92, c) AISI 316L Y d) AISI 1020.....	41
Figura 12. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-1Mo T91a 200°C y a) 24 hrs y b) 36 hrs.	42
Figura 13. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación	43
Figura 14. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-1Mo T91a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs	43
Figura 15. Mapa de análisis químico elemental EDS muestra Fe-9Cr-1Mo T91 200°C-24 hrs.	44
Figura 16. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Oxidación formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 a) 100°C-36 hrs, b) 200°C-36 hrs, c) 300°C-36 hrs y d) 400°C-36 hrs	45
Figura 17. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-0.5Mo T92 a 200°C-36 hrs.	45
Figura 18. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-0.5Mo T92 a 300°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.	46
Figura 19. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-0.5Mo T92 a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.	46
Figura 20. Mapa de análisis químico elemental EDS de nódulo en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 a 200°C-24 hrs.	47

Figura 21. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Oxidación formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T92 a) 100°C-36 hrs, b) 200°C-36 hrs, c) 300°C-36 hrs y d) 400°C-36 hrs.....	48
Figura 22. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 316L a 200°C-36 hrs.	48
Figura 23. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 316L a 300°C Y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.....	49
Figura 24. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 316L a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.	49
Figura 25. Mapa de análisis químico elemental EDS muestra AISI 316L-400°C-36 hrs.	50
Figura 26. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Óxido formadas en el acero AISI 316L a) 100°C-36 hrs, b)200°C-36 hrs, c) 300°C- 36 horas y d) 400°C-36 hrs.....	51
Figura 27. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 100 °C y a) 24 hrs y b) 36 horas.....	51
Figura 28. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 200°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.	52
Figura 29. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 300°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.	52
Figura 30. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.	53
Figura 31. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Óxido formadas en el acero AISI 1020 a) 100°C-36 hrs, b)200°C-36 hrs, c) 300°C- 36 horas y d) 400°C-36 hrs.....	54
Figura 32. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91	56
Figura 33. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.....	56
Figura 34. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92	56
Figura 35. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.....	57
Figura 36. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero AISI 316L.....	57
Figura 37. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.....	58
Figura 38. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.....	58
Figura 39. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.....	58
Figura 40. Cinética de crecimiento de las capas.	59
Figura 41. Rugosidad de la superficie de los óxidos formados en atmósfera de Óxido/Sulfidación sobre la superficie del acero a) T91-300°C-36 horas, b) T91-400°C-36	

horas, c) T92-300°C-36 horas, d) T92-400°C-36 horas, e) 316L-300°C-36 horas, f) 316L-400°C-36 horas, g) 1020-300°C-36 horas y h) 1020-400°C-36 horas.....	61
Figura 42. Perfil transversal de acero 9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Óxido/Sulfidación (O ₂ ,Ni,Cr,S, Fe,Si), a) 300°-36 horas y b) 400°C-36 horas	63
Figura 43. Perfil transversal de acero 9Cr-1Mo T91, en atmósfera de Oxidación (O ₂ ,Mo,Cr,S, Fe,Si Mn), a) 300°-36 horas y b) 400°C-36 horas	64
Figura 44. Perfil transversal de acero 9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación a) 300°-36 horas (S, Mn, Cr, O ₂ , Si, Ni, Fe, W), y b) 400°C-36 horas	65
Figura 45. Perfil transversal de acero 9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Oxidación (Mo, Cr, Mn,O ₂ , Si, Fe, W), a) 300°-36 horas y b) 400°C-36 horas.....	66
Figura 46. Perfil transversal de acero AISI 316L en atmósfera de Óxido/Sulfidación a) 300°C-36 hrs (Fe, S, Si, Cr, Ni, O ₂ , Mn) y b) 400°C-36 horas (Fe, S, Si, Cr, Ni, O ₂ , Mn)	67
Figura 47. Perfil transversal de acero AISI 316L en atmósfera de Oxidación a) 300°C-36 (O ₂ , Si, Cr,Mn, Ni, Fe,) y b) 400°C-36 horas (O ₂ , Si, Cr,Mn, Ni, Fe, Mo).....	68
Figura 48. Perfil transversal de acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación (S, Fe, Si, O ₂ , Mn,) a) 300°C-36 horas y b) 400°C-36 horas	69
Figura 49. Perfil transversal de acero AISI 1020 en atmósfera de Oxidación (Fe, Si, O ₂ , Mn,) a) 300°C-36 horas y b) 400°C-36 horas.....	69
Figura 50. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	73
Figura 51. Mapa Raman superficial de la capa en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	73
Figura 52. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	76
Figura 53. Mapa Raman superficial de capa en acero Fe-9Cr-0.5 Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.....	76
Figura 54. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero AISI 316L Óxido/Sulfidación.....	79
Figura 55. Mapa Raman superficial de la capa en acero AISI 316L.....	79
Figura 56. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	81
Figura 57. Mapa Raman superficial de la capa en acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	82
Figura 58. Espectros Raman en atmósfera de Oxidación para la superficie de las capas en acero a) Fe-9Cr-1Mo T91, b) Fe-9Cr-0.5Mo T92, c) AISI 316L Y d) AISI 1020.....	83
Figura 59. Mecanismo de depositación de capas de productos sulfurosos.....	87
Figura 60. Diagrama de Ellingham para productos de oxidación.	90
Figura 61. Montaje experimental del método termométrico micro Raman confocal.	96
Figura 62. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para acero T91 en atmósfera de trabajo.....	97
Figura 63. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para acero T92 en atmósfera de trabajo.....	98
Figura 64. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para acero AISI 316L en atmósfera de trabajo.....	99

Figura 65. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para el acero AISI 1020 en atmósfera de trabajo.	100
Figura 66. Mapa Raman por FWHM acero Fe-9Cr-1Mo T91.....	102
Figura 67. Mapa Raman por FWHM acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.....	103
Figura 68. Mapa Raman por FWHM acero AISI 316L.....	103
Figura 69. Mapa Raman por FWHM acero AISI 1020.....	104
Figura 70. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero Fe-9Cr-1Mo T91 a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación.....	105
Figura 71. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación.....	106
Figura 72. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero AISI 316L a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación.....	106
Figura 73. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero AISI 1020 a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación.....	107
Figura 74. Potencial de superficie de la capa en el acero Fe-9Cr-1Mo T91 a) Sulfidación Y b) Oxidación; Fe-9Cr-0.5Mo T92 c) Sulfidación Y d) Oxidación; AISI 316L e) Sulfidación Y f) Oxidación; AISI 1020 g) Sulfidación Y h) Oxidación.....	109
Figura 75. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-1Mo T91.	111
Figura 76. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-1Mo T91/Oxidación.....	112
Figura 77. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.	112
Figura 78. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92/ Oxidación.....	113
Figura 79. Termometría Raman en acero AISI 316L.....	114
Figura 80. Termometría Raman en acero AISI 316L/Oxidación.	114
Figura 81. Termometría Raman en acero AISI 1020.....	115
Figura 82. Termometría Raman en acero AISI 1020/Oxidación.	116

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1. Composición química nominal estándar de los aceros Fe-9Cr-1Mo T91, y Fe-9Cr-0.5Mo T92.	8
Tabla 2. Resistencia a la tensión de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91, y Fe-9Cr-0.5Mo T92.	10
Tabla 3. Resistencia al impacto de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91, y Fe-9Cr-0.5Mo .	10
Tabla 4. Condiciones de simulación de Atmósfera Óxido/sulfidante	35
Tabla 5. Composición estándar del aire [40].	38
Tabla 6. Condiciones de simulación de Atmósfera oxidante.	38
Tabla 7. Composición química de las aleaciones determinada por EDS.	55
Tabla 8. Rugosidad de la superficie de las capas.	61
Tabla 9. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-1Mo T91 (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.	63
Tabla 10. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Oxidación (% atómico), obtenida por EDS.	64
Tabla 11. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.	65
Tabla 12. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Oxidación (% atómico), obtenida por EDS.	66
Tabla 13. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas en el acero AISI 316L (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.	67
Tabla 14. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas en el acero AISI 1020 (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.	69
Tabla 15. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas en el acero AISI 1020 en atmósfera de Oxidación (% atómico) obtenida por EDS.	70
Tabla 16. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	72
Tabla 17. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	75
Tabla 18. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 316L en atmósfera de Óxido/Sulfidación.	78

Tabla 19. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.....	81
Tabla 20. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-1Mo T91/Oxidación.....	83
Tabla 21. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-0.5Mo T92/Oxidación.....	84
Tabla 22. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 316L/Oxidación.	84
Tabla 23. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 1020/Oxidación.	85
Tabla 24. Actividad química de los compuestos simulados en el acero T91	97
Tabla 25. Actividad química de los compuestos simulados en el acero T92.	98
Tabla 26. Actividad química de los compuestos simulados en el acero AISI 316L.	99
Tabla 27. Actividad química de los compuestos simulados en el acero AISI 1020.	100
Tabla 28. Propiedades mecánicas de la capa en el acero Fe-9Cr-1Mo T91.	105
Tabla 29. Propiedades mecánicas de la capa en el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.....	106
Tabla 30. Propiedades mecánicas de la capa en el acero AISI 316L.	107
Tabla 31. Propiedades mecánicas de la capa en el acero AISI 1020.	107
Tabla 32. Potencial de superficie y función trabajo de las superficies de las capas.	110
Tabla 33. Conductividad térmica, resistencia y conductancia térmica interfacial obtenidos por el método Raman Confocal Térmico.	117

Lista de ecuaciones

Ecuación 1. Reacción de oxidación de un metal.....	16
Ecuación 2. Cambio de la energía libre de Gibbs para Ecuación 1	16
Ecuación 3. Presión parcial del Oxígeno en reacción de oxidación.	16
Ecuación 4. Reacción de formación de sulfuros metálicos [3].	18
Ecuación 5. Cambio de la energía libre de Gibbs para Ecuación 4 [3].....	18
Ecuación 6. Presión parcial del azufre en reacción de sulfidación.[3]	19
Ecuación 7. Número de vacantes formadas según defecto Schottky o Frenkel. [21]	21
Ecuación 8. Primera ley de Fick	22
Ecuación 9. Segunda ley de Fick	23
Ecuación 10. Condiciones de frontera e inicial para resolver Ecuación 9.	24
Ecuación 11. Solución de la Ecuación 9 con la transformada de Laplace.....	24
Ecuación 12. Solución de la Ecuación 9.....	24
Ecuación 13. Solución de Ecuación 9 en términos de la función error.....	24
Ecuación 14. Solución de Grube para la Ecuación 9.	25
Ecuación 15. Reacción de formación de H ₂ S	34
Ecuación 16. Reacciones de formación de Magnetita y la Hematita con Sulfuros de Fe [42].....	86
Ecuación 17. Diferencia de potencial de contacto, (mV). [74].....	93
Ecuación 18. Radio del spot del láser de excitación.	94
Ecuación 19. Resistencia térmica total.	95
Ecuación 20. Resistencia térmica interfacial.....	95
Ecuación 21. Conductividad térmica de una capa soportada.....	95

Lista de Símbolos y abreviaturas

- T91** Acero Fe-9Cr-1Mo tipo Tubing
- T92** Acero Fe-9Cr-0.5Mo tipo Tubing
- CSEF** Acero ferríticos de resistencia a la fluencia mejorada
- API** *American Petroleum Institute*
- AISI** *American Iron and Steel Institute*
- ASTM** *American Society for Testing and Materials*
- ASME** *American Society of Mechanical Engineers*
- Ac3** Temperatura de transformación total de ferrita a austenita
- Ac1** Temperatura de inicio de formación de la austenita
- M_f** Temperatura de transformación total de austenita a martensita
- FWHM** Ancho a la altura media del pico
- SKPM** Microscopia de sonda Kelvin
- K** Conductividad Térmica [W/mK]
- G** Conductancia Térmica interfacial [W/m²K]
- R** Resistencia Térmica [m²K/W]
- Λ** Longitud de onda
- NA** Número de apertura del objetivo
- r_o** Radio del spot [μm]
- V_{CPD}** Diferencial de Potencial de superficie
- φ_{tip}** Función trabajo de la punta [eV]: 4.6 eV
- φ_{sample}** Función trabajo de la muestra [eV]

e Carga del electrón [$1.602 \cdot 10^{-19}$ J]

Introducción

El petróleo crudo extraído de la corteza terrestre se clasifica según su densidad API (de sus siglas American Petroleum Institute) en liviano, mediano y pesado, esta medida cuantitativa permite definir en comparación con el agua a una misma temperatura que tan pesado o ligero es un crudo.

En Colombia la producción de crudo pesado supera el 50% de la producción anual total. Esta importante cifra plantea significativos retos asociados al desarrollo de nuevas y mejores técnicas para el procesos de extracción, transporte y refinamiento de este tipo de crudo denominado globalmente como crudo no convencional [1].

Dadas sus características especiales de composición, densidad, viscosidad y bajo fraccionamiento de destilados los crudos pesados son más difíciles de refinar por los métodos usados en crudos livianos o convencionales, por lo tanto se hace necesaria la implementación de métodos más complejos como el craqueo catalítico, el cual consiste en un proceso de fragmentación térmica, catalizada por un agente; por medio de este proceso se logra disminuir el punto de ebullición de los hidrocarburos para así obtener fácilmente de ellos las fracciones más livianas y rentables a nivel comercial.

Estos procesos de refinación no convencionales enfrentan los materiales estructurales de los equipos a condiciones críticas de operación, como lo son las altas concentraciones de azufre, el ataque de hidrógeno a altas temperaturas y la exposición a ciclos térmicos que deterioran las propiedades mecánicas y fisicoquímicas específicas de los aceros empleados, tales como la ductilidad, termofluencia y la resistencia a la corrosión.

Dichas condiciones hacen necesaria la implementación de materiales cada vez más especializados y costosos como los aceros inoxidable ferríticos, austeníticos y los ferríticos modificados. Para esta aplicación específica se han empleado aceros inoxidable ferríticos aleados con contenidos de cromo entre 10 y 20% en peso, dicha composición los hace altamente resistentes a la corrosión debido a que desarrollan en su superficie una capa protectora o pasiva que resulta de la oxidación del cromo y actúa como una barrera impermeable a los agentes corrosivos en Atmósferas gaseosas. Poseen además buenas propiedades mecánicas como la ductilidad, conformabilidad y resistencia al impacto.

El problema específico de esta investigación se basa en: “la dificultad de seleccionar tipos de acero para uso en las unidades de refinación de crudo pesado basado en su conducción térmica. A medida que la conductividad térmica de la capa formada sobre el acero es mayor, la posibilidad de alterar los procesos de producción de destilados incrementa significativamente, debido a que esta alta conductividad térmica le sustrae calor al proceso. El problema se hace aún más complejo porque los aceros al contacto con las atmósferas sulfurantes de estas unidades, reaccionan y forman productos sobre su superficie que pueden ser activos o pasivos y sobre estos recae la interacción térmica con el respectivo proceso de destilación”.

El proceso de corrosión deteriora el metal y se desarrolla a partir de capas de óxido con baja estabilidad termodinámica, las cuales a su vez son el resultado de procesos de oxidación y sulfidación activados térmicamente y regidos por mecanismos de difusión en estado sólido [2]. En este mecanismo el oxígeno se difunde a través del metal e interactúa con los elementos presentes en la aleación para formar óxidos. Cuando hay una concentración determinada de compuestos de azufre en este tipo de Atmósferas de oxidación, es posible evaluar el efecto perturbador de estos compuestos sobre las capas de óxido y el mecanismo de óxido-sulfidación simultáneo que se puede llegar a presentar en el acero [3].

Los aceros ferríticos modificados Fe-9Cr-1Mo T91 y Fe-9Cr-0.5Mo T92 poseen modificaciones especiales, como su alto contenido de cromo y micro aleaciones de Niobio, Vanadio y Tugnsteno (este último sólo en el T92), que mejoran la resistencia mecánica a altas temperaturas, estabilizando los granos de segunda fase y por consiguiente, dificultando el deslizamiento de dislocaciones y la difusión atómica [3]. Estas aleaciones tienen ventajas técnicas adicionales con respecto a otros aceros empleados en la refinación de crudos tales como: mayor resistencia a la fluencia y a la corrosión, mayor resistencia al impacto y mejor soldabilidad [4].

Los aceros austeníticos son, en comparación con los ferríticos, más costosos por su elevado contenido de níquel; también son aleados con cromo y son altamente resistentes a la corrosión y particularmente a la oxidación térmica a altas temperaturas y presentan excepcional tenacidad y ductilidad.

En esta investigación se plantea como hipótesis lo siguiente:

“Las capas de óxido con y sin contenido de azufre formadas sobre aceros ferríticos modificados, son más estables y menos conductoras térmicas que las formadas sobre acero inoxidable 316L y acero ferrítico sin modificar. Adicionalmente la presencia de elementos microaleados como el vanadio y el Tugnsteno, incrementan las propiedades mencionadas”.

En ese orden de ideas se formuló como objetivo general de esta investigación:

Analizar el fenómeno de oxidación-sulfidación en aceros austeníticos y ferríticos usados en los equipos de craqueo catalítico de crudos pesados, empleando espectroscopia micro Raman confocal térmica.

Y como objetivos específicos:

Analizar la formación y estabilidad de óxidos y productos sulfurosos sobre aceros austeníticos y ferríticos modificados, bajo condiciones simuladas de laboratorio con gases del procesamiento de crudos pesados específicamente en la unidad de craqueo catalítico, empleando espectroscopía y mapeo micro Raman, SEM-EDS, microscopia AFM (módulo mecánico, eléctrico y químico) y simulación termoquímica con el software HSC Chemistry 6.0.

Determinar la cinética de oxidación-sulfidación en aceros austeníticos y ferríticos modificados, mediante mediciones de pérdida/ganancia de peso, ganancia de espesor y ganancia de componentes en el óxido, variando temperatura, tipo de acero y composición de la mezcla de gases.

Evaluar las propiedades térmicas de los productos formados mediante análisis micro-raman y AFM.

En esta investigación se emplearon aceros Fe-9Cr-1Mo T91, Fe-9Cr-0.5Mo T92, AISI 316L y AISI 1020 para validar experimentalmente lo resultados y analizar el fenómeno de oxidación- sulfidación térmica, sometiénolos a atmósferas oxidantes compuestas por H₂S, O₂ y altas temperaturas, condiciones similares a las que se presentan en las unidades de craqueo catalítico de crudos pesados.

Los mecanismos de aparición, evolución y crecimiento de las capas obtenidas en los aceros inoxidables ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91, Fe-9Cr-0.5Mo T92 se compararon con las

de acero inoxidable austenítico AISI 316L y con el acero de bajo carbono ferrítico-perlítico AISI 1020 con el fin de evaluar la influencia de la presencia de aleantes como el Cr, V, W y Nb.

Inicialmente se empleó una herramienta de simulación termodinámica con el software HSC Chemistry 6.0 para entender la aparición de posibles compuestos inestables y estables en las capas a formar. Adicionalmente se pudo determinar la actividad química de cada uno de los posibles elementos presentes en cada capa, la cual está directamente relacionada con la estabilidad termodinámica de esta. Como método de validación de los elementos presentes en la simulación de las capas, se realizó análisis por micro Raman Confocal; la morfología de las capas obtenidas se evaluó con microscopía electrónica de barrido, la composición elemental y su distribución se realizó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X EDS y se empleó además la técnica sin contacto de dispersión micro Raman (*micro Raman scattering*) para la determinación de la conductividad térmica de las capas. En el análisis final se comparan los resultados obtenidos en los cuatro aceros basados en la tendencia a generar pérdidas térmicas en los procesos de craqueo catalítico, lo cual es esencial en el aporte de esta tesis, por la problemática descrita en la eficiencia de la producción de destilados a partir de crudos pesados.

Los experimentos, resultados y análisis de este trabajo se desarrollaron en 3 capítulos, comprendidos entre estado del arte y antecedentes, descripción del proceso de preparación de muestras, simulación y obtención experimental de las capas, caracterización y análisis de las capas obtenidas y finalmente un capítulo de conclusiones y recomendaciones propuestas por el autor.

1 Estado del arte

1.1 Aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo y Fe-9Cr-0.5Mo

1.1.1 Desarrollo de los aceros ferríticos modificados T91 y T92

A finales de la década de los 50's en Alemania y Estados Unidos empezaron a operar las primeras plantas de energía ultra-supercríticas con parámetros de operación de vapor bastante exigentes para la época, presiones de 35Mpa (5000 psig) y temperaturas de 649°C y 566°C para los supercalentadores y recalentadores. La estación Eddyston de energía fue la primera unidad generadora de vapor supercrítico de la Philadelphia Electric Power Company e inició operación comercial en 1960. Correspondiente a esta década, los aceros austeníticos fueron usados en los componentes de temperatura elevada; y los aceros ferríticos, eran los compuestos por Cr-Mo convencionales y los de baja aleación como el 2.25Cr-1Mo (T22 en la designación ASTM/ASME) el cual tenía la mayor resistencia a la fluencia que los aceros usados hasta ese momento en calderas. Pasaron varias décadas y la temperatura supercrítica de operación disminuyó hasta 538-540°C, surgiendo luego la necesidad de desarrollar plantas más modernas y eficientes, dadas las condiciones de una fluctuante demanda de energía y las nacientes políticas de austeridad y buen manejo de los recursos energéticos. Para lograr esto, surgió la necesidad de sustituir los aceros austeníticos, usados en componentes para aplicaciones de elevada temperatura dado que tenían baja conductividad térmica y alto coeficiente de expansión térmica, por aceros ferríticos de alta resistencia y mejores propiedades térmicas [5]. Aparecen entonces los aceros ferríticos de bajo carbono de la serie 2,9 y 12% Cr, de los cuales, en los años 30's son desarrollados 3 aceros con 0.3-0.5 Mo, 1Cr-0.5Mo y 2.25Cr y 2.25Cr-1Mo. Luego aparece el acero con 0.5Mo-0.25V y el acero compuesto de 0.5Cr-

0.5Mo; por esta época se populariza en las plantas de energía, en calderas y tuberías el acero 9Cr-2Mo (EM12) reforzado con Nb y V, que fue fabricado como una modificación del acero 9Cr-1Mo (T9) por *Lorraine-Escout* a finales de la década de los 50's, su resistencia mecánica era comparable con la de los aceros austeníticos y se podía usar como sustituto de los aceros 18Cr-8Ni que estaban siendo usados en recalentadores. Posteriormente en 1970, *Vallourec Industries* fabricó la aleación HT91 con clasificación DIN (X20CrMoV121) con 12% de Cromo, la cual ha sido ampliamente usada en Europa para tuberías de recalentamiento y tuberías de vapor; Sin embargo, este acero no ha tenido mucho éxito en Estados Unidos ya que por su alto contenido de Carbono (cercano al 0,2%), esta aleación tiene baja soldabilidad y baja resistencia a la fluencia. Finalmente aparece la aleación 9Cr-1Mo (designación ASTM A-213 Gr. T91 y A-335 Gr. P91) la cual incluye elementos formadores de carburos como V y Nb que mejoran considerablemente la resistencia mecánica; el acero T/P91 aparece como resultado de un esfuerzo por desarrollar un acero con 12% de cromo mejorado, para aplicaciones en plantas de energía supercríticas avanzadas y que, además, tuviera buenas propiedades mecánicas como las del acero 9Cr-2Mo reforzado con Nb y V. El acero T/P91 fue desarrollado en 1986 en Estados Unidos por *The Thimkem Roller Bearing Company* y posteriormente fue optimizado por *Combustion Engineering* y ORNL [5].

En el año 1990 se desarrolló el acero T/P92, el cual tiene incluso mayor resistencia mecánica que su predecesor el T/P91, alcanzando estas características con la disminución de Molibdeno a 0,5% y agregando 1,8% de tungsteno. De todos los aceros de la serie 9% Cr, este último posee la mayor resistencia al creep [5].

La designación T o P depende del tipo de conformación en *tubing* o *pipe*, según la aplicación; siendo así, el acero tipo T se usa según el código ASME en condición de recocido y el tipo P, en condición de normalizado y revenido [5][3]. En la Figura 1 se muestra un esquema con el desarrollo histórico de estas aleaciones ferríticas.

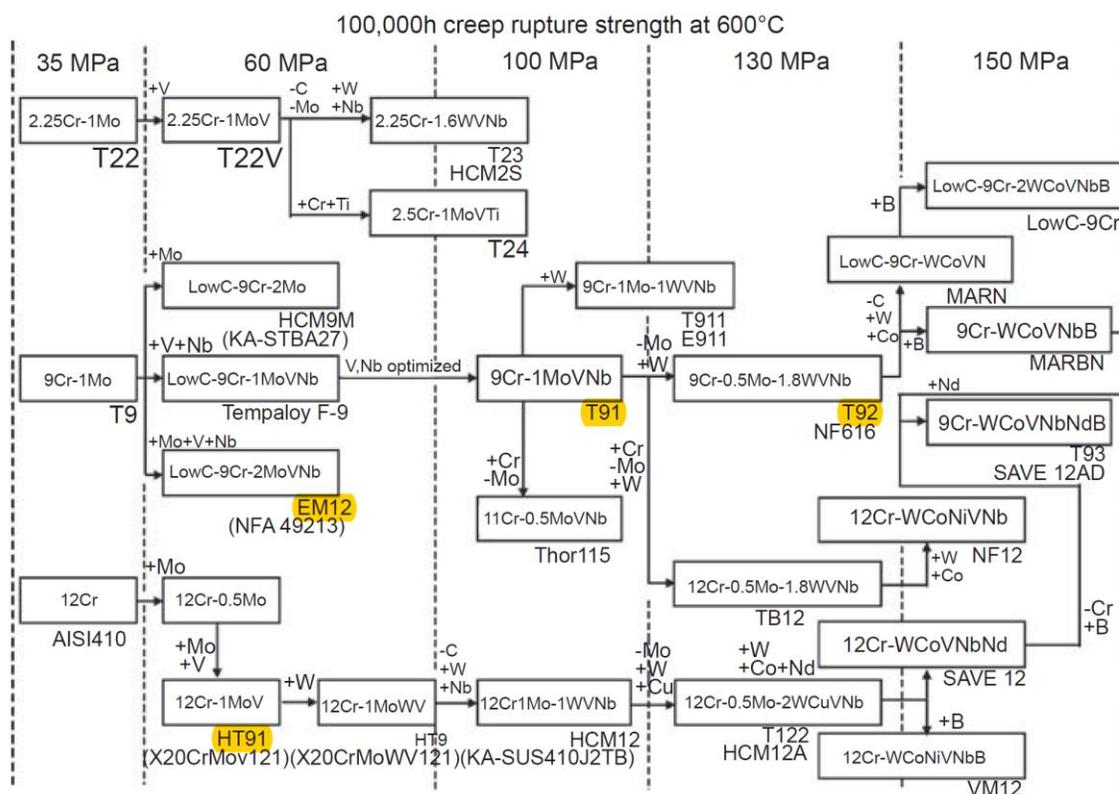


Figura 1. Desarrollo de los aceros ferríticos para aplicaciones de temperatura elevada.

Fuente: Imagen tomada de [5]

1.1.2 Caracterización de los aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo y Fe-9Cr-0.5Mo

En esta sección se muestra una descripción de las características metalográficas, composicionales, propiedades mecánicas y características funcionales de estos aceros.

1.1.2.1 Composición química de los aceros de interés

En la Tabla 1 se presenta la composición nominal promedio de los aceros Fe-9Cr-1Mo T91 y Fe-9Cr-0.5Mo T92 tomadas de la norma ASTM A213 para cada acero.

Elemento % Peso	C	Mn	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Nb	N	W	P	Fe
ASTM A-213 T91	0.105	0.45	0.01	0.35	0.4	8.75	0.95	0.215	0.08	0.05	0	0.02	88.62
ASTM A-213 T92	0.1	0.45	0.01	0.5	0.4	8.75	0.45	0.2	0.065	0.05	1.75	0.02	87.255

Tabla 1. Composición química nominal estándar de los aceros Fe-9Cr-1Mo T91, y Fe-9Cr-0.5Mo T92.

Fuente: norma ASTM A213 [6].

La optimización de elementos como el carbono, nitrógeno, cromo, Vanadio, Niobio y la sustitución parcial de Molibdeno por Tugnsteno, permitió obtener propiedades mecánicas idóneas para aplicaciones en temperatura elevada con alta eficiencia térmica y tensiones máximas permitidas muy elevadas, siendo mayor la del acero T92 comparado con el acero T91 [5]. Estos materiales son además denominados acero ferríticos de resistencia a la fluencia mejorada (*CSEF*) [7], el bajo contenido de elementos como el azufre y el fósforo disminuyen la aparición de daños asociados a la fragilización por temple [4].

1.1.2.2 Elementos de aleación

La adición de aleantes o microaleantes se hace con el fin de mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y químicas de los aceros (T91 y T92). La influencia que tienen los principales elementos aleantes en las propiedades y desempeño de estos aceros modificados se describen a continuación:

Carbono: El bajo contenido de carbono de estas aleaciones mejora considerablemente la soldabilidad y la ductilidad [5], [3].

Cromo: Mejora la resistencia a la corrosión, aumenta la ductilidad, la ruptura y la resistencia a la grafitización [5].

Silicio: La adición de este elemento en pequeñas cantidades (<2%) aumenta la resistencia de los aceros bajos en carbono, eleva sensiblemente el límite elástico y la resistencia a la fatiga de los aceros sin reducir su tenacidad; mejora la resistencia a la oxidación a temperatura elevada [8].

Manganeso, Níquel y cobre: Contribuyen al aumento de la resistencia a la termofluencia, pero dado su tendencia a retener austenita, disminuye la resistencia última a la tensión de las aleaciones [3].

Molibdeno: La adición de este elemento es usado como la manera más económica para mejorar la resistencia al creep, como resultado de la precipitación en solución sólida de Mo_2C (carburos de Molibdeno) y posterior endurecimiento de la fase ferrítica de estos aceros [5]. Este elemento ayuda en la formación de la capa pasiva sobre la superficie del acero aumentando la resistencia a la corrosión [8].

Nitrógeno: Contenidos optimizados de este elemento aumentan la resistencia de la aleación a temperaturas elevadas, promoviendo la formación de partículas finamente dispersas tipo MX (carbo-nitruros de Nb y V), un menor contenido de nitrógeno resulta en un aumento de la dureza [5].

Vanadio y Niobio: Estos elementos son formadores de carburos y carbonitruros que además generan endurecimiento por precipitación y/o refinamiento de grano. Aumentan la resistencia a altas temperaturas y la resistencia a la termofluencia [5]. El vanadio aumenta la resistencia al impacto (resistencia a las fracturas por impacto) y a la fatiga; además reduce la movilidad del Cromo, disminuyendo la velocidad de crecimiento de los carburos de cromo responsables de la inestabilidad microestructural.

Tungsteno: la presencia de este elemento junto con la reducción del Molibdeno aumenta considerablemente la resistencia a la fluencia [5].

1.1.2.3 Propiedades Mecánicas de los aceros T91 y T92

Según las normas ASME, “la familia de aceros ferríticos cuya resistencia a la termofluencia es mejorada por la creación de fases de martensita y bainita, son estabilizadas durante el tratamiento térmico de revenido con la precipitación controlada de carburos, carbonitruros y otras fases estables o metaestables resistentes a las temperaturas elevadas” [5]. La resistencia a la oxidación/sulfidación de los aceros inoxidable ferríticos es superior a la de los aceros inoxidable austeníticos [8]. Una descripción de las propiedades mecánicas y químicas de los aceros ferríticos modificados T91 y T92 corresponde a:

Resistencia a la tensión: Como se mencionó en la sección anterior, la presencia de elementos aleantes como el Cr y el Mn que mejoran considerablemente las propiedades

mecánicas, como la resistencia última a la tensión, el esfuerzo de fluencia y la dureza Brinell [8,6]; en la Tabla 2 se muestran los valores de estas propiedades especificados en la norma ASTM A213 [6].

TIPO DE ACERO	Resistencia a la tracción min, [Mpa]	Esfuerzo de Cedencia min, Y_s [Mpa]	% de Elongación en 50mm	Dureza Brinell/Vickers
ASTM A-213 T91	585	415	20	190 to 250 HBW 196 to 265 HV
ASTM A-213 T92	620	440	20	250 HVW; 265 HV

Tabla 2. Resistencia a la tensión de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91, y Fe-9Cr-0.5Mo T92.

Fuente: la norma ASTM A213 [6].

Resistencia al impacto: En la Tabla 3 se muestran los valores de resistencia al impacto de los aceros ferríticos en estudio obtenidas por S. Caminada et al [9].

TIPO DE ACERO	Resistencia al impacto, ODxWT 76x12,5mm, R/OD= 4,5 [J/cm ²]
ASTM A-213 T91	250;260
ASTM A- 213 T92	205;185

Tabla 3. Resistencia al impacto de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91, y Fe-9Cr-0.5Mo

Fuente: S. Caminada et al [9].

Resistencia a la fatiga térmica: Grandes espesores de pared, restricciones de espacio y altos ΔT asociados a las condiciones de operación y a la conductividad térmica del material, son las condiciones que definen la fatiga térmica; de estas características sólo la conductividad térmica depende del material y dado que los aceros ferríticos modificados poseen comparativamente con los aceros austeníticos una conductividad térmica superior, son menos propensos a desarrollar esfuerzos de expansión/contracción térmica que pueda generar grietas o deterioro asociado a la fatiga térmica [5].

Resistencia a la termofluencia: La termofluencia es un tipo de deformación permanente que se da como resultado de la interacción entre esfuerzos estáticos

y elevadas temperaturas de operación; la aparición de esta deformación depende de cada material y determina el tiempo de servicio de cada componente [11]. La termofluencia aparece a temperatura un poco superior a la temperatura de recristalización de los metales, dado que a ésta temperatura los átomos presentan cierta movilidad y pueden reordenarse estructuralmente en el tiempo [3]. El aumento en la Resistencia a la termofluencia es atribuido principalmente a la microestructura de subgrano de la fase martensita templada, fase bainita revenida y una distribución de finos carburos en estas fases, especialmente los de vanadio, molibdeno y niobio por su alta estabilidad [5,8]. La superior resistencia a la fluencia de estas aleaciones ferríticas es generada mediante endurecimiento por solución sólida, en la cual los elementos aleantes actúan como impurezas que se ubican en espacios intersticiales de los átomos de hierro y generan distorsiones de red a nivel atómico que aumentan la resistencia del acero [10].

1.1.2.4 Diagrama de transformación isotérmica

La Figura 2 muestra el diagrama de transformación por enfriamiento continuo, correspondiente al acero T91, con estructura enteramente martensítica obtenida con una tasa típica de enfriamiento de 6°C/min o superior desde la temperatura del normalizado; durante el normalizado este acero es calentado 100°C por encima de la temperatura A_{c3} para formar austenita y disolver carbonitruros, luego es enfriado al aire. Durante este enfriamiento la austenita se transforma en martensita con una alta densidad de dislocaciones. Después del normalizado la aleación es calentada a una temperatura inferior a la A_{c1} para ablandar el acero, disminuyendo el exceso de dislocaciones y precipitando finos carbonitruros. La dureza esperada con este tratamiento térmico oscila entre 190 y 250 HB (*Brinell hardness*). La temperatura de inicio de la formación de la martensita M_f se muestra alrededor de 400°C y la temperatura final de formación de la martensita, aparece entre 200°C y 100°C. El tratamiento térmico recibido por este acero es normalizado entre 1040°C – 1080°C y revenido a 730°C -800°C [11].

Dependiendo de la composición específica de cada aleación, la temperatura A_{c1} varía usualmente entre 800°C y 830°C, mientras la temperatura A_{c3} varía entre 890°C y 940°C [11].

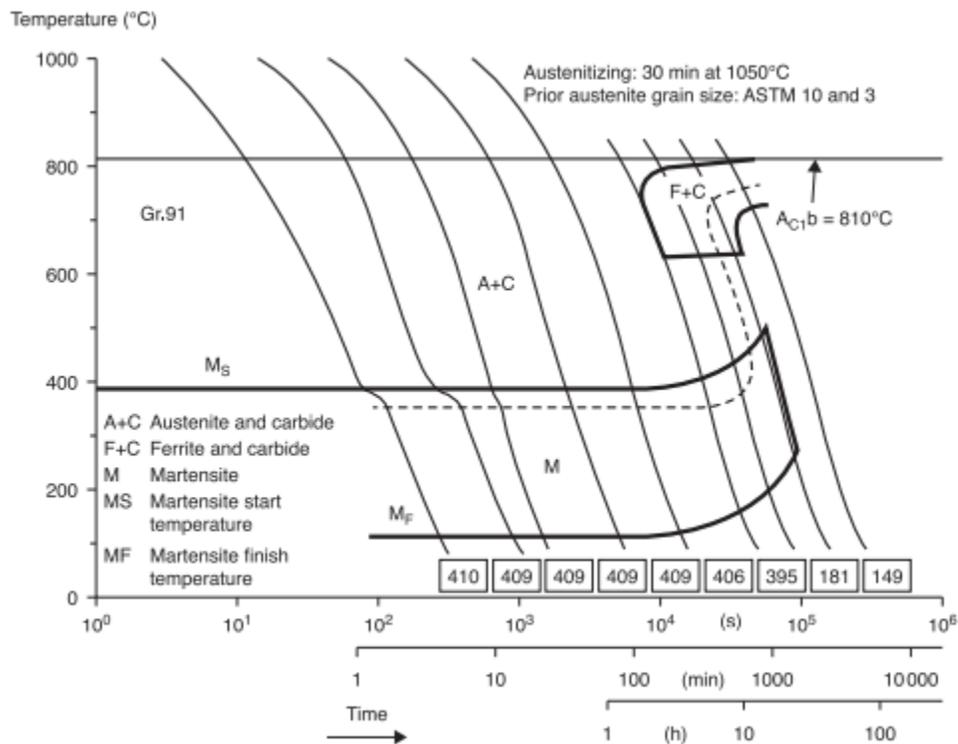


Figura 2. Diagrama de transformación isotérmica del acero Fe-9Cr-1Mo T91

Fuente: Imagen tomada de [11].

La Figura 3 muestra el diagrama de transformación por enfriamiento continuo, correspondiente al acero T92, con estructura enteramente martensítica. La temperatura A_{c1} y A_{c3} se hacen muy cercanas y aparecen a 820°C y 850°C respectivamente; la temperatura de inicio de la formación de la martensita M_f se muestra alrededor de 380°C - 410°C, y la temperatura final de formación de la martensita aparece entre 200°C y 220°C. Debido a su alta capacidad de endurecimiento, según el diagrama CCT, la fase austenítica es difícil de transformar a través de la difusión de carbono, incluso deteniendo el enfriamiento a 750°C y sosteniendo esta temperatura por largos periodos de tiempo. La dureza obtenida con este tratamiento térmico corresponde a 339 HB [12].

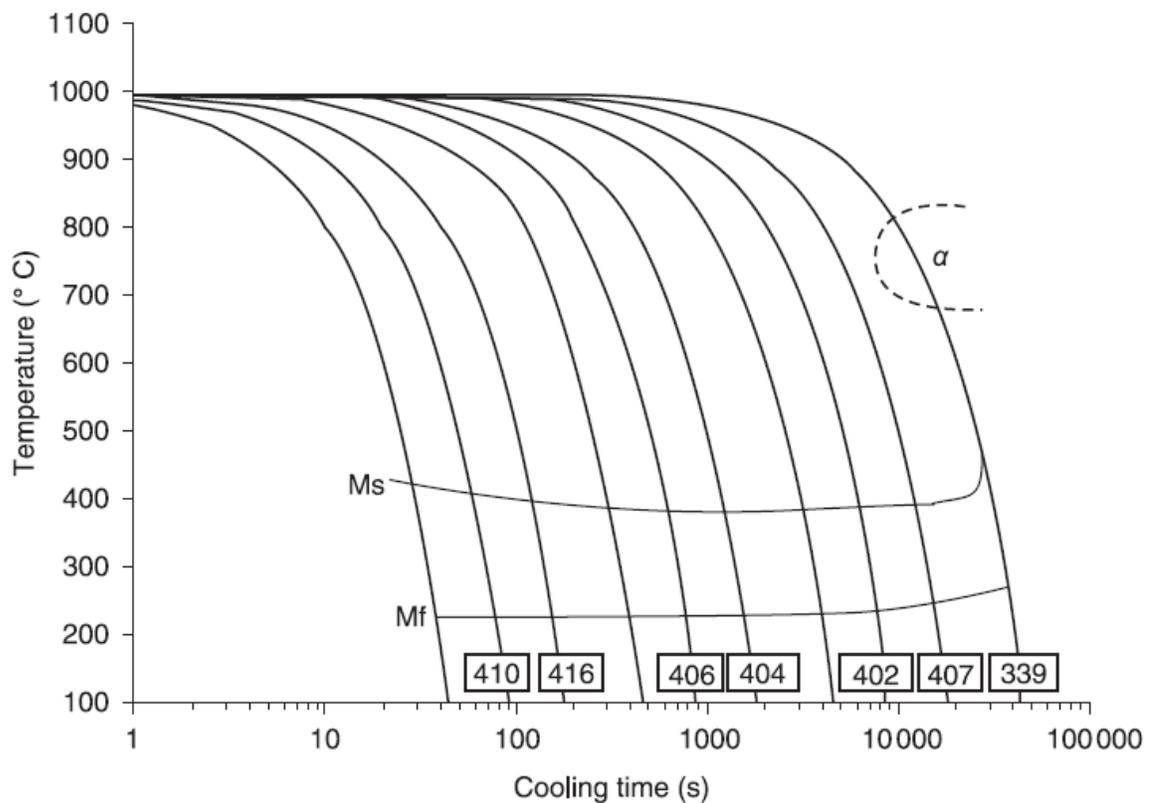


Figura 3. Diagrama de transformación isotérmica del acero Fe-9Cr-0.5Mo/T92

Fuente: Imagen tomada de [12].

1.1.2.5 Diagramas de fase

La Figura 4 corresponde al diagrama de fases de aleaciones Fe-Cr que son ferríticas tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas; específicamente con bajos contenidos de Carbono y Cromo en porcentajes importantes; la adición de 9% de Cromo hace descender la temperatura de conversión de la ferrita en austenita durante el enfriamiento y aumentar la temperatura de conversión de la austenita en ferrita; a medida que aumenta la concentración de cromo aparecen carburos de cromo simples acompañados de la fase ferrítica [13].

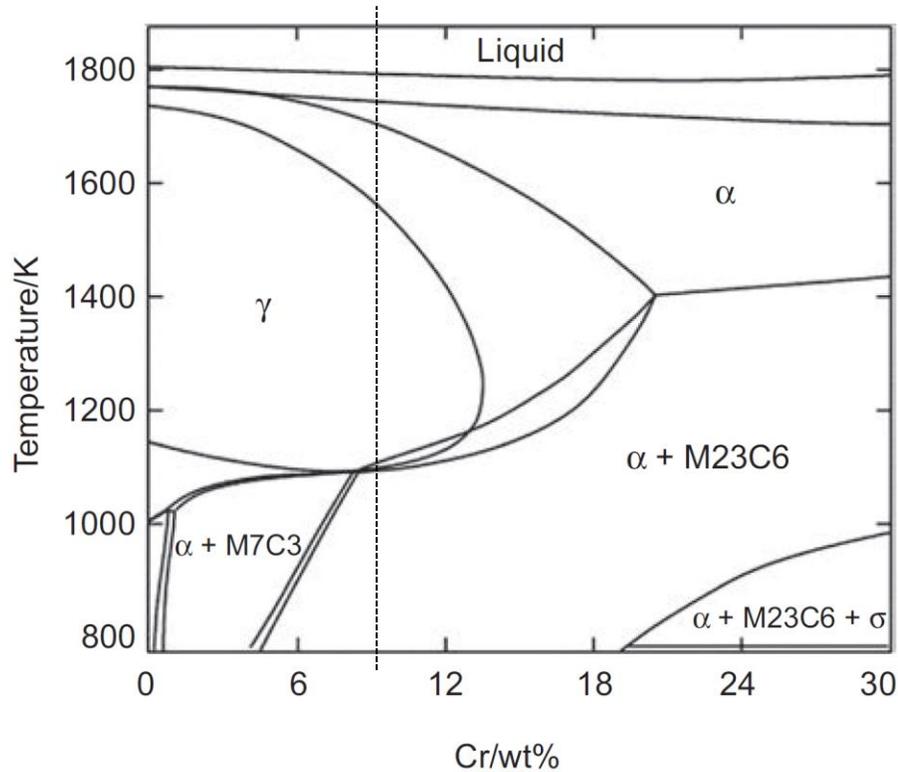


Figura 4. Diagrama de fases para aceros Fe-Cr con 0.1% wt de Carbono.

Fuente: Imagen tomada de [5].

1.1.2.6 Estructura metalográfica de los aceros T91 y T92

La estructura metalográfica de estos aceros está caracterizada por presentar láminas de martensita revenida con alta densidad de dislocaciones, y homogénea distribución de finos precipitados al interior y en los límites de las láminas, estos precipitados son principalmente carburos y carbonitruros de Niobio y Vanadio; que son formados durante el revenido a alta temperatura que se hace después del tratamiento térmico estándar de normalizado [14].

El aumento de la resistencia de este tipo de aleaciones ferríticas se logra por medio de 3 mecanismos: primero, endurecimiento por precipitación de finas partículas como carburos del tipo $M_{23}C_3$, nano partículas de carbonitruros tipo MX, donde M es V o Nb y X es Carbono o Nitrógeno [11], formados en el revenido a más de 800°C [5], segundo, la difusión de Vanadio en los carburos retarda su crecimiento durante la exposición a

altas temperaturas, precipitando en las interfaces de las agujas de martensita como V_4C_3 y VC en forma de finas láminas embebidas en la matriz [3], tercero, endurecimiento por solución sólida de C, Mo y Cr en la matriz ferrítica, generando aumento de la resistencia a la fluencia; aunque la influencia del contenido de Cr y Mo en la resistencia a la fluencia es compleja se ha podido determinar la superior resistencia del acero T92 con respecto al T91 generada por la disminución del contenido de Molibdeno de 1 a 0.5 (% WT) y el aumento de Tungsteno [5].

En términos generales para obtener la resistencia a la termofluencia mejorada característica principal de estos aceros ferríticos estos son normalizados y revenidos a unos rangos de temperatura y tiempos de tratamiento definidos según la secuencia de formación de carburos [5].

1.2 Oxidación térmica

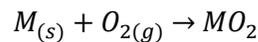
La corrosión a temperatura elevada es uno de los problemas más importantes en plantas y procesos petroquímicos, específicamente en la unidad de craqueo catalítico de crudos pesados, la corrosión se da como resultado de la formación de capas de óxido y productos sulfurosos inestables termodinámicamente que se forman por medio del fenómeno difusional denominado Oxidación/sulfidación térmica; ésta se da en ambientes gaseosos oxidantes sin la presencia de un electrolito líquido y se caracteriza por el aumento exponencial de la velocidad del ataque al metal con el aumento de la temperatura.

La formación de estas atmósferas oxidantes que contienen oxígeno, azufre, carbono y nitrógeno se da como resultado de la interacción de pequeñas proporciones de heteroelementos presentes en la mezcla de crudo pesado, tales como azufre, nitrógeno, y metales como el níquel y el vanadio entre otros, con Atmósferas industriales de operación con aire [2][15][16].

El espesor de la película formada durante la oxidación térmica aumenta como resultado de la interacción óxido/gas u óxido/metal que propicia el intercambio de iones y cationes a través de óxido que actúa como electrolito sólido [16].

1.2.1 Termodinámica de la oxidación térmica

Termodinámicamente la aparición y crecimiento de capas sobre un metal es posible cuando el potencial de oxígeno o energía libre estándar de formación es mayor a la presión parcial del oxígeno en equilibrio con el óxido. [3] Calcular esta presión parcial en equilibrio es posible a partir del cambio de la energía libre de Gibbs en la reacción de formación del óxido, así [3]:



Ecuación 1. Reacción de oxidación de un metal

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M * a_{O_2}} \right)$$

Ecuación 2. Cambio de la energía libre de Gibbs para Ecuación 1

Dado que la actividad química de los sólidos puede aproximarse a 1, y la de los gases puede aproximarse a su presión parcial en equilibrio, se obtiene:

$$P_{O_2} = e^{\left(\frac{\Delta G^0}{RT} \right)}$$

Ecuación 3. Presión parcial del Oxígeno en reacción de oxidación.

Determinar el potencial de oxígeno teórico de un óxido para unas condiciones de temperatura dada y las correspondientes presiones parciales de oxígeno en equilibrio con el óxido es posible por medio de los diagramas de Ellingham / Richardson [3].

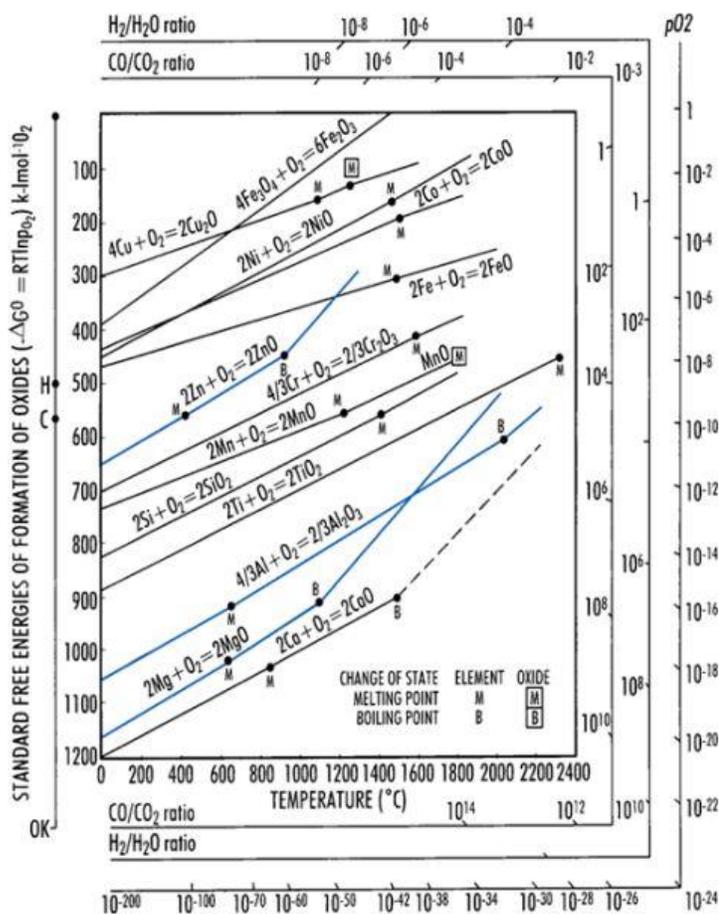


Figura 5. Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos, Energías libres estándar de formación en función de la temperatura.

Fuente: V. Reveko and M. Per [17]

Los óxidos con alta estabilidad termodinámica tienen ΔG° más negativo y valores más bajos de P_{O_2} , por lo tanto, es posible determinar la estabilidad termodinámica de los óxidos formados comparando el potencial de oxígeno en el ambiente gaseoso con la presión parcial de oxígeno en el equilibrio con el óxido evaluado para las condiciones reales de trabajo [3].

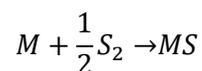
1.2.2 Termodinámica de la sulfidación térmica

El azufre se presenta en el crudo como una impureza altamente corrosiva a altas temperaturas, su presencia no sólo incrementa la velocidad del deterioro o de la corrosión, sino que además propicia la aparición de distintas variedades de ésta tales como la corrosión intergranular [18].

Dado que estas Atmósferas oxidantes presentan exceso de aire, el azufre se mezcla con el oxígeno para formar SO_2 , SO_3 [3] y otros productos de oxidación como el NiO , Cr_2O_3 , Ni_3S_2 y CrS , es importante aclarar que los productos sulfurosos se forman preferencialmente primero que los óxidos debido a que tienen mayor velocidad de reacción, y debido a su carácter no-estequiométrico se favorece la aparición de defectos reticulares puntuales en su estructura [18].

Cuando se tienen atmósferas con presencia de gases como el H_2S y aleaciones con cromo como lo es el tema evaluado en este trabajo, se presenta un ambiente reductor caracterizado por los bajos potenciales de oxígeno en los cuales la oxidación compite con la sulfidación al formarse una capa protectora de óxido de cromo, dicha competencia está definida por la actividad del oxígeno, así pues para bajas actividades, el ambiente tiende a ser sulfidante con producción de capas de Cr_2O_3 poco estables termodinámicamente, es decir poco protectoras y para altas actividades de oxígeno, este suele ser oxidante con producción de capas de Cr_2O_3 estables termodinámicamente [3].

Al igual que en la oxidación, determinar la presión parcial del azufre en el equilibrio es determinante para establecer las condiciones de aparición de dicha capa; esta presión parcial puede ser estimada a partir del cambio en la energía libre estándar de formación del sulfuro metálico al considerar la siguiente reacción:



Ecuación 4. Reacción de formación de sulfuros metálicos [3].

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{MS}}{a_M * (P_{S_2})^{1/2}} \right)$$

Ecuación 5. Cambio de la energía libre de Gibbs para Ecuación 4 [3].

Dado que la actividad del metal y del sulfuro se puede asumir como la unidad obtenemos:

$$P_{S_2} = 2e^{\left(\frac{\Delta G^0}{RT}\right)}$$

Ecuación 6. Presión parcial del azufre en reacción de sulfidación.[3]

Para poder analizar la Atmósfera oxidante propuesta en este estudio, con contenido de azufre presente en las unidades de craqueo catalítico, es necesario analizar la presión parcial de oxígeno y del azufre presentes y esto es posible por medio de los diagramas de Ellingham para sulfuros mostrado en la Figura 6 la cual muestra los posibles componentes estables de este sistema para las condiciones propuestas que simulan la operación de la unidad de craqueo catalítico de crudos pesados [3].

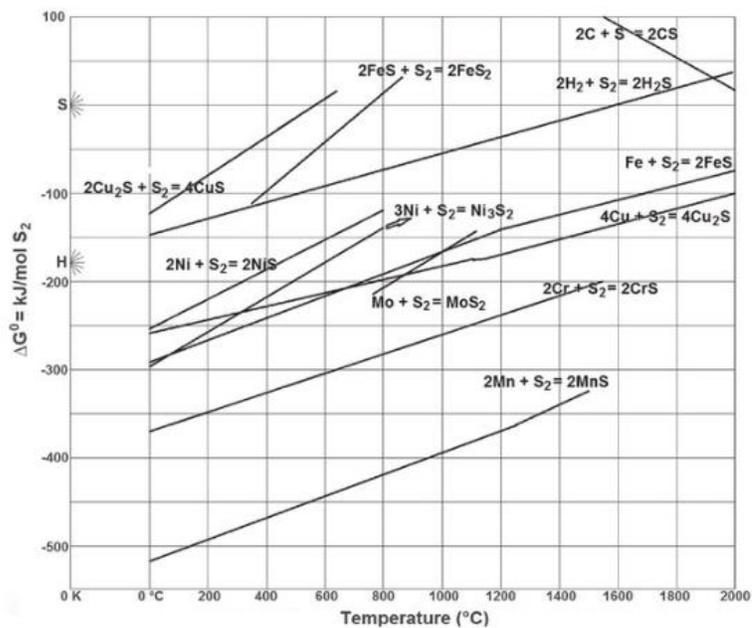


Figura 6. Diagrama de Ellingham para sulfuros metálicos. Energías libres estándar de formación en función de la temperatura.

Fuente: K. Pagnan [19].

1.3 Difusión en estado sólido

La corrosión a temperaturas elevadas se presenta como consecuencia de la formación de capas de óxido con baja estabilidad termodinámica; estas capas se forman mediante un mecanismo difusional activado térmicamente denominado oxidación térmica.

La oxidación térmica a su vez, es regida por el mecanismo de transporte de masa a nivel atómico denominado difusión en estado sólido; ésta es impulsada por el potencial químico, la temperatura y los gradientes de concentración, y genera cambios en la composición, precipitación de segundas fases, cambios en la morfología y en las propiedades de los sólidos difundidos [3,17]. La difusión se puede dar tanto entre dos sólidos sometidos a altas temperaturas (que sean además inferiores a su punto de fusión), como entre un sólido y un gas bajo las condiciones mencionadas.

Los átomos constitutivos de la materia están en constante movimiento y específicamente en los gases, tienen la capacidad de cambiar rápidamente de posición, pero para el caso particular de los sólidos, estos movimientos están un poco más restringidos por la fuerza de los enlaces en estado de equilibrio [20].

Para que este movimiento atómico tenga lugar se deben cumplir dos condiciones, 1) Debe existir un lugar vecino o vacancia y 2) El átomo debe tener la suficiente energía para romper los enlaces que tiene con otros átomos vecinos y distorsionar la red durante el desplazamiento a su nuevo lugar [13].

Cada átomo tiene una energía de vibración alrededor de su posición reticular que es variable libremente en el tiempo; además es variable en frecuencia y magnitud en todos los átomos, pero para una temperatura determinada existe una distribución de energías vibracionales de los átomos y moléculas constituyentes en torno a una energía media tal que a temperatura ambiente la frecuencia vibracional típica es del orden de 10^3 vibraciones por segundo y la amplitud es de unos pocos miles de nanómetros [11][13].

Los mecanismos de difusión se pueden clasificar en dos principales: sustitucional e intersticial.

1.3.1 Mecanismo de difusión por vacancias o sustitucional

Este tipo de difusión implica el cambio de la posición reticular normal de un átomo a un lugar vecino vacío o vacancia cuando se alcanza el umbral de energía necesario o energía de activación suficiente, proporcionada por la vibración térmica de los átomos [20]; dado que la presencia de estas vacancias o defectos de red hacen posible este mecanismo, la cantidad de este tipo de defectos condiciona las posibilidades de la difusión. La determinación cuantitativa de estos defectos se logra aplicando la Ecuación 7 según el tipo de defecto, estos pueden ser vacantes por defecto Schottky formadas en el interior por migraciones sucesivas de un átomo interior a la superficie o tipo Frenkel formada cuando un átomo del interior pasa a ocupar una posición intersticial dando lugar a una vacante pero en términos generales, el número de vacancias aumenta exponencialmente con el aumento de la temperatura [13].

$$N_{vs} = N \cdot \exp\left(\frac{-Q_{vs}}{k_B \cdot T}\right)$$

$$N_{vf} = \sqrt{N \cdot N'} \cdot \exp\left(\frac{-Q_{vf}}{2 \cdot k_B \cdot T}\right)$$

Ecuación 7. Número de vacantes formadas según defecto Schottky o Frenkel [21].

Donde,

N_{vs} = número de vacantes Schottky por cm^3

N = número total de puntos de la red por cm^3

Q_{vs} = energía necesaria para trasladar un átomo del interior de la red a la superficie, (J/átomo)

k_B = $1.38 \cdot 10^{-23}$, (J/átomo.Kelvin)

N_{vf} = número de vacantes Frenkel por cm^3

N' = número de posiciones intersticiales posibles por cm^3

Q_{vf} = energía necesaria para trasladar un átomo de un punto de red a una posición intersticial, (J/átomo)

1.3.2 Mecanismo de difusión intersticial

Se da como resultado del desplazamiento de un átomo desde una posición intersticial a otra posición intersticial vecina vacía sin modificar permanentemente la posición reticular de ningún otro átomo de la red cristalina [20], principalmente en átomos pequeños como el de H, C, N y O, los cuales tienen un tamaño ideal para ocupar estas posiciones. Este tipo de difusión se presenta más fácilmente que la difusión sustitucional dado que los átomos intersticiales son más pequeños y tienen mayor movilidad, además existen mayor número de posiciones intersticiales vacías que vacantes [13].

1.3.3 Ecuaciones fundamentales de difusión

Cuando se tiene un par de difusión unidireccional simplificado, y se eleva la temperatura para poder observar el fenómeno difusional logrando que este ocurra a una velocidad notable, es posible determinar el perfil de composición después de un tiempo finito; después de un tiempo infinito la composición se volverá constante y de un valor promedio. El problema radica en determinar la velocidad a la cual se mueven los átomos desde la zona de mayor a la de menor concentración, en 1855 este problema fue analizado por Adolf Fick quien finalmente encontró que el flujo de átomos en estado estacionario era proporcional al gradiente de concentración volumétrico, estableciendo así la primera ley de Fick [20]:

$$J = -D \frac{dC}{dX}$$

Ecuación 8. Primera ley de Fick

Donde J se define como el flujo de átomos [g/cm²-seg] o [átomos/cm²-seg]

D es la constante de proporcionalidad o coeficiente de difusión [cm²/seg]

C es la concentración volumétrica de cada componente [g/cm³] o [átomos/cm³];

El signo negativo es necesario ya que los átomos fluyen hacia las concentraciones más bajas, es decir, el gradiente de concentración que los hace emigrar es negativo, por lo tanto, el signo menos se usa para compensar este gradiente negativo [20].

En la deducción de la primera ley de Fick se definió estado estacionario como la condición en la cual no se producen cambios de concentración para un determinado intervalo de tiempo [3]; pero para los casos en los cuales existe alguna variación de la concentración en el tiempo como el flujo de átomos, el coeficiente de proporcionalidad no se puede medir directamente, y además sólo es posible determinar el flujo a partir de la composición como una función de X y del tiempo, para lograrlo se establece un balance de masa en un intervalo de tiempo definido sobre un elemento de volumen diferencial perpendicular a la dirección del flujo [22]; con lo cual se llega a la ecuación de continuidad o segunda ley de Fick (Ecuación 9) cuando el coeficiente de difusión es independiente de la composición, condición que se debe verificar en cada situación particular [11,17] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Ecuación 9. Segunda ley de Fick

La primera y la segunda ley de Fick permiten modelar la difusión en estado sólido cuyos mecanismos controlan la cinética de la oxidación y la sulfidación [3] que son objeto de estudio en el presente trabajo.

La solución de la Ecuación 9 diferencial parcial lineal se puede obtener utilizando la transformada de Laplace y aplicando condiciones de frontera y suposiciones muy realistas físicamente correspondientes a un arreglo donde una región finita es ocupada inicialmente por el elemento difusor y la otra no, condiciones que describen físicamente la difusión de gases entrando o saliendo de un sólido. [3,18]

Suposiciones iniciales:

- En todos los tiempos $t > 0$, la concentración en la interfaz $x=0$, se mantienen en $C_i = C_0/2$. Para que se cumpla esta condición debe haber simetría en el decaimiento y la acumulación, lo que implica que la velocidad de difusión no depende de la concentración.
- La longitud de la barra de material es lo suficientemente larga para ser considerada infinita comparado con la profundidad de avance del elemento que difunde.

Se definen las condiciones de frontera para $x > 0$ así:

$$C_i(x=0, t) = C_0/2$$

$$C_i(x=\infty, t) = 0$$

$$C_i(x, t=0) = 0 \text{ condición inicial [22]}$$

Ecuación 10. Condiciones de frontera e inicial para resolver Ecuación 9.

Se aplica la transformada de Laplace en la Ecuación 9. empleando t como variable independiente con la cual se obtiene una ecuación diferencial ordinaria que puede evaluarse fácilmente con las condiciones de frontera de la Ecuación 10, así:

$$C(x, s) = \frac{C_0}{2} \left[\frac{1}{s} e^{x\sqrt{s/D}} \right]$$

Ecuación 11. Solución de la Ecuación 9 con la transformada de Laplace

Luego, aplicando la transformada inversa se obtiene [22]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-x^2} dx \right]$$

Ecuación 12. Solución de la Ecuación 9

La función en la integral es la función error por lo tanto la solución se puede reescribir como [22]:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \text{Ferr} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

Ecuación 13. Solución de Ecuación 9 en términos de la función error.

La función error se encuentra tabulada, la solución presentada en la ecuación 6 es denominada solución de Grube. Si la concentración C_i del lado derecho del par de difusión tiene un valor finito $C_1 < C_0$ la solución de Grube es:

$$C(x, t) = C_1 + \frac{C_0 - C_1}{2} \left[1 - \operatorname{Erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right]$$

Ecuación 14. Solución de Grube para la Ecuación 9.

1.4 Termometría Raman aplicada a caracterización de óxidos sobre aceros

Existen diferentes técnicas que involucran la interacción de la luz con la materia, pero sólo la Técnica de microanálisis Raman ha demostrado ser lo suficientemente adecuada para caracterizar sólidos heterogéneos y desordenados como las capas de corrosión en el acero; en estos compuestos amorfos predominan los cristales imperfectos y los enlaces covalentes fuertes [19,20].

La señal Raman se da como resultado de la interacción de un rayo monocromático de luz coherente que interactúa con los niveles electrónicos y modos vibracionales de los enlaces atómicos. Estas interacciones con los niveles electrónicos son consideradas virtuales y su intensidad depende tanto de la longitud de onda de la fuente de excitación como de otras características Raman de segundo orden (armónicos, combinaciones). Después de la interacción del láser con la muestra, la luz es dispersada generando un campo de luz compuesto por interacciones elásticas (Rayleigh) e inelásticas, siendo estas últimas las interacciones llamadas Raman que se generan solo si la vibración cambia la polarización del enlace. Para efectos de interpretación, estas interacciones son llamadas modos vibracionales o bandas y se representan con tres parámetros característicos que describen su forma y aportan mucha información local de la muestra, estos son: el número o longitud de onda, su simetría y la intensidad.

Típicamente los materiales isotrópicos presentan bandas con distribución, descrita por una forma Gaussiana, presentándose casos especiales de asimetrías en los picos generados por anisotropías y defectos en el material que entorpecen la propagación del fonón; la intensidad varía debido a la naturaleza del enlace, la simetría del cristal y la longitud de onda de excitación [23].

En la Figura 7 se muestra un esquema del funcionamiento de la técnica Raman.

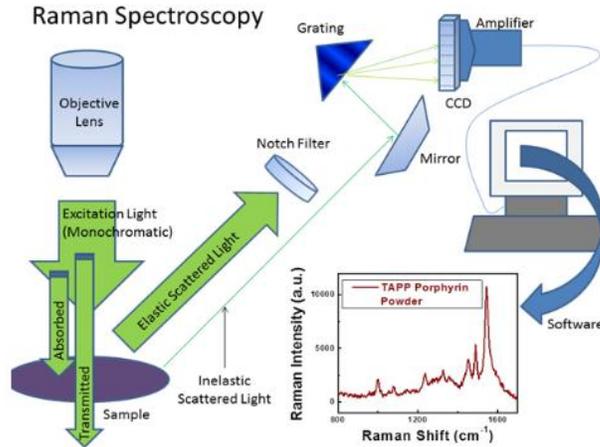


Figura 7. Esquema de funcionamiento de la técnica Espectral Raman

Fuente: Tomado de blog material-sciences [24]

Para determinar las propiedades térmicas de las capas de óxido y productos sulfurosos es pertinente emplear la técnica de análisis térmico Raman, esta robusta técnica de alta resolución permite realizar mapeos térmicos transversales y superficiales, crear gradientes de temperatura en materiales de dos dimensiones y determinar cuantitativamente propiedades como la conductividad térmica de un material o capa [25].

Su principio físico de operación se basa en dos efectos complementarios de la espectroscopia Raman; el primero es el calentamiento de la superficie ocasionado localmente en el punto donde es enfocado el haz del láser y el segundo es la dependencia de los picos Raman con la variación de la temperatura [26]. Esta variación del espectro Raman se da tanto en la ubicación de la frecuencia del pico como en su intensidad, siendo esta última la variación que presenta mayor sensibilidad con la variación de temperatura [27].

La termometría Raman es una técnica sin contacto (no destructiva) que no requiere interacción directa ni preparación alguna de la muestra y permite crear gradientes de temperatura en capas delgadas que son difíciles de generar con otras técnicas [25]. En la Figura 8 se presenta el esquema físico de la técnica micro Raman Térmico sin contacto.

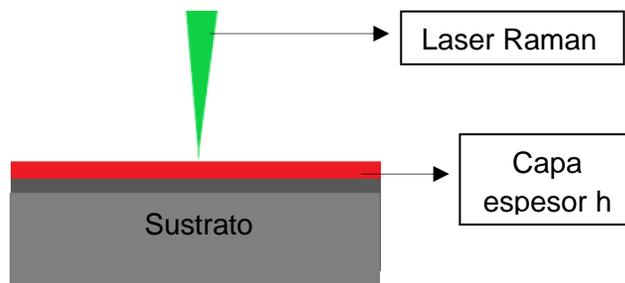


Figura 8. Esquema de espectroscopia Raman para determinación de propiedades térmicas.

1.5 Antecedentes

El mecanismo de crecimiento de capas derivadas de procesos de oxidación en aceros modificados ha sido estudiado con el fin de evaluar las características termodinámicas, cinéticas y microestructurales de las películas formadas, dado que la corrosión generada por este fenómeno afecta significativamente la vida útil de plantas y equipos de proceso en la industria química y petroquímica; adicionalmente la aparición de estas capas sobre la superficie del material genera aumento de las pérdidas de calor y disminución de la eficiencia térmica; factores que finalmente generan un impacto negativo en la productividad al no obtenerse los destilados esperados en cada proceso y además aumentan el riesgo de falla por sobrecalentamiento y deformación plástica [3].

En este mecanismo el oxígeno se difunde a través del metal e interactúa con los elementos presentes en la aleación para formar óxidos. Si además del oxígeno están presentes gases sulfurantes, la probabilidad de formarse compuestos de azufre en este tipo de Atmósferas es bastante alta. Es posible evaluar el efecto perturbador de estos compuestos sobre las capas de óxido y el mecanismo de óxido-sulfidación simultáneo que se puede llegar a presentar en el acero empleando técnicas de espectroscopia Raman.

En el trabajo realizado por **J. Gil (2003)**, se definió un posible mecanismo de oxidación carburación simultánea y el efecto causado por la concentración fija de H_2S sobre las capas formadas. Concluyendo que la oxidación-carburación y la sulfidación son fenómenos competitivos y excluyentes y que el primero es controlado difusionalmente mientras el segundo se da principalmente en la superficie [3].

En el trabajo llevado a cabo por **D. Peña et al (2012)** fue implementado un análisis previo a la simulación de Atmósferas, en el cual se evaluó la termodinámica del proceso de oxidación y sulfidación por medio de la construcción de diagramas de fase Fe-C-O₂, Cr-C-O₂ y Fe-S-O₂; estas simulaciones permitieron determinar entre otros parámetros, la presión parcial de oxígeno óptima en condiciones de equilibrio con los productos de corrosión termodinámicamente más estables para un ambiente gaseoso oxidante. Esta presión parcial de oxígeno es la necesaria para generar capas de óxido con carácter altamente protector bajo condiciones de operación simuladas a una temperatura constante [2].

Los aceros inoxidable especializados disponibles actualmente para aplicación en industria petroquímica, no cuentan con las características mecánicas, térmicas y la resistencia a la corrosión necesarias para satisfacer las altas sollicitaciones técnicas y las restricciones económicas de la industria petroquímica, pero se han logrado importantes avances en el mejoramiento del desempeño de los aceros inoxidable por medio de la aplicación de técnicas de inhibición de corrosión, y aumento de la estabilidad de los óxidos formados.

D. Schmidt et al (2013), estudiaron la aplicación de barreras térmicas para inhibir la corrosión, depositadas en la superficie del acero por medio de técnicas de deposición como la cementación compacta de Cromo, Manganeso, Aluminio y Silicio que al contacto con el oxígeno forman capas de óxido con estabilidades excepcionales [28].

Otra alternativa de inhibición consiste en la inyección de Zinc presentada por **S. Zhang et al (2017)**, técnica con la cual logra cambiar la composición y estructura de las películas de óxido formadas en el acero AISI 1020, retrasando el desarrollo de procesos corrosivos [29].

Para obtener una correcta caracterización morfológica y análisis composicional de las capas de óxido formadas en aceros se han desarrollado numerosas metodologías y técnicas, pero para el objetivo de este trabajo se ha hecho énfasis especial en las técnicas de análisis espectral y químico.

J. Kim et al (2012), desarrollo una investigación con el objetivo de analizar las capas de óxido formadas en la superficie de las interfaces disimilares de soldadura metálica (DMW) formadas por aleación base níquel/acero de baja aleación en condiciones de agua hidrogenada a diferentes temperaturas por encima de 300°C; para lograrlo, se empleó

espectroscopia Raman in situ, con una celda hidrotérmica donde toda la óptica, incluyendo el láser de excitación y el sistema de detección de luz Raman fueron situados en la posición más próxima a la muestra por medio de la óptica de inmersión. Por medio de esta técnica se pudieron identificar óxidos interfaciales compuestos por una capa interna de Cr_2O_3 y otra externa de NiCr_2O_4 en la región de la aleación y una monocapa de Fe_3O_4 en la zona térmicamente afectada por el calor [30].

E. Huttunen-Saarivirta et al (2014), Presentaron resultados de la caracterización de las películas de óxido producidas térmicamente bajo rigurosas condiciones simuladas de gas condensado en 5 aceros inoxidable ferríticos.

Se emplearon técnicas de caracterización como FT-IR, EIS (Espectroscopia de Impedancia electroquímica), OCP (Potencial de Circuito abierto) y FE-SEM.

Las películas de óxido desarrolladas a 300°C mostraron poca variación en la microestructura y propiedades entre las aleaciones, mientras que las desarrolladas a 600°C mostraron diferencias claras. Especialmente en las aleaciones con contenido de Cromo superior a 11,5%, la presencia y distribución de elementos de aleación como Titanio, Silicio, Niobio y Molibdeno fueron cruciales para las propiedades y morfología de las capas formadas [31].

R. Sánchez-Tovar et al (2015), Utilizaron un microscopio confocal y placa de calentamiento para monitorear el crecimiento de películas de óxido formadas sobre el acero inoxidable dúplex UNS 1.4462. Las características de estas películas de óxido fueron analizadas mediante medidas de ganancia de peso, espectroscopia Raman y técnicas electroquímicas como curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados mostraron un aumento en la cantidad de óxidos $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 con la temperatura. En cuanto a las propiedades electroquímicas de estas películas, la resistencia a la corrosión tiende a ser menor con la temperatura de tratamiento térmico, probablemente debido a la aparición de una película más porosa y heterogénea. Las gráficas de Mott-Schottky muestran el comportamiento semiconductor de tipo n de las películas con donantes cuyas densidades disminuyen con el aumento de la temperatura [32].

D. De la fuente, et al (2016), empleó técnicas sensibles al análisis superficial como la micro difracción de rayos x, la GIXRD y SEM/Micro-Raman, principalmente este último para identificar los componentes y caracterizar la morfología de las capas de óxido depositadas en la superficie de acero dulce expuestos a corrosión atmosférica en ambientes marinos con diferentes salinidades. La integración de estas dos técnicas permitió obtener una correlación precisa entre las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución de las morfologías obtenidas de la fase de óxido y sus espectros Raman por superposición [33].

W. Zhao et al (2016), Desarrollaron una técnica de termometría Raman in-situ de dos pasos para medir, tanto la conductancia térmica interfacial como la conductividad térmica de una monocapa de grafeno; la primera por medio de calentamiento Joule entre el grafeno y el sustrato de SiO₂ que lo soporta y la segunda, por medio de calentamiento láser de la monocapa de grafeno con el mismo láser de excitación del Espectroscopio Raman. Los valores obtenidos de conductancia térmica resultaron ser inferiores a los valores reportados en la literatura para estructuras de grafeno intercaladas, pero concuerda bien con otras estructuras de grafeno en condiciones no intercaladas; los valores obtenidos para conductividad térmica son consistentes con los valores reportados obtenidos por otros investigadores, por lo cual, como resultado de la medición exitosa de estas propiedades térmicas se demostró que esta técnica puede ser aplicada en casi cualquier material, incluso a los de capa atómica como el grafeno, que representan un desafío por las dimensiones extremas de la muestra y las limitaciones de las técnicas de termometría disponibles [34].

Z. Zhu et al (2016), investigaron el comportamiento de la oxidación en un acero ferrítico martensítico modificado P92 expuesto a agua supercrítica desaireada en un rango de temperatura entre 560 y 650°C y 25 MPa. Se formó un óxido de doble capa en todas las muestras, consistente en una capa de magnetita externa rica en Fe y una capa de óxido interna rica en Cr. La temperatura tuvo una fuerte influencia sobre la velocidad de oxidación y la morfología de las películas de óxido. La cinética de oxidación mostró un comportamiento casi parabólico. La energía de activación calculada indicó que la velocidad de oxidación fue controlada por la etapa de difusión hacia fuera de los iones Fe²⁺ y Fe³⁺ a través de la red cristalina [35].

S.Ramya et al (2017), realizaron un estudio para la identificación de las capas de óxido iniciales y de corrosión del acero 9Cr-1Mo modificado por medio de la aplicación de la técnica de fotoelectrones Raman y rayos-X in -situ. Con los datos Raman obtenidos se determinaron los elementos Fe y Cr como componentes principales de las capas de óxido iniciales y Mo en forma menos significativa. Los cambios en la composición química de las películas nativas sobre las superficies con corrosión localizada durante el experimento de polarización potencioestática se caracterizaron por medio de análisis Raman in situ.

Los resultados del análisis de Raman se corroboraron con los análisis XPS en muestras de acero 9Cr-1Mo modificado con picaduras de corrosión. Se observó que los óxidos de Cr y Mo contribuyeron para la estabilidad de la capa superficial formando Cr_2O_3 y MoO_3 . [36].

2 Formación de capas de óxido/sulfidación sobre aceros T91, T92, AISI-316L y AISI-1020 en ambientes simulados

2.1 Introducción

En este capítulo se muestra el desarrollo metodológico, presentación y análisis de resultados correspondientes a la conformación de capas por óxido/sulfidación en 4 tipos de aceros, T91, T92, AISI-316L y AISI-1020. Los análisis están basados en la evaluación de resultados obtenidos de las siguientes técnicas: microscopio electrónico de barrido con detector de electrones secundarios, retrodispersados y rayos X, espectroscopia micro Raman en modo composicional, microscopía de fuerza atómica en el modo topográfico y cambios de masa respecto a los tiempos de exposición a las diferentes atmósferas.

Para el desarrollo de las capas de óxido y productos sulfurosos formados sobre la superficie de los aceros ferríticos y austeníticos se llevó a cabo la identificación de condiciones de operación específicas de presión, temperatura y mezcla de gases presentes en la unidad de craqueo catalítico. Posteriormente dichas condiciones fueron aplicadas en la simulación de Atmósferas en el laboratorio.

Luego de haber obtenido experimentalmente estas capas, se realizó la caracterización morfológica y composicional de éstas, los resultados obtenidos fueron correlacionados con la caracterización Mecánica y térmica realizada en el siguiente capítulo para así poder analizar la estabilidad termodinámica de cada una de las capas y a continuación, establecer una posible relación entre su estabilidad y las propiedades térmicas propias de cada capa y subsecuentemente a cada acero.

La determinación de las características propias de cada capa, específicamente de las propiedades térmicas y su correlación con la morfología, composición y estabilidad son

determinantes, dada su influencia directa en la productividad de los procesos petroquímicos.

2.2 Materiales y métodos

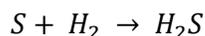
2.2.1 Identificación de condiciones

Con el objetivo de obtener muestras blanco de comparación según el tipo de atmósfera oxidante e identificar los efectos puntuales de la sulfidación, fueron realizados experimentos con Atmósferas para oxidación isotérmica y para oxidación/sulfidación isotérmica.

2.2.1.1 Atmósfera de oxidación/sulfidación

La Atmósfera de trabajo seleccionada en esta investigación corresponde a una Atmósfera típica presente en procesos petroquímicos tales como el craqueo catalítico de crudos pesados, estos crudos se caracterizan por contener hetero elementos contaminantes en su composición como el azufre, que al entrar en contacto con el hidrogeno del ambiente suele formar ácido sulfhídrico (H_2S).

La reacción que describe formación del H_2S se muestra en la Ecuación 15.



Ecuación 15. Reacción de formación de H_2S

Por lo anterior, la mezcla de gases propuesta en esta investigación está compuesta como se describe a continuación: H_2S (0.33%) + O_2 (3.3%) + N_2 (96.4%) = Atmósfera de trabajo (100%)

La unidad de craqueo catalítico opera bajo condiciones de presión atmosférica y temperaturas comprendidas entre 375 y 385°C; adicionalmente los procesos de corrosión sulfídica resultantes de la interacción entre los aceros y los sulfuros metálicos formados, se presentan cuando el material alcanza una temperatura de 220°C [37]; por lo anterior, se definieron las siguientes condiciones de simulación de atmósferas en un horno horizontal,

en el cual se llevó a cabo el montaje para la formación y crecimiento de óxidos y productos sulfurosos para cada aleación: 4 temperaturas entre 100 y 400°C, 3 tiempos de exposición entre 12 y 36 horas. En la Tabla 4 se muestran las variables y condiciones de operación empleadas en esta investigación para cada uno de los aceros de trabajo.

Temperatura (°C)	100	200	300	400
Presión (atm)	1	1	1	1
Tiempo (hrs)	12	12	12	12
	24	24	24	24
	36	36	36	36

Tabla 4. Condiciones de simulación de Atmósfera Óxido/sulfidante

Fuente: Elaboración del autor.

Las principales reacciones de oxidación y sulfidación presentes en este tipo de Atmósfera son las reacciones mostradas en la Ecuación 1 y Ecuación 4, las cuales representan las ecuaciones fundamentales para la formación de óxidos y sulfuros metálicos en estos ambientes.

2.2.1.2 Atmósfera de oxidación

Para el montaje de oxidación isotérmica se trabajó con los 4 materiales de estudio propuestos en la investigación, sometidos a las mismas temperaturas seleccionadas para el proceso de óxido/sulfidación isotérmica (100, 200, 300 y 400°C) por 36 horas en atmósfera normal de aire.

2.2.2 Preparación de muestras

Los materiales usados en este trabajo corresponden a los aceros inoxidables ferríticos Fe-9Cr-1Mo T91 y Fe-9Cr-0.5Mo modificado T92 con adición de Tungsteno, Vanadio y Niobio,

estos materiales fueron suministrados por almacenes de materiales de la industria petroquímica; y como blanco de estudio se emplearan los siguientes aceros: el acero inoxidable austenítico AISI 316L y el acero al carbono ferrítico-perlítico AISI 1020; los cuales fueron cortados y pulidos de acuerdo con la norma ASTM E3-11 [38]. Se obtuvieron muestras de trabajo a partir de corte con cortadora de precisión *Isomet 1000* de la marca *Buehler*; posteriormente fueron pulidas con papel abrasivo de SiC # 240, 320, 400, 600, 1000 y 2000, limpiadas ultrasónicamente con acetona por 10 minutos y luego secadas a temperatura ambiente.

Para la observación metalográfica con microscopio óptico, las muestras de acero fueron pulidas con papel abrasivo de SiC y adicionalmente con paño y suspensión de alúmina de 12,5 - 0.5 y 0.05 μm hasta obtener acabado espejo. Luego se realizó un proceso de decapado de óxidos inestables con solución y tiempo de ataque indicado para cada tipo de acero por la norma ASTM E407 así: los aceros inoxidables ferríticos T91, T92 y el acero austenítico AISI 316L fueron atacados con Gliceregia (3 partes HCl, 2 partes de glicerol y 1 parte de HNO_3) y el acero ferrítico-perlítico AISI 1020, con Nital (2% HNO_3 + 98% alcohol) [39].

Cortes transversales con microcortadora a 250 rpm y con solución refrigerante *Cool 2 de Buehler*, fueron realizados para la determinación del espesor y análisis de la evolución de la composición elemental específica de las capas desde la superficie hasta el sustrato mediante SEM y análisis EDS.

2.2.3 Oxidación/Sulfidación isotérmica en horno horizontal

Para realizar los experimentos de óxido/sulfidación isotérmica se empleó un montaje con dos hornos horizontales de tubo cerámico de mullita, conectados en línea, cada uno con control de temperatura, control de flujo y presión en sus respectivas entradas y salidas de mezcla de gases oxidantes y en línea (al final), una trampa de gases con un depósito de NaOH (Figura 9).

Se empleó una mezcla de gases compuesta por $\text{H}_2\text{S}(0,3\%)$ - $\text{N}_2(96,4\%)$ - $\text{O}_2(3,3\%)$, a presión atmosférica y un flujo constante de entrada de $7\text{cm}^3/\text{min}$. Los tiempos y temperaturas de exposición empleados para cada tipo de acero de estudio se muestran en la Tabla 4.

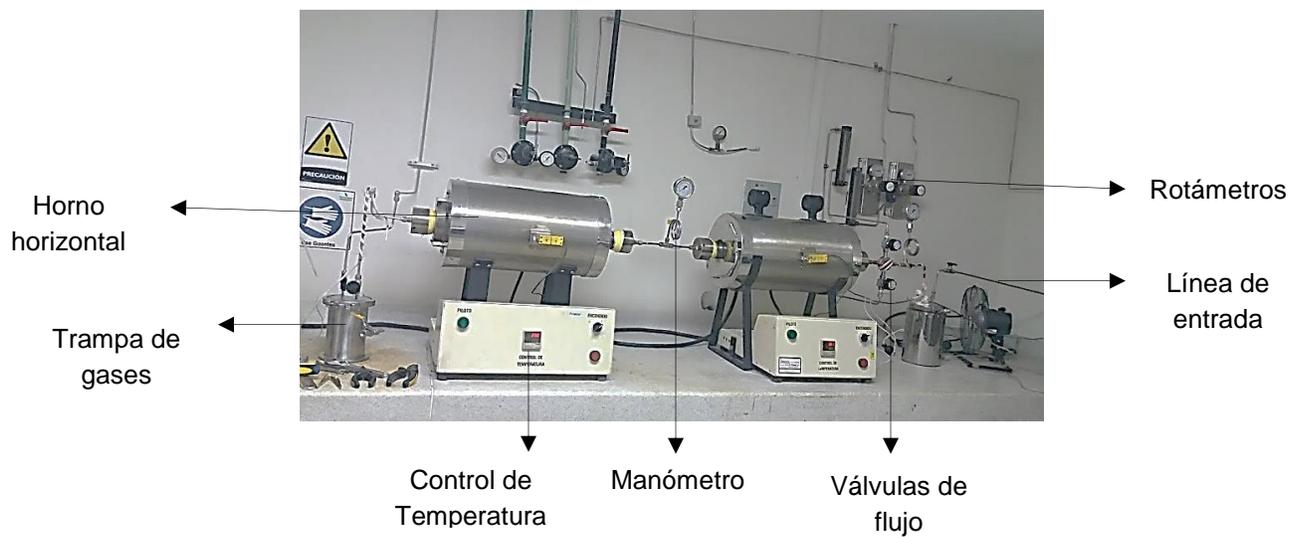


Figura 9. Montaje experimental de óxido/Sulfidación.

2.2.4 Oxidación isotérmica en horno convencional

Se realizó un montaje de oxidación en un horno convencional de resistencias como el que se muestra en la Figura 10. Las condiciones de Para la simulación termodinámica y otros cálculos llevados a cabo en esta investigación, se asumió la composición química estándar del aire [40], mostrada en la Tabla 5.



Figura 10. Montaje de oxidación en Atmósfera normal de aire

Elemento	% en Vol
N ₂	78
O ₂	21
Ar	0.9
CO ₂	0.03
otros	0.17

Tabla 5. Composición estándar del aire [40].

En la Tabla 6. se muestran las variables y condiciones de operación empleadas en esta parte de la experimentación para cada uno de los aceros de estudio.

Temperatura (°C)	100	200	300	400
Presión (atm)	1	1	1	1
Tiempo (horas)	36	36	36	36

Tabla 6. Condiciones de simulación de Atmósfera oxidante.

Fuente: Elaboración del autor.

2.2.5 Caracterización morfológica, topográfica y composicional

2.2.5.1 Metalografía

Se realizó observación en microscopio óptico Carl Zeiss AXIO Vert.A1 con cámara AxioCam ICc 5 de 14 Mp para la identificación de fases de las aleaciones.

2.2.5.2 Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS)

La identificación morfológica superficial y en sección transversal de las muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido SEM (*EVO MA10, Carl Zeiss*) con un voltaje de aceleración de 15 kV.

Paralelamente se realizó un análisis composicional EDS con un detector de rayos X, *X-Act (Oxford Instruments)* y con la ayuda del software de análisis INCA.

2.2.5.3 Cinética de la Óxido/Sulfidación

Se construyeron curvas de ganancia de masa para cada aleación, estas curvas fueron obtenidas al dividir la diferencia de peso de las muestras tomadas en balanza analítica antes y después de salir de cada proceso de óxido/sulfidación y dividiendo, entre su área transversal.

2.2.5.4 Microscopio de fuerza atómica (AFM)

Se empleó un microscopio de fuerza atómica (*NX10, Park Systems*) en el modo de contacto para determinar la topografía y la rugosidad media de las capas.

2.2.5.5 Espectroscopia micro-Raman Confocal

Para la obtención de información microestructural de los productos formados en las capas a partir de los procesos de oxidación/sulfidación y oxidación, se empleó un espectrómetro μ Raman confocal (*LabRam HR, HORIBA*) con un láser de 532 nm de estado sólido y una rejilla de 600 gr/mm. La potencia de trabajo fue de 30 mW; este parámetro fue ajustado a los ensayos debido a que algunos óxidos e hidróxidos de hierro tienen baja capacidad de dispersar la luz [41]; el haz del láser fue focalizado en la muestra con un objetivo de 50x Olympus LMPLFLN. Los espectros se tomaron en un rango espectral de 0 a 2000 cm^{-1} con

un tiempo de adquisición de 7 segundos por espectro y con una resolución espectral de 1 cm^{-1} . Tanto la adquisición como el procesamiento de los espectros, se realizó empleando el software *LabSpec 6*. Adicionalmente para evaluar la distribución de los compuestos formados en cada capa, se obtuvieron mapas Raman a partir de una malla de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, con puntos espaciados cada $2 \mu\text{m}$ para un total de 36 puntos de adquisición por malla. Los mapas obtenidos fueron analizados por posición del pico para obtener una descripción espacial de los elementos encontrados sobre la superficie de las capas.

2.3 Resultados

Los resultados y discusión obtenidos se presentan en el siguiente aparte.

2.3.1 Caracterización metalográfica, morfológica, topográfica y composicional

2.3.1.1 Descripción Metalográfica

En la Figura 11. a) y b) se muestra la estructura metalográfica de los aceros Fe-9Cr-1Mo T91 y el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 los cuales tienen estructura martensítica revenida de grano fino, con la presencia de finas partículas de carburos tipo M_{23}C_6 y carbonitruros de Niobio y Vanadio en la matriz del T92.

La estructura metalográfica del acero AISI 316L (Figura 11, c)) corresponde a una estructura austenítica con límites de grano en forma de líneas con escalones y zanjas; y la del acero AISI 1020 a una estructura ferrítico perlítica de grano pequeño.

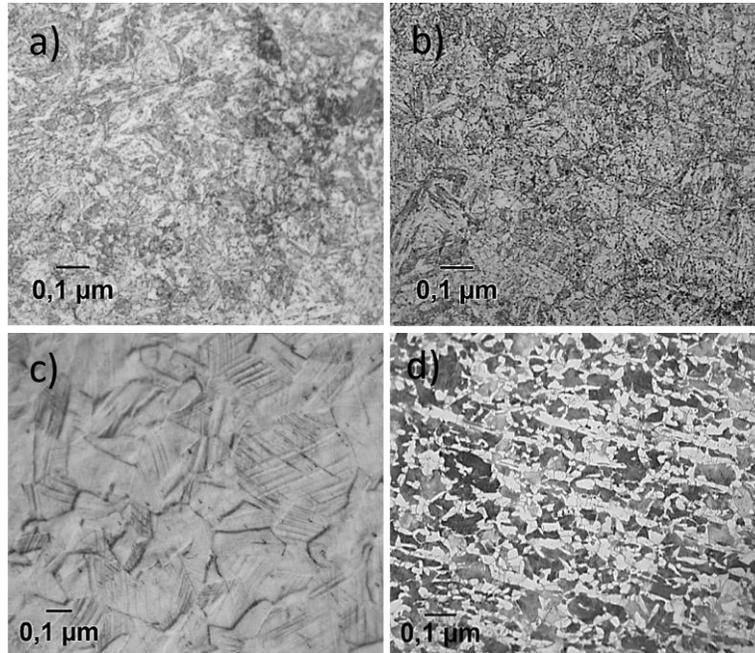


Figura 11. Estructura metalográfica de los aceros inoxidables ferríticos modificados a) Fe-9Cr-1Mo T91, b) Fe-9Cr-0.5-Mo T92, c) AISI 316L Y d) AISI 1020

2.3.1.2 Análisis de la superficie de los óxidos formados mediante microscopía electrónica de barrido SEM

En este capítulo se realizará una descripción de la morfología y análisis composicional de la superficie de las capas obtenidas por óxido/sulfidación y oxidación.

Los cupones de todos los aceros expuestos a 100°C-12 y 24 hrs, y 200°C-12 hrs muestran en su superficie la formación de una capa continua de óxido inicial que empieza a cubrir las líneas de pulido de las muestras, sin rasgos morfológicos definidos. Excepto para la aleación AISI 1020, expuesta por 24 hrs a 100°C muestra la aparición de pequeños nódulos. Las áreas más claras de las imágenes presentadas a continuación corresponden a zonas ricas en oxígeno y azufre, dado que éstos presentan el menor peso atómico de todos los posibles elementos presentes tanto en la aleación como en los elementos depositados sobre la capa.

2.3.1.2.1 SEM Superficial 9Cr-1Mo T91, Oxidación/Sulfidación

A partir de 200°C-24 hrs empiezan a aparecer nódulos de azufre y oxígeno cuya composición fue verificada por medio del análisis químico con EDS, el crecimiento de estos nódulos se distribuye uniformemente por toda la superficie cuando la exposición aumenta a 36 hrs. Cuando se alcanza el tiempo máximo de exposición de 36 horas (Figura 12b)) la capa muestra un crecimiento selectivo de los nódulos a lo largo de los límites de grano de manera similar al resultado obtenido por K. Nutzmann et al [42] en su trabajo de estudio de la influencia del cromo en las primeras etapas de la corrosión sobre aceros ferríticos en Atmósferas con contenido de SO₂.

La Figura 15. Muestra la composición química elemental de los nódulos compuestos de Oxígeno, Azufre, Níquel y sólo algunos con Manganeso (los azules en la imagen superpuesta de SEM de electrones retrodispersados).

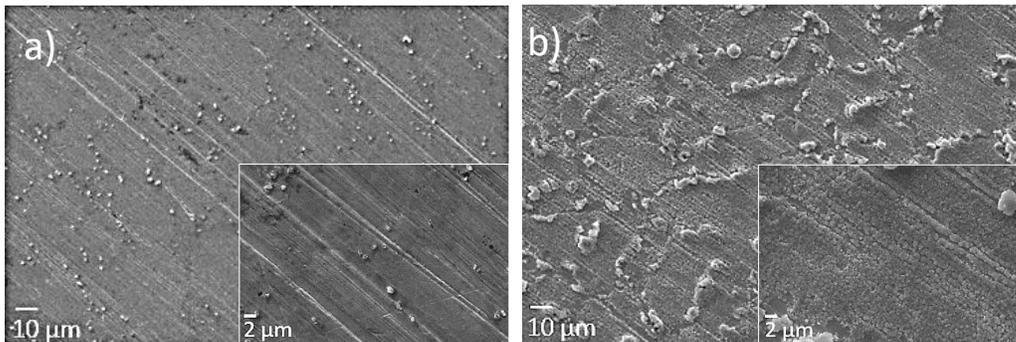


Figura 12. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-1Mo T91a 200°C y a) 24 hrs y b) 36 hrs.

A 300°C y 12 hrs de exposición es posible observar la formación de una capa continua y agrietada de óxido y productos sulfurosos, con la aparición de regiones conformadas por estructuras aciculares que posiblemente podrían corresponder al Oxihidróxido de hierro III (Goetita) [43]. Esto podrá ser corroborado más adelante en la caracterización con la técnica Raman. Cuando se aumenta la exposición a 24 horas manteniendo 300°C, la capa se hace más gruesa y topográficamente con mayores diferencias de altura. Finalmente, a 300°C-36 hrs de exposición la capa muestra un aspecto más homogéneo con grietas y con la aparición de grandes hojuelas de hasta 50μm las cuales son evidencia de procesos de

desprendimiento de la capa. Este desprendimiento es generado posiblemente por las diferentes velocidades de crecimiento de cada uno de los óxidos y sulfuros que componen la capa, y que finalmente se solapan y agrietan como resultado de las tensiones superficiales.

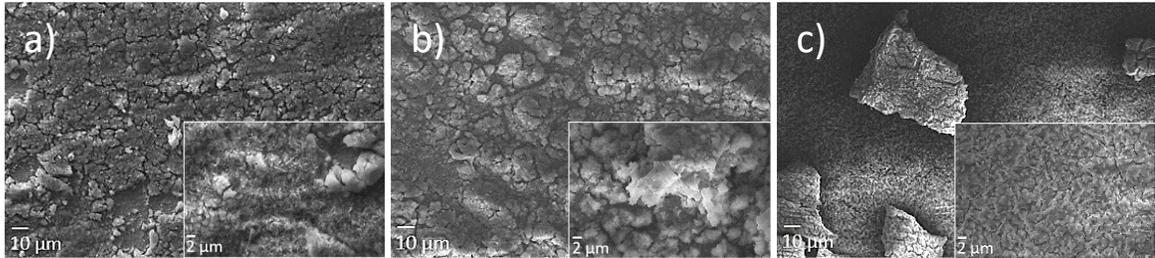


Figura 13. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-1Mo T91a 300°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs

Para 400°C-12 y 24 horas la capa presenta una morfología muy heterogénea con variaciones leves de altura en su topografía, presenta agrietamiento significativo en su estructura. A 36 horas de exposición la capa presenta áreas grandes desprendidas en forma de hojuelas de gran tamaño, estas hojuelas tienen en su superficie una morfología más continua caracterizada por estar severamente agrietada.

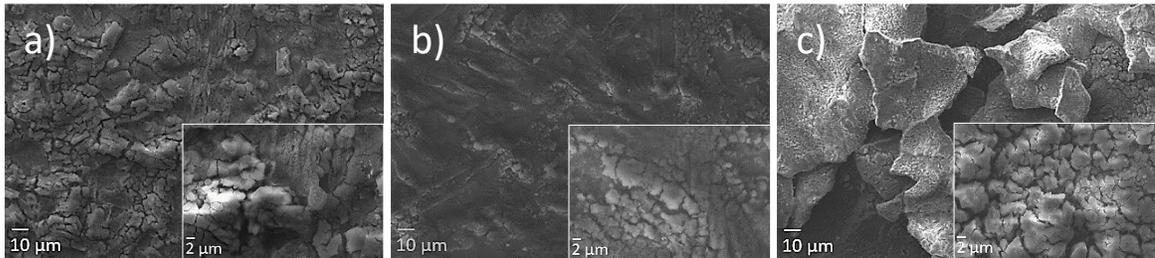
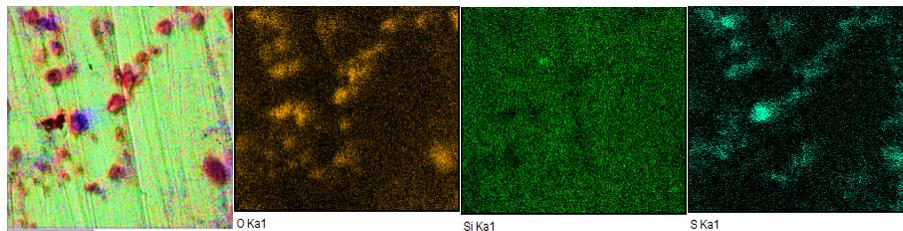


Figura 14. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-1Mo T91a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs



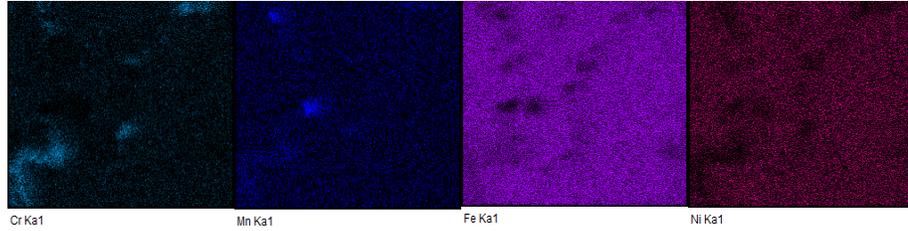
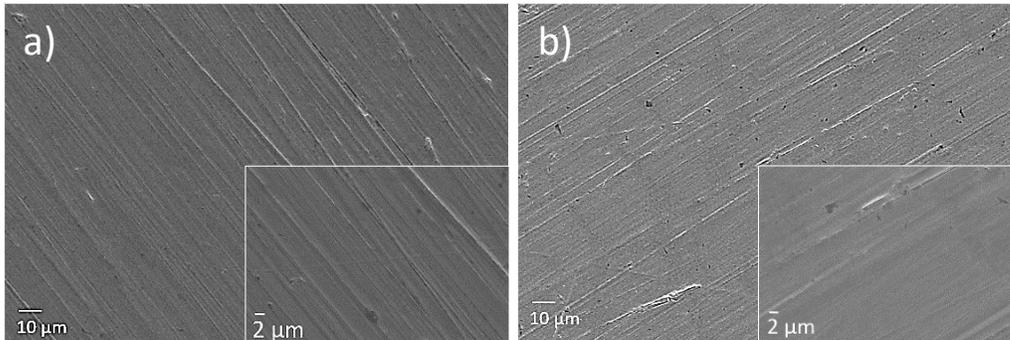


Figura 15. Mapa de análisis químico elemental EDS muestra Fe-9Cr-1Mo T91 200°C-24 hrs.

2.3.1.2.2 SEM Superficial 9Cr-1Mo T91, Oxidación

A 100°C y 200°C se forma una delgada capa de oxidación con cobertura total de la superficie sin rasgos morfológicos definidos; a 300°C la capa muestra un crecimiento ligeramente ondulado con patrones de crecimiento correspondientes a los límites de grano, con forma de escamas sin variaciones importantes en su topografía superficial; finalmente a 400°C la capa muestra crecimiento homogéneo sobre la superficie, con áreas específicas en las que se presentan crecimientos similares a las morfologías grumosas halladas por Al-Saadi T et Al. [44] las cuales probablemente corresponden a óxidos de Cromo, con inclusiones de estructuras aciculares correspondientes posiblemente a óxidos de hierro (más brillantes en la Figura 16 d)). La capa formada sobre este material a 400°C-36 hrs no cubre la totalidad de la superficie del material.



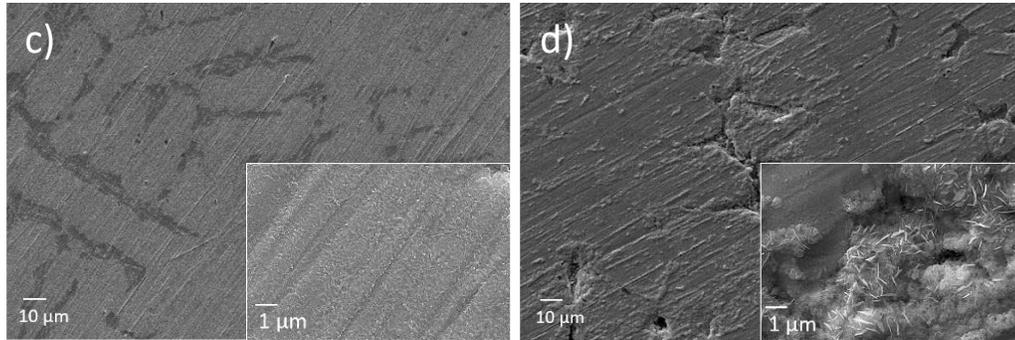


Figura 16. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Oxidación formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 a) 100°C-36 hrs, b) 200°C-36 hrs, c) 300°C-36 hrs y d) 400°C-36 hrs

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.2.3 SEM Superficial 9Cr-0.5Mo T92, Oxidación/sulfidación

A 200°C-24 horas se identifica una delgada capa continua de productos de oxidación/sulfidación; empiezan a parecer unos pocos nódulos esparcidos sobre la superficie, cuyo tamaño y distribución aumenta desde 5μm hasta 30μm a medida que aumenta el tiempo de exposición.

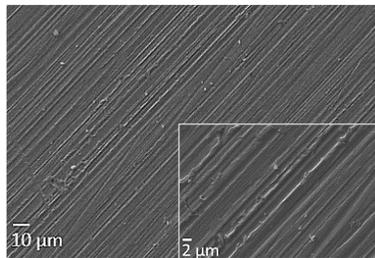


Figura 17. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-0.5Mo T92 a 200°C-36 hrs.

En la Figura 20. Se muestra el análisis composicional EDS de uno de los nódulos de 31.07μm encontrado en este acero a 200°C-24 hrs, este nódulo está compuesto principalmente de Oxido, azufre, Manganeso y Molibdeno, en el área más clara de la imagen SEM de electrones retrodispersados fue posible identificar además hierro y Cromo.

A 300°C-12 horas de exposición la extensión de capa muestra un crecimiento considerable sobre la superficie; a 24 horas ésta ha cubierto casi en su totalidad la superficie del material, mostrando una morfología continua y homogénea con numerosas grietas. Finalmente, para 36 horas de exposición la capa muestra un crecimiento ordenado que cubre completamente la superficie del material con una morfología homogénea, compacta y un agrietamiento muy inferior al presentado por la capa formada con 24 horas, es decir, para este material, al aumentar el tiempo de exposición los procesos de crecimiento y nucleación de los óxidos y sulfuros metálicos de la capa son más exitosos y pueden ofrecer mayor cobertura que en el acero T91.

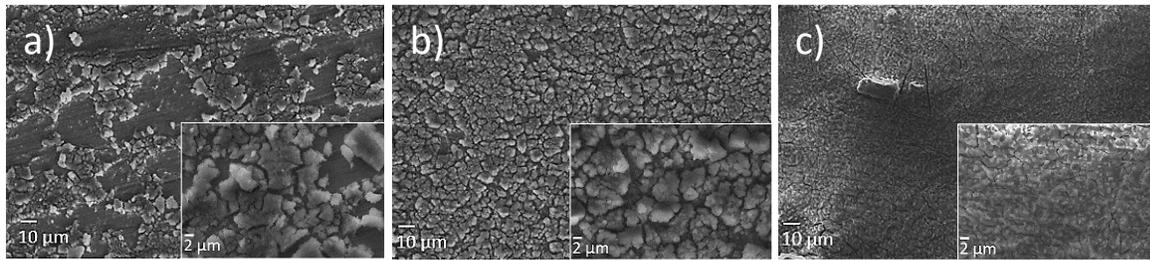


Figura 18. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-0.5Mo T92 a 300°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

A 400°C y 12 horas la capa presenta una cobertura casi completa de la superficie del material con aspecto friable, la capa obtenida con 24 horas de exposición se muestra más compacta y homogénea con menor agrietamiento y finalmente la capa obtenida con 36 horas presenta una morfología homogénea, compacta y uniforme con muy bajo agrietamiento. Nuevamente para 400°C y al aumentar el tiempo de exposición el crecimiento y nucleación de la capa se da de forma ordenada y compacta ofreciendo mayor cobertura al material metálico.

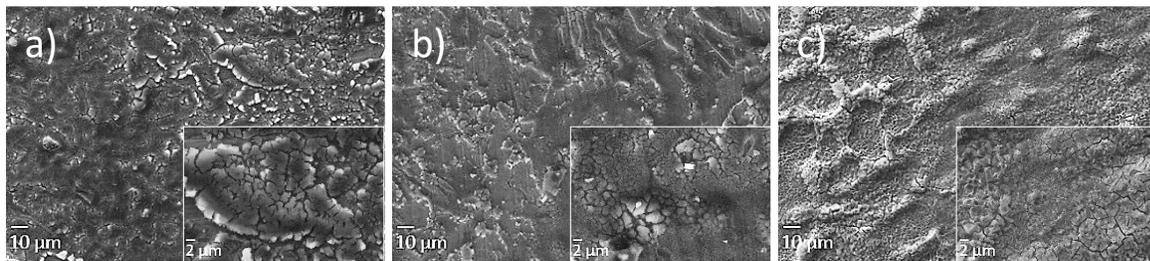


Figura 19. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero 9Cr-0.5Mo T92 a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

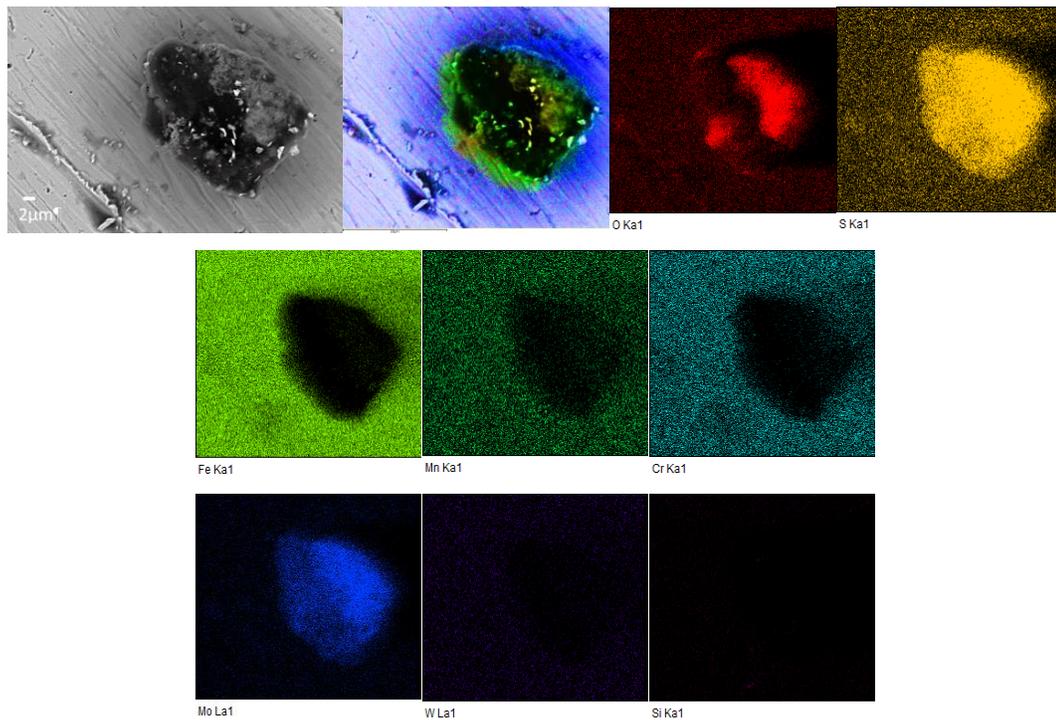
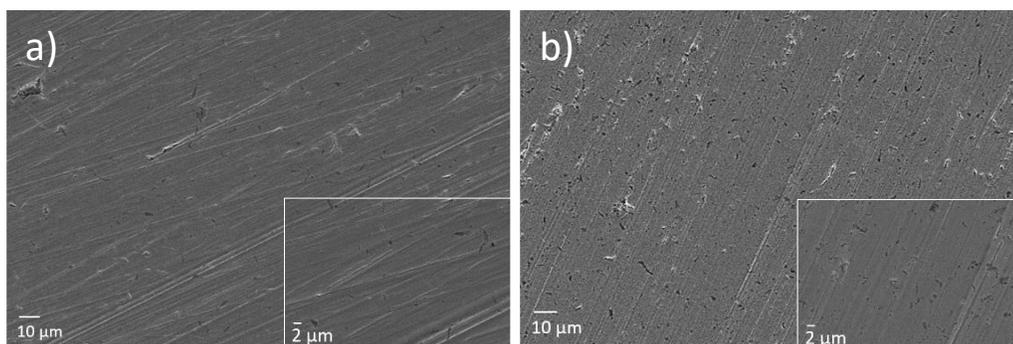


Figura 20. Mapa de análisis químico elemental EDS de nódulo en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 a 200°C-24 hrs.

2.3.1.2.4 SEM Superficial 9Cr-0.5Mo T92, Oxidación

A 100°C y 200°C Se puede observar la formación de una delgada capa continua de óxidos de cromo alojada en las líneas de pulido sin presentar una morfología definida, a 300°C la capa muestra un crecimiento ordenado con buena cobertura del sustrato con forma de pequeñas escamas superpuestas, al aumentar a 400°C.



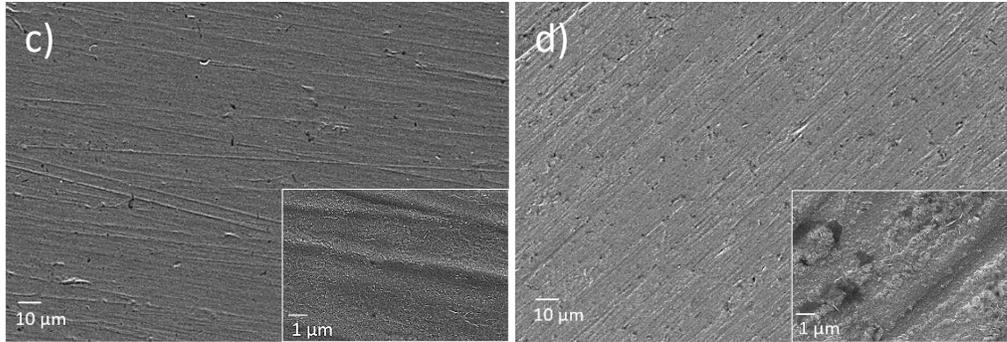


Figura 21. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Oxidación formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T92 a) 100°C-36 hrs, b) 200°C-36 hrs, c) 300°C-36 hrs y d) 400°C-36 hrs

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.2.5 SEM Superficial AISI 316L, Oxidación/Sulfidación

La capa inicial formada sobre este material en atmósfera de oxidación/sulfuración se caracteriza por ser una delgada capa continua de óxidos alojada en las líneas de pulido, la morfología de la capa no es muy bien definida.

A partir de 200°C-36 horas empiezan a aparecer muy pocos nódulos de azufre y oxígeno (Figura 22); cuyo tamaño y distribución aumenta desde 5μm hasta 30μm a medida que aumenta el tiempo de exposición.

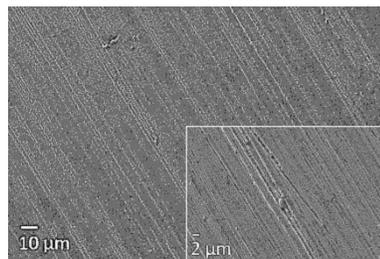


Figura 22. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 316L a 200°C-36 hrs.

A 300°C-12 horas de exposición la extensión de capa muestra un crecimiento considerable sobre la superficie, presentando una cobertura intermedia que se extiende casi completamente por el sustrato. Cuando la exposición aumenta a 24 horas la capa crece

uniformemente sin lograr cubrir totalmente el material AISI 316L, finalmente con 36 horas de exposición la capa comienza a agrietarse y a presentar levantamiento de pequeñas zonas en forma de hojuelas que le dan un aspecto descamado, La evolución de la capa formada específicamente sobre este material no presenta variaciones importantes en su morfología y topografía para los diferentes tiempos de exposición a 300°C.

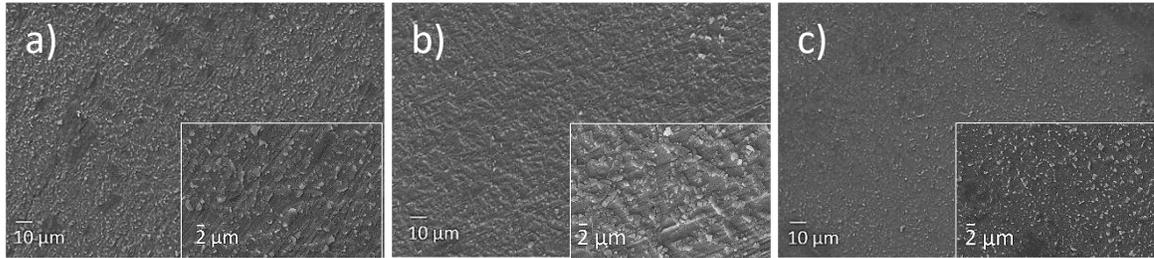


Figura 23. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 316L a 300°C Y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

Para 400°C-12 horas la capa muestra un crecimiento homogéneo y ordenado sobre la superficie del material con aspecto descamado y algunas zonas descubiertas, con 24 horas de exposición la capa se conforma de pequeños cristales amorfos y nódulos que yacen sobre una capa inicial de óxidos que presenta morfología exfoliada. A 36 horas los cristales toman una estructura cristalina más ordenada con forma cuadrada y rectangular diseminados por la superficie sin lograr cubrirla completamente, estos cristales están compuestos principalmente por Oxígeno, Azufre, Níquel y Manganeso como se muestra en la Figura 25. correspondiente al mapa de composición química elemental EDS de esta superficie.

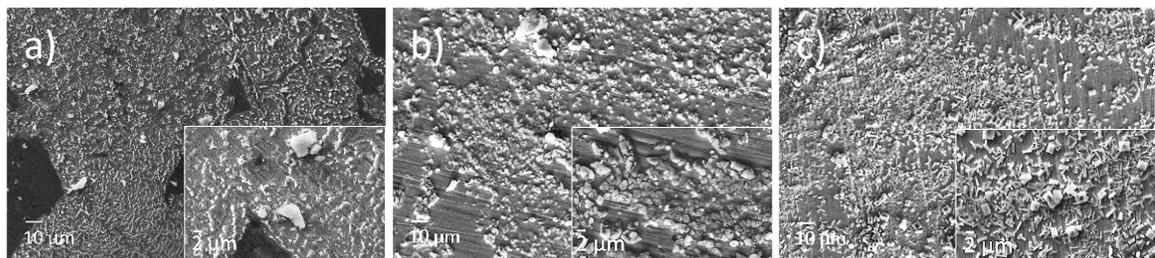


Figura 24. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 316L a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

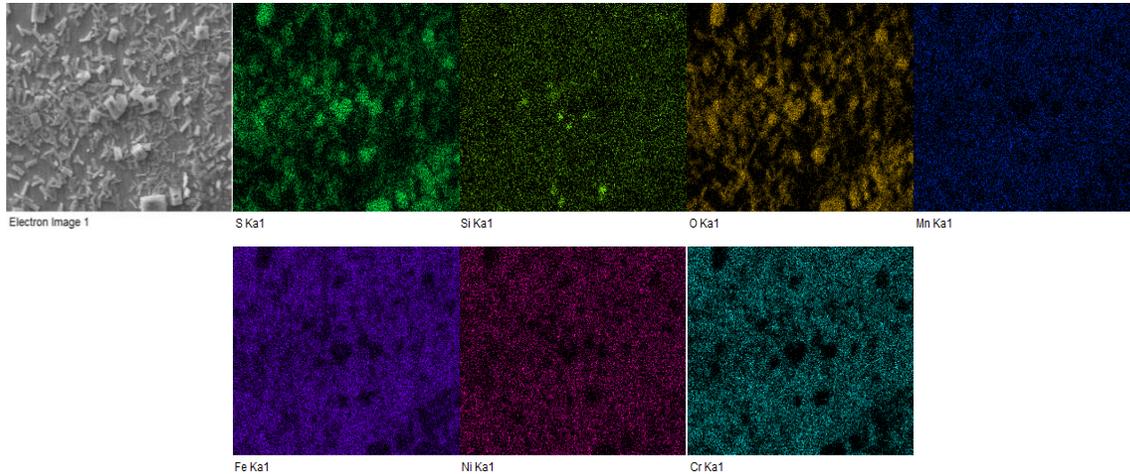
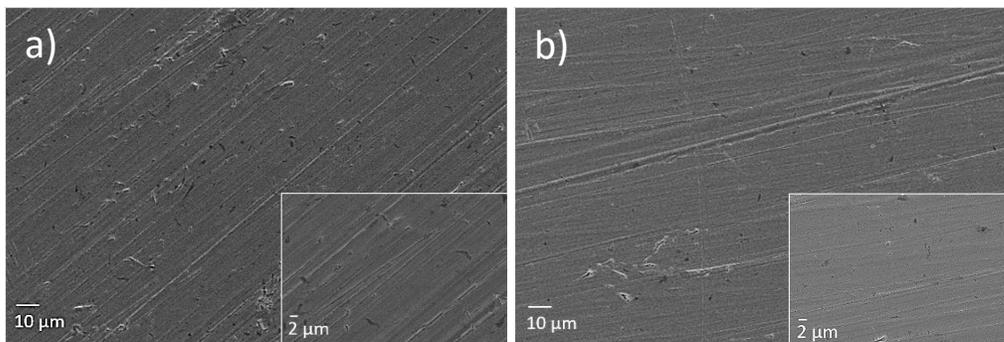


Figura 25. Mapa de análisis químico elemental EDS muestra AISI 316L-400°C-36 hrs.

2.3.1.2.6 SEM Superficial AISI- 316L, Oxidación

A 100°C y 200°C se forma una capa delgada continua de óxidos, la cual muestra un pequeño crecimiento acorde con las líneas del pulido en forma de copos de algodón por la superficie generando una cobertura parcial de ésta; a 300°C aparecen pequeños nódulos (radios inferiores a 0.5 μm) que se diseminan esporádicamente por la superficie; al alcanzar los 400°C se puede observar un leve crecimiento de la capa y de los nódulos hasta alcanzar radios máximos de 0.7 μm .



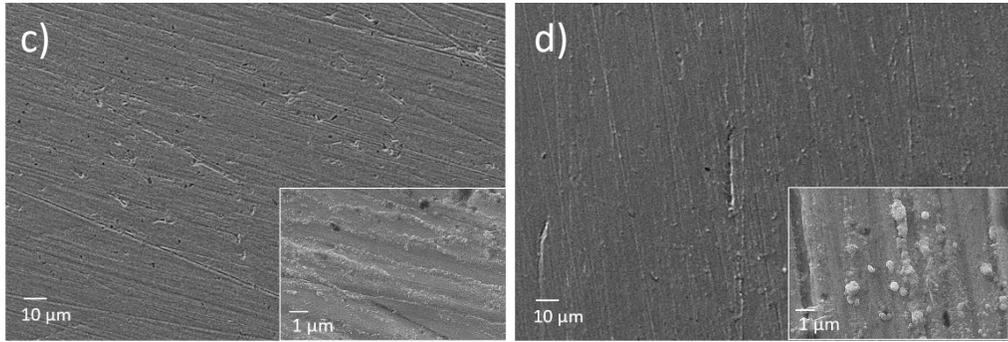


Figura 26. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Óxido formadas en el acero AISI 316L a) 100°C-36 hrs, b) 200°C-36 hrs, c) 300°C- 36 horas y d) 400°C-36 hrs.

2.3.1.2.7 SEM Superficial AISI 1020, Oxidación/Sulfidación

A diferencia de las 3 aleaciones anteriormente descritas los nódulos de azufre empiezan a aparecer desde 100°C-24 horas y se hacen un poco más abundantes cuando la exposición aumenta a 36 horas.

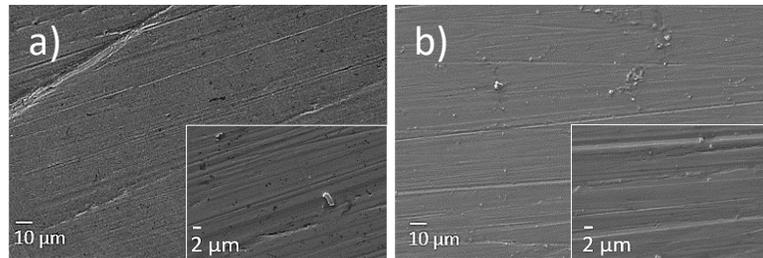


Figura 27. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 100 °C y a) 24 hrs y b) 36 horas.

Al aumentar la temperatura a 200°C los nódulos han nucleado para formar estructuras más grandes con morfologías más amorfas; a 200°C-12 horas se puede apreciar la formación de una capa inicial continua sobre la cual se encuentran los nódulos de azufre, esta capa presenta agrietamiento leve posiblemente generado por la acumulación de tensiones superficiales producidas por el rápido crecimiento de la capa. Al incrementar el tiempo de exposición hasta 24 horas la capa formada sobre esta aleación no presenta variaciones significativas en su morfología, para 200°C-36 horas se hace evidente el crecimiento de

los nódulos (alcanzando tamaños de hasta 4.5 μm) y el aumento del agrietamiento de la capa subyacente ellos.

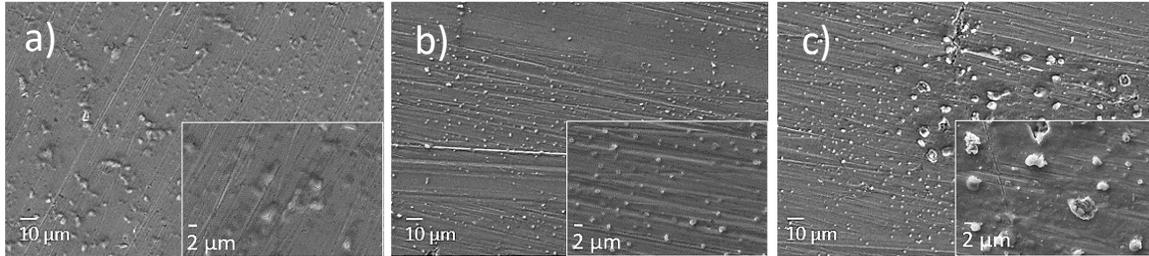


Figura 28. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 200°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

Para 300°C-12 horas la capa formada cubre casi completamente la superficie del material, ésta tiene morfología gruesa muy agrietada con nódulos amorfos muy grandes (20 μm) los nódulos que conforman la capa tienen pequeños cristales de azufre y oxígeno. Cuando se aumenta la exposición a 24 horas la capa aparece con un aspecto más uniforme con pocas variaciones de profundidad, esta capa brinda cobertura total al sustrato debido a la completa nucleación de los nódulos con el tiempo, sin presentar una morfología definida. Finalmente, con 36 horas de exposición la capa adquiere un mayor espesor y se puede ver severamente agrietada, esto debido a la acumulación de esfuerzos superficiales ocasionados por el crecimiento acelerado de la capa; en algunas áreas aparecen estructuras cristalinas con forma de cubos deformados que según la literatura, podrían corresponder a compuestos de hematita y la maghemita [43], lo cual podrá ser corroborado más adelante en el análisis con Raman.

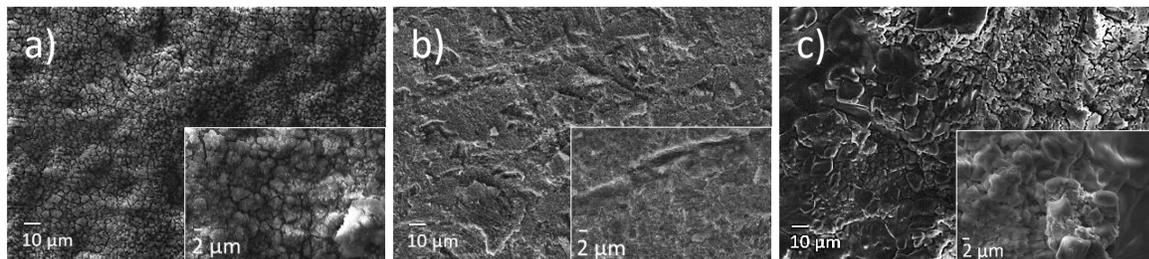


Figura 29. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 300°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

Para 400°C-12 horas la capa muestra un agrietamiento considerable y una buena cobertura del sustrato, presenta áreas descamadas. Cuando el tiempo de exposición alcanza 24 y 36 horas la cobertura de la superficie del material se completa y aparece una capa mucho más agrietada con pequeñas regiones amorfas (flechas) de color oscuro que crecen al aumentar el tiempo de exposición, en las cuales se evidencia menor agrietamiento que en el resto de la capa. El tono de estas áreas indica la presencia de un elemento con peso atómico superior a los demás es decir hierro o más específicamente un óxido de hierro tipo Fe_xO_y como los mostrados por H. Rojacz et al [45].

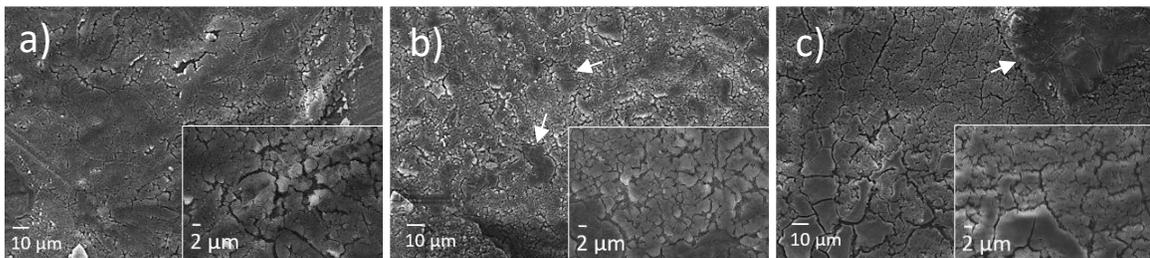


Figura 30. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de óxido/sulfidación formadas en el acero AISI 1020 a 400°C y a) 12 hrs, b) 24 hrs y c) 36 hrs.

2.3.1.2.8 SEM Superficial AISI 1020, Oxidación

La capa de óxido formada sobre esta aleación a 100°C y 200°C se caracteriza por ser una capa continua y delgada alojada en las líneas del pulido, a 300°C la capa adquiere un aspecto más estructurado con nano barras de óxidos de hierro diseminadas por la superficie; finalmente a 400°C la capa de oxidación adquiere una morfología organizada de estructuras similares a “flores orientadas” que según otros autores, correspondería a α - Fe_2O_3 y γ - Fe_2O_3 [43] o a la lepidocrocita (γ FeOOH) [46].

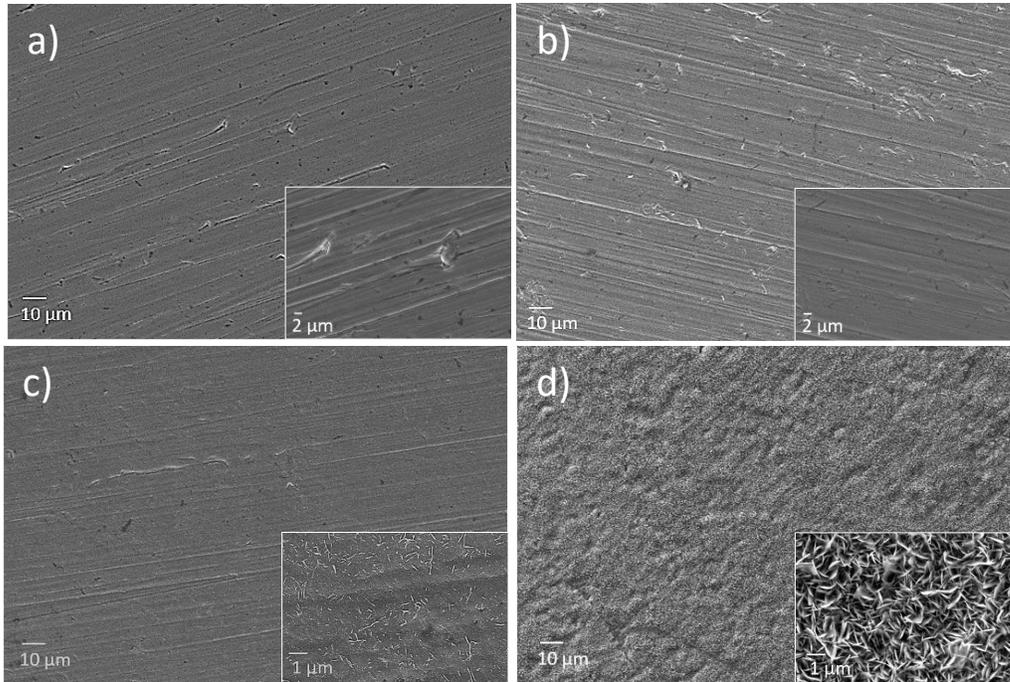


Figura 31. Imágenes SEM de la morfología superficial de las capas de Óxido formadas en el acero AISI 1020 a) 100°C-36 hrs, b) 200°C-36 hrs, c) 300°C- 36 horas y d) 400°C-36 hrs.

Con base a la evaluación morfológica superficial de las capas se observa mayor integridad en las capas formadas en atmósferas de oxidación ya que éstas presentan menor espesor, morfologías más continuas con variaciones menores en la topografía, no se presentan crecimientos nodulares significativos y el agrietamiento y desprendimiento de la capa al sustrato es casi nulo comparado con las capas formada en atmósfera de óxido/sulfidación a 400°C y 36 horas.

2.3.1.3 EDS Superficie

La composición química elemental de estas capas fue obtenida mediante análisis EDS, éste se realizó en la superficie con el fin de identificar la interacción de los elementos propios de la aleación con los elementos presentes en la atmósfera oxido sulfurante.

La composición química elemental en peso de cada una de las aleaciones, antes de iniciar el proceso de oxidación, fue determinada con análisis EDS, en el cual no se tuvo en cuenta

el valor del carbono dada la incapacidad de la técnica para detectar bajas cantidades de este elemento.

ALEACIÓN	Fe	Si K	V K	Cr K	Mn K	Ni K	Mo L	W L	TOTAL
Fe-9Cr-1Mo T91	88.40	0.35	0.20	9.35	0.45	0.35	0.89	0	100
Fe-9Cr-0.5Mo T92	87.29	0.35	0.23	9.9	0.63	0.37	0	1.24	100
AISI 316L	62.41	0.46	0	18.5	1.91	13.84	2.87	0	100
AISI 1020	98.93	0.33	0	0	0.74	0	0	0	100

Tabla 7. Composición química de las aleaciones determinada por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

En las Figura 32-Figura 39 se nota un patrón similar de disminución en el contenido de hierro a medida que aumenta la temperatura de exposición indica, posiblemente la formación de Hematita Fe_2O_3 y disminución de Magnetita Fe_3O_4 . Los demás aleantes disminuyen a medida que aumenta la temperatura y tiempo de exposición como consecuencia del crecimiento de la capa y la formación predominante de óxidos de hierro generada por el alto porcentaje de éste en las aleaciones.

2.3.1.3.1 EDS Fe-9Cr-1Mo T91, Oxidación/Sulfidación

La evolución de los elementos químicos presentes en las capas es reportada en la Figura 32, en la cual se muestra el porcentaje atómico de cada elemento para cada tiempo de exposición propuesto a las diferentes temperaturas de estudio. Es importante resaltar que sólo a partir de 200°C y 24 horas aparece el azufre en la composición química de las capas confirmando la composición de los nódulos mencionados anteriormente y mostrados en la Figura 12 a).

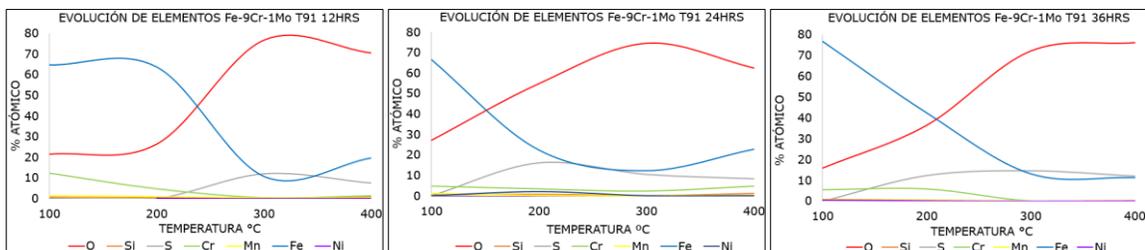


Figura 32. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91

2.3.1.3.2 EDS Fe-9Cr-1Mo T91, Oxidación

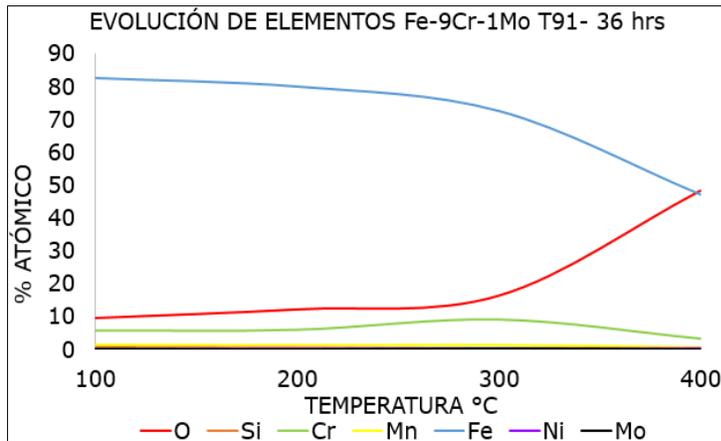


Figura 33. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.

2.3.1.3.3 EDS Fe-9Cr-0.5Mo T92, Oxidación/Sulfidación

La evolución de los elementos químicos presentes en la superficie de la capa y que fueron obtenidos por medio de análisis EDS, son reportados en la Figura 34, en la cual se muestra el porcentaje atómico de cada elemento para cada tiempo de exposición propuesto a las diferentes temperaturas de estudio.

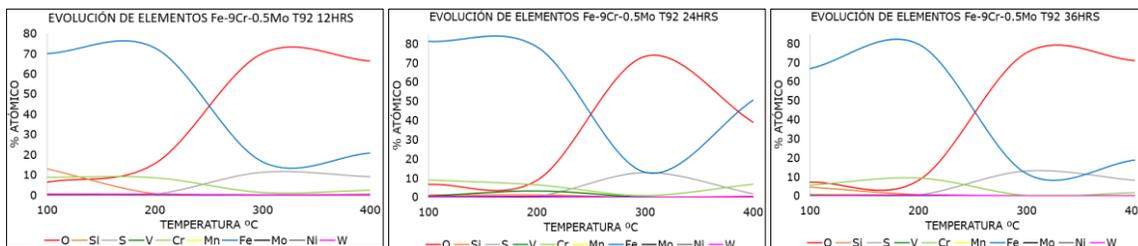


Figura 34. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.

2.3.1.3.4 EDS Fe-9Cr-0.5Mo T92, Oxidación

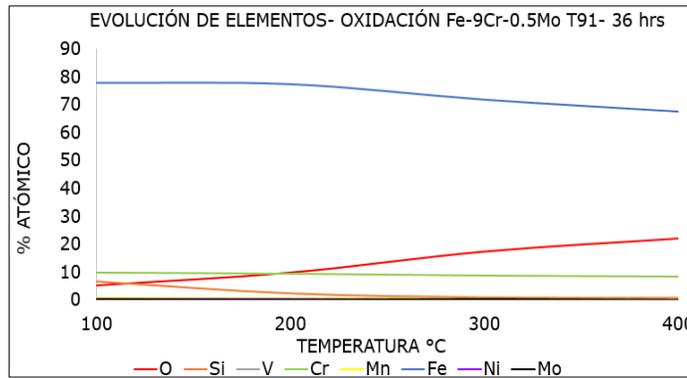


Figura 35. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.

2.3.1.3.5 EDS AISI 316L, Oxidación/Sulfidación

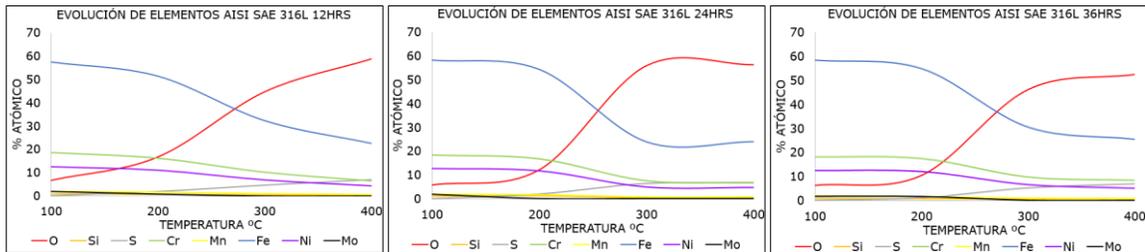


Figura 36. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero AISI 316L.

2.3.1.3.6 EDS AISI 316L, Oxidación

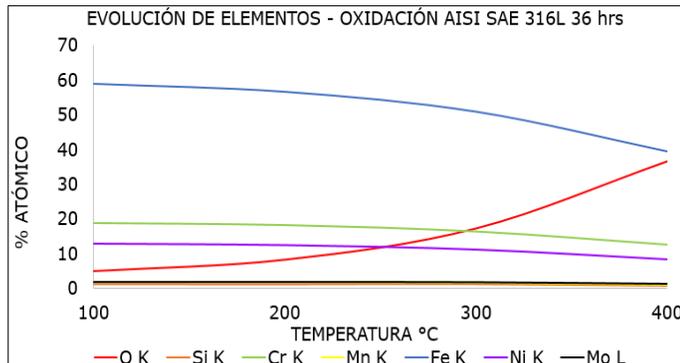


Figura 37. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.

2.3.1.3.7 EDS AISI 1020, Oxidación/Sulfidación

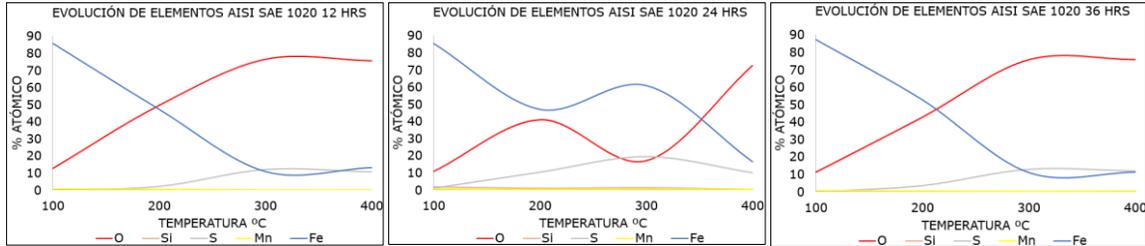


Figura 38. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.

2.3.1.3.8 EDS AISI 1020, Oxidación

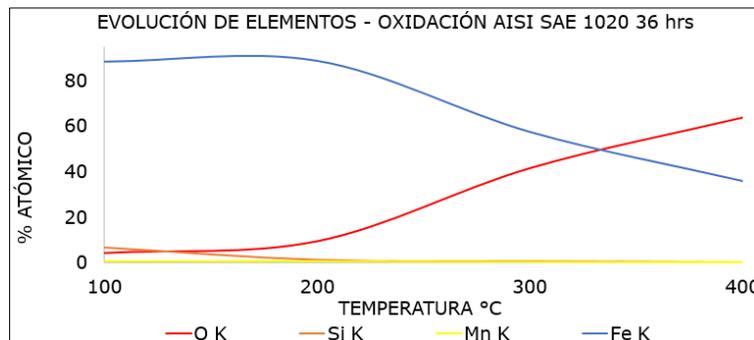


Figura 39. Evolución de elementos químicos presentes en la superficie de las capas formadas en acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de oxidación.

2.3.1.4 Cinética de ganancia de masa

En la Figura 40 se muestran las curvas de tendencia de ganancia de masa obtenidas para cada aleación sometidas al proceso de óxido-sulfidación, estas se obtuvieron a partir de la razón entre el peso de las muestras tomadas en balanza analítica antes y después de salir de cada proceso de óxido/sulfidación y su área transversal.

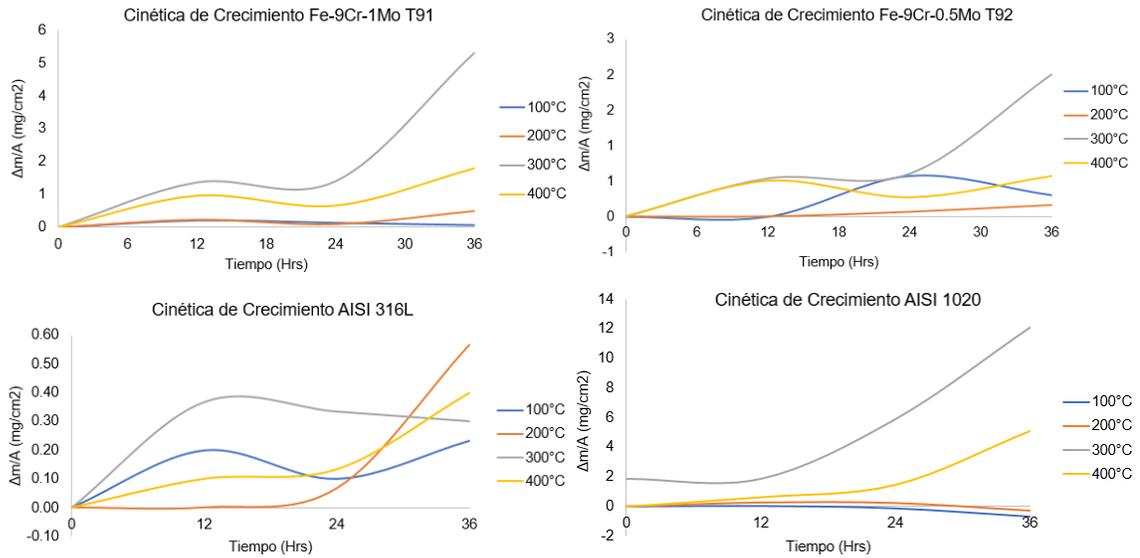


Figura 40. Cinética de crecimiento de las capas.

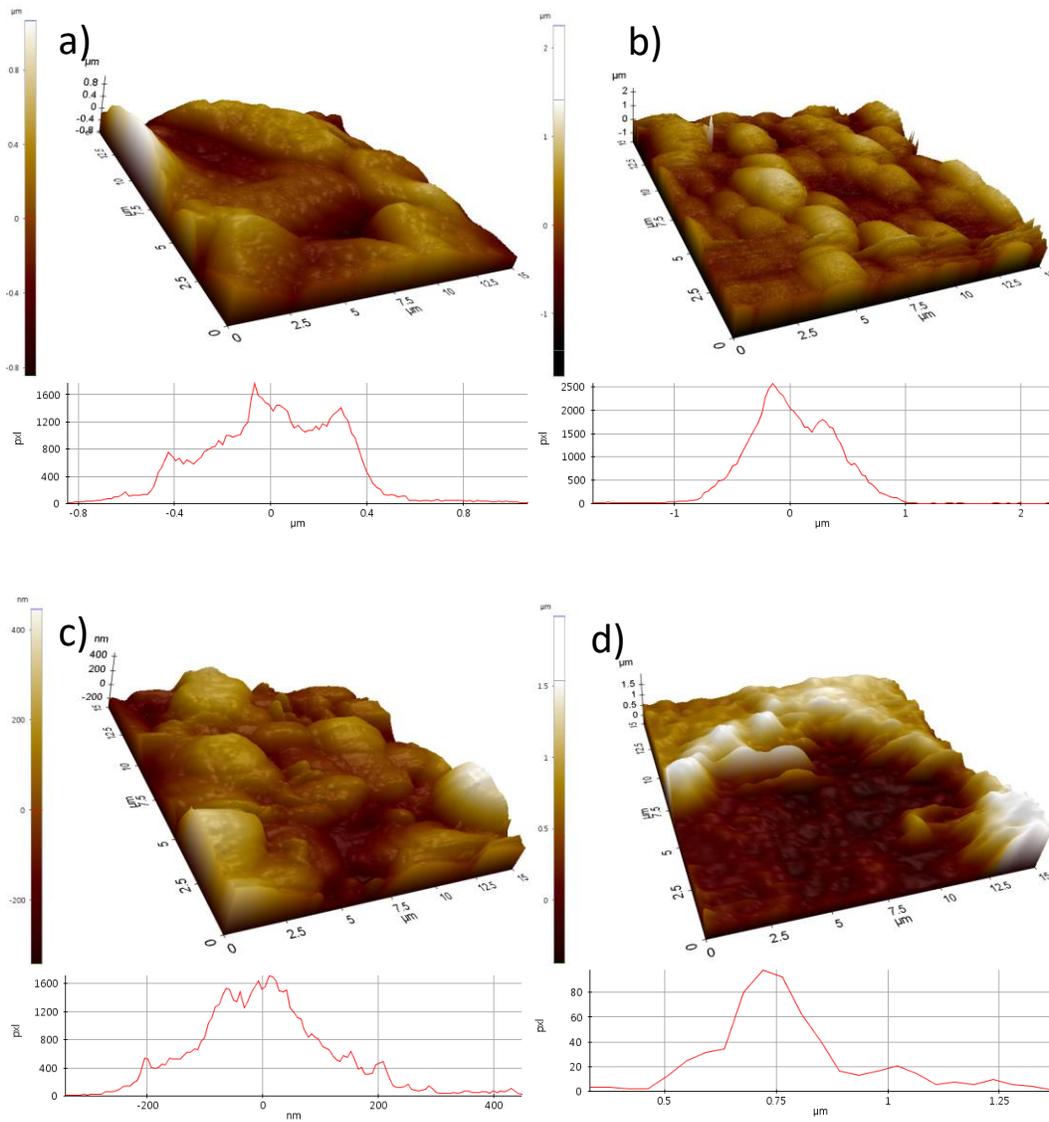
Fuente: Elaboración del autor.

Las aleaciones ferríticas (T91 y T92) y ferrítico-perlítica (AISI 1020) mostraron mayor ganancia de masa y mayor tasa de incremento de masa a 300°C. Sólo el acero AISI 1020 presentó pérdida de material cuando fue expuesto a 100°C y 200°C por 24 y 36 horas (0.7 mg/cm^2) y presentó además, la mayor ganancia de peso total a 300°C-36 horas igual a 12.07 mg/cm^2 ; los aceros ferríticos T91 y T92 mostraron una tendencia similar de ganancia de masa acelerada entre 24 y 36 horas de exposición para 300°C y 400°C, siendo para el acero T91 a 300°C la mayor ganancia de masa (5.3 mg/cm^2).

El acero austenítico con contenido elevado de cromo presenta ganancia acelerada de masa entre 24 y 36 horas a 100°C, 400°C y 200°C en orden creciente, y contrario a la tendencia mostrada por las otras 3 aleaciones a 300°C no se presenta la mayor ganancia de masa ni tasa de aumento acelerada.

2.3.1.5 Microscopía de fuerza atómica AFM

Por medio de la técnica de microscopía de fuerza atómica se obtuvieron imágenes de la superficie de las capas formadas en atmósfera de óxido/sulfidación y valores cuantitativos de la rugosidad los cuales son mostrados en la Figura 41.



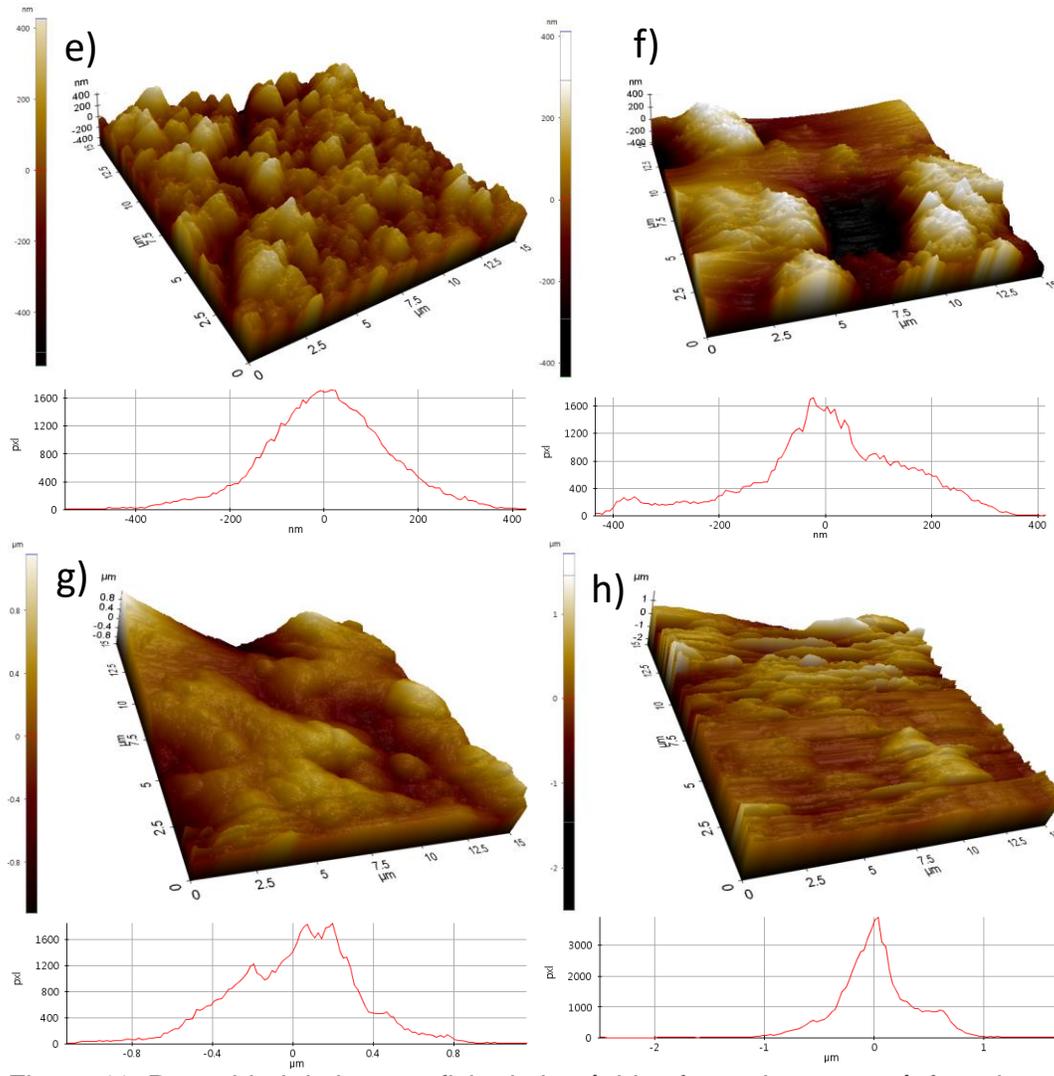


Figura 41. Rugosidad de la superficie de los óxidos formados en atmósfera de Óxido/Sulfidación sobre la superficie del acero a) T91-300°C-36 horas, b) T91-400°C-36 horas, c) T92-300°C-36 horas, d) T92-400°C-36 horas, e) 316L-300°C-36 horas, f) 316L-400°C-36 horas, g) 1020-300°C-36 horas y h) 1020-400°C-36 horas.

MUESTRA	RUGOSIDAD (μm)			
	SULFIDACIÓN		OXIDACIÓN	
	300°C-36 horas	400°C-36 horas	300°C-36 horas	400°C-36 horas
Fe-9Cr-1Mo T91	0.219	0.290	0.049	0.056
Fe-9Cr-0.5Mo T92	0.091	0.501	0.021	0.025
AISI 316L	0.102	0.114	0.026	0.022
AISI 1020	0.243	0.297	0.034	0.181

Tabla 8. Rugosidad de la superficie de las capas.

Fuente: Elaboración del autor.

De acuerdo a la Tabla 8 se observan mayores valores de rugosidad en las muestras metálicas sometidas a procesos de óxido-sulfidación, destacándose mayor incidencia topográfica en el acero T92 (0,501 μm) y menor rugosidad en el acero AISI 316L (0,114 μm). Esta diferencia de rugosidad, frente a los procesos de oxidación en los aceros de interés, se debe probablemente al efecto del crecimiento de compuestos en forma de espinelas que someten la red de las capas formadas a tensiones que deforman la superficie de la capa. Además, también se puede dar por las diferencias de expansión térmica de los productos sulfurados, respecto a los óxidos en las respectivas capas.

2.3.1.6 SEM/EDS Perfil Transversal

Las secciones transversales fueron caracterizadas con microscopía electrónica de barrido con el fin de determinar el espesor de las capas obtenidas, su morfología y adherencia al material, además de la visualización de los diferentes estratos formados. Se presentan las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) con el fin de identificar en las capas, diferencias en composición, respecto al material base. Estas gráficas fueron superpuestas con las curvas de análisis semicuantitativo EDS para identificar los elementos presentes en cada capa.

La composición química elemental de las secciones transversales se hizo con el fin de identificar las secuencias de depositación respecto al espesor de las capas formadas y la interacción de los elementos propios de la aleación con los elementos presentes en la atmósfera óxido sulfurante. La composición química de las secciones transversales mostradas en la Figura 42 a la Figura 49 son de carácter semicuantitativo, dado que el área de interacción del haz de electrones es en algunas muestras mayor al espesor de la capa, además existen otros aspectos como las limitaciones de la técnica en la detección de cantidades pequeñas de elementos como el Carbono. En las tablas de composición química, (de la Tabla 9 a la Tabla 15), se muestra la variación del porcentaje atómico obtenido, cada micrómetro desde la superficie de la capa y hasta el sustrato.

2.3.1.6.1 SEM-EDS transversal Fe-9Cr-1Mo T91, Óxido/Sulfidación.

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero T91-300°C-36 horas fue de 4.47µm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas fue de 11.46 µm.

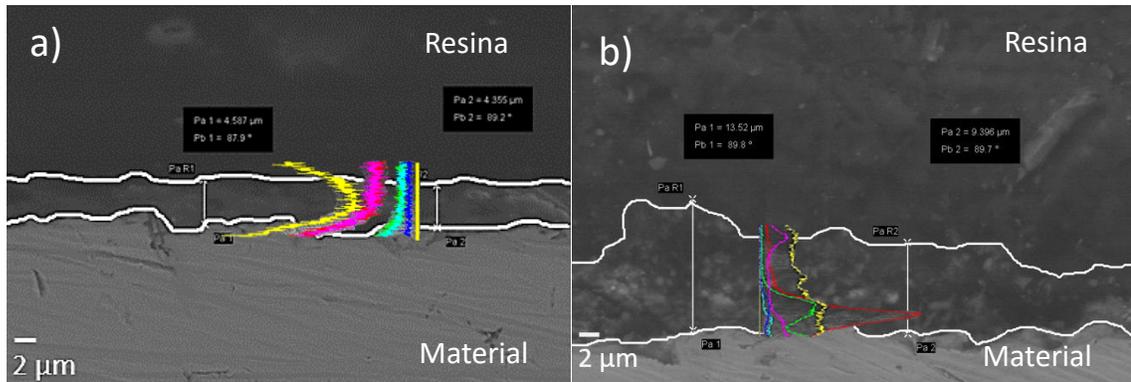


Figura 42. Perfil transversal de acero 9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Óxido/Sulfidación (O₂,Ni,Cr,S, Fe,Si), a) 300°-36 horas y b) 400°C-36 horas.

T91-300-36 horas Óxido/Sulfidación					T91-400-36 horas Óxido/Sulfidación									
Espesor (µm)	1	2	3	4	Espesor (µm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Elemento	% Atómico				Elemento	% Atómico								
O K	94.1 8	38.0 1	35.0 9	68.3 4	O K	56.5 5	66.9 3	54.1 3	66.3 8	73.0 9	77.8 2	81.0 5	74.99	78.6 8
Si K	1.79	12.1 9	9.47	8.7	Si K	5.01	3.97	6.21	2.94	0.48	1.44	4.36	8.7	6.71
S K	1.72	31.5 3	36.4 7	13.0 2	S K	14.2 9	13.6 8	17.8 1	9.4	14.8 9	6.6	7.07	5.33	5.3
Cr K	0	6.06	5.4	2.56	Cr K	3.72	2.37	3.39	1.08	0	0	2.6	4.91	4.66
Mn K	0	0	0	0	Mn K	0.48	0	14.2 5	0	0	0	0	0	0
Fe K	2.31	10.5 5	11.1 2	7.34	Fe K	19.6	12.4 2	4	17.6	6.12	12.0 7	4.91	6.08	4.65
Ni K	0	1.67	2.45	0.03	Ni K	0.35	0.63	0.21	2.6	0.41	2.07	0	0	0
Total	100	100	99.9 9	99.9 9	Total	100	100	100	100	94.9 9	100	99.9 9	100	100

Tabla 9. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-1Mo T91 (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.6.2 SEM-EDS transversal Fe-9Cr-1Mo T91, Oxidación

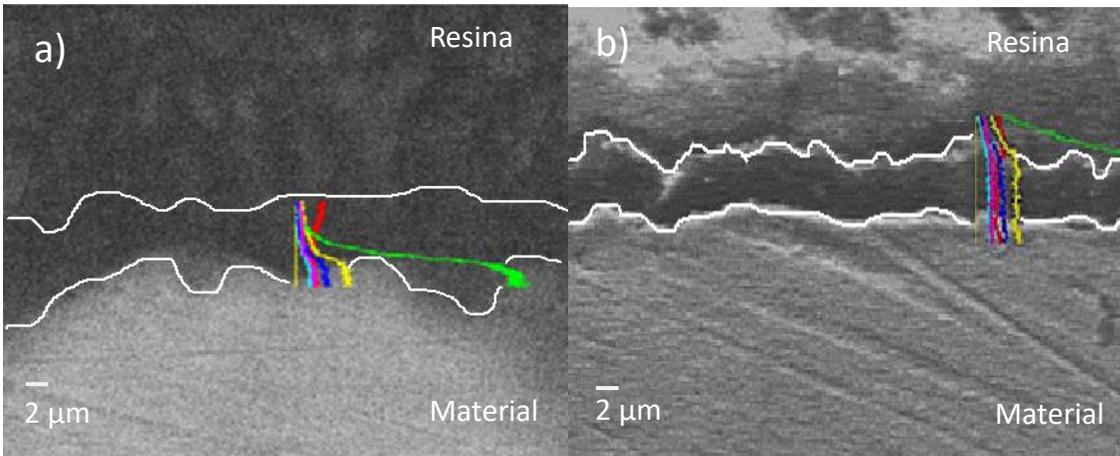


Figura 43. Perfil transversal de acero 9Cr-1Mo T91, en atmósfera de Oxidación ($O_2, Mo, Cr, S, Fe, Si, Mn$), a) 300°C-36 horas y b) 400°C-36 horas.

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero T91-300°C-36 horas/Oxidación fue de 4.13 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas/Oxidación fue de 4.56 μm .

T91-300-36 horas Oxidación					T91-400-36 horas Oxidación					
Espesor (μm)	1	2	3	4	Espesor (μm)	1	2	3	4	5
Elemento	% Atómico				Elemento	% Atómico				
O K	7.48	8.53	14.43	34.35	O K	10.75	15.81	16.67	31.95	65
Si K	0.7	0.34	0.13	0.52	Si K	0.38	0.88	0.65	0.02	0.32
Cr K	7.2	7.54	7.36	5.37	Cr K	5.03	4.82	4.93	4	1.66
Mn K	1.28	1.28	1.3	1.02	Mn K	1.04	0.94	1.01	0.72	0.48
Fe K	83.23	82.17	76.55	58.39	Fe K	82.76	77.46	76.59	62.91	31.3
Mo L	0.11	0.12	0.24	0.35	Mo L	0.04	0.07	0.13	0.4	1.24
Total	100	100	100	100	Total	100	100	100	100	100

Tabla 10. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Oxidación (% atómico), obtenida por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.6.3 SEM/EDS transversal Fe-9Cr-0.5Mo T92, Óxido/Sulfidación

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero T92-300°C-36 horas fue de 3.24 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas fue de 6.9 μm .

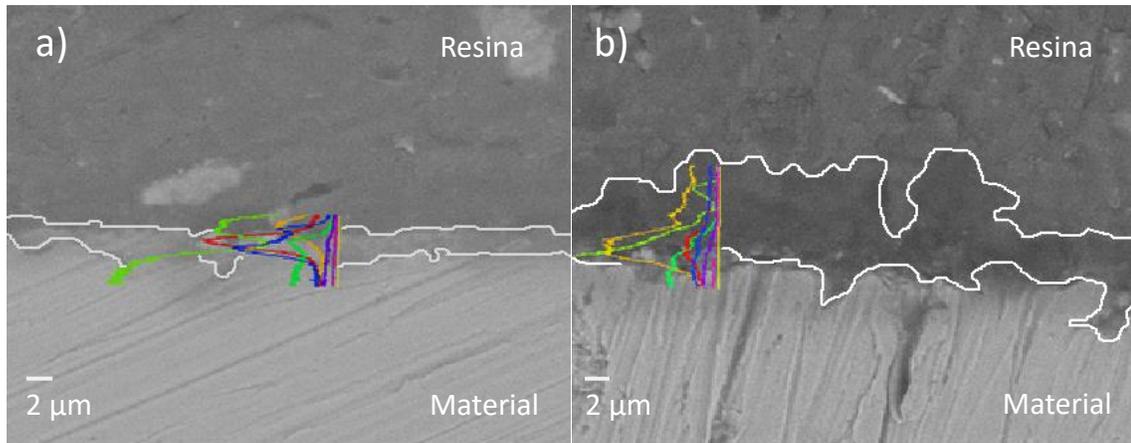


Figura 44. Perfil transversal de acero 9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación a) 300°C-36 horas (S, Mn, Cr, O₂, Si, Ni, Fe, W), y b) 400°C-36 horas.

T92-300-36 horas Óxido/Sulfidación					T92-400-36 horas Óxido/Sulfidación							
Espesor (μm)	1	2	3	4	Espesor (μm)	1	2	3	4	5	6	7
Elemento	% Atómico				Elemento	% Atómico						
O K	35.09	38.01	68.36	96.18	O K	9.16	45.45	63.04	81	82.37	79.64	89.47
Si K	0.47	0.19	0.7	0	Si K	0.56	0.64	1.44	3.97	0.24	1.51	0
S K	36.47	31.53	13.02	0	S K	0	2.46	2.7	0.51	1.14	0	0
V K	0	0	0	0	V K	0	0.22	0	0	0.07	0	0
Cr K	5.4	6.06	2.56	0	Cr K	9.32	9.28	4.41	0.49	6.65	0	0
Mn K	0	0	0	0	Mn K	0.59	0.38	0	0	0	0	0
Fe K	20.12	22.55	15.35	3.82	Fe K	79.81	40.93	28.05	14.03	9.54	18.85	10.53
Ni	2.45	1.67	0	0	W M	0.57	0.64	0.37	0	0	0	0
Total	100	100	100	100	Total	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 11. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.6.4 SEM/EDS transversal Fe-9Cr-0.5Mo T92, Oxidación

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero T92-300°C-36 horas/Oxidación fue de 4.87 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas/Oxidación fue de 3.12 μm .

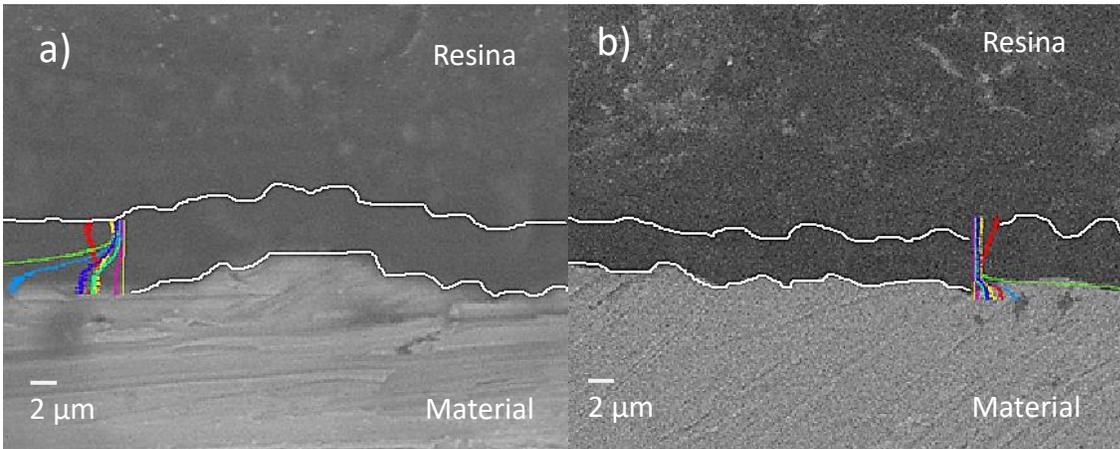


Figura 45. Perfil transversal de acero 9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Oxidación (Mo, Cr, Mn, O₂, Si, Fe, W), a) 300°C-36 horas y b) 400°C-36 horas.

T92-300-36 horas Oxidación						T92-400-36 horas Oxidación				
Espesor (μm)	1	2	3	4	5	Espesor (μm)	1	2	3	4
Elemento	% Atómico					Elemento				
O K	24.53	36.38	41.01	89.49	87.93	O K	93.23	92.48	93.68	84.78
Si K	1.29	1.73	1.97	1.81	6.63	Si K	3	3.59	3.19	3.89
Cr K	0.84	0.44	1.33	0.47	0.98	Cr K	0.16	0.49	0.2	0.87
Mn K	2.06	1.41	1.44	0.34	3.97	Mn K	0.15	0.07	0.19	0.75
Fe K	68.91	59.26	52.52	7.7	0.4	Fe K	3.4	3.35	2.62	9.48
Mo L	2.29	0.77	1.62	0.14	0.09	Mo L	0	0	0	0
W M	0.08	0.01	0.12	0.05	100	W M	0.06	0.03	0.13	0.23
Total	100	100	100.01	100	200	Total	100	100	100	100

Tabla 12. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas sobre el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Oxidación (% atómico), obtenida por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.6.5 SEM/EDS transversal AISI 316L, Óxido/Sulfidación

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero AISI 316L-300°C-36 horas fue de 4.3 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas fue de 4.15 μm .

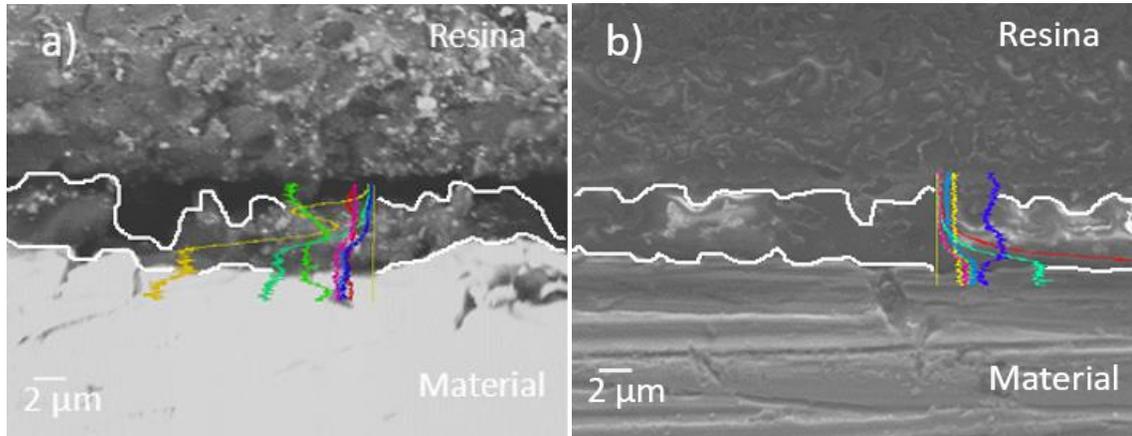


Figura 46. Perfil transversal de acero AISI 316L en atmósfera de Óxido/Sulfidación a) 300°C-36 hrs (Fe, S, Si, Cr, Ni, O₂, Mn) y b) 400°C-36 horas (Fe, S, Si, Cr, Ni, O₂, Mn).

316L-300-36 horas Óxido/Sulfidación						316L-400-36 horas Óxido/Sulfidación					
Espesor (μm)	1	2	3	4	5	Espesor (μm)	1	2	3	4	5
Elemento	% Atómico					Elemento	% Atómico				
O K	9.7	7.28	16.01	14.34	7.58	O K	4.99	6.17	15.75	21.85	53.13
Si K	1.01	0.89	2.48	0.93	0.86	Si K	1.53	1.46	2.78	1.65	2.37
S K	0	0.27	0.24	0.34	0.23	S K	1.57	1.19	0	0.59	0
Cr K	17.29	17.72	15.92	16.32	17.58	Cr K	18.25	18.35	16.66	14.77	9.19
Mn K	1.63	1.76	1.55	1.74	1.76	Mn K	1.79	1.83	1.56	1.51	0
Fe K	56.26	57.97	51.05	53.07	57.43	Fe K	57.07	57.49	51.78	47.58	28.79
Ni K	12.31	12.39	11.12	11.56	12.8	Ni K	12.81	11.6	9.56	10.04	4.62
MoL	1.8	1.71	1.63	1.7	1.75	MoL	1.95	1.91	1.91	1.92	1.9
Total	100	100	100	100	100	Total	100	100	100	100	100

Tabla 13. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas en el acero AISI 316L (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.6.6 SEM/EDS transversal AISI 316L, Oxidación

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero AISI 316L/Oxidación-300°C-36 horas fue de 3.33 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas fue de 3.81 μm .

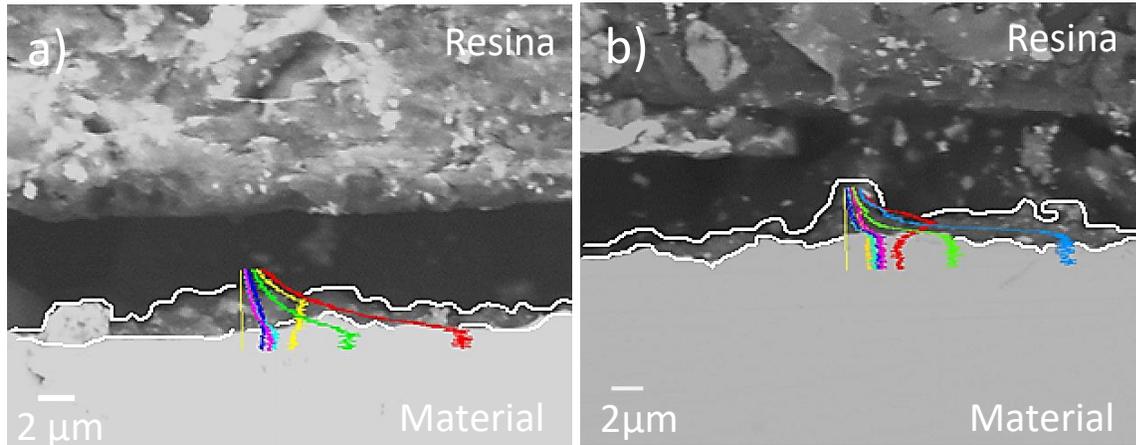


Figura 47. Perfil transversal de acero AISI 316L en atmósfera de Oxidación a) 300°C-36 (O_2 , Si, Cr, Mn, Ni, Fe,) y b) 400°C-36 horas (O_2 , Si, Cr, Mn, Ni, Fe, Mo).

2.3.1.6.7 SEM/EDS transversal AISI 1020, Óxido/Sulfidación

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero AISI 1020-300°C-36 horas fue de 3.8 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas fue de 9.74 μm .

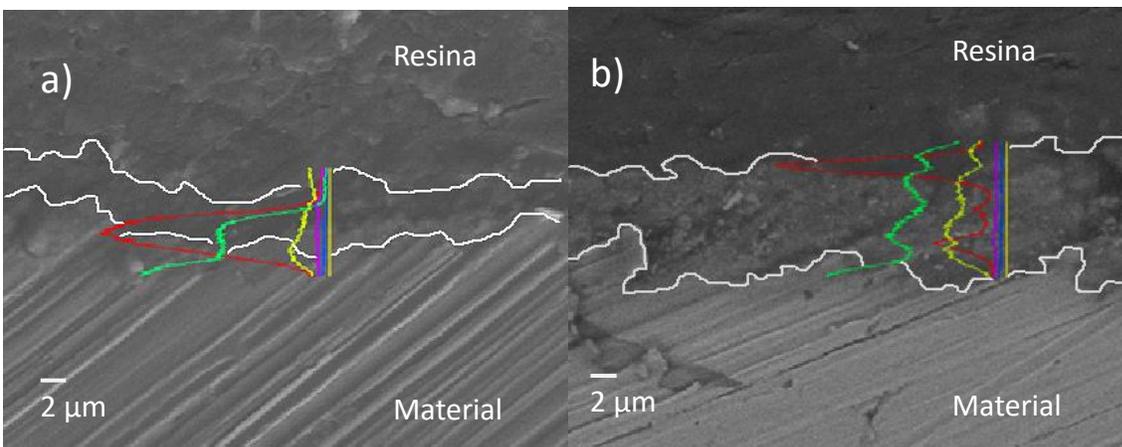


Figura 48. Perfil transversal de acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación (S, Fe, Si, O₂, Mn,) a) 300°C-36 horas y b) 400°C-36 horas

1020-300-36 horas Óxido/Sulfidación						1020-400-36 horas Óxido/Sulfidación										
Espesor (µm)	1	2	3	4	5	Espe sor (µm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Element o	% Atómico					Elemen to	% Atómico									
O K	8.49	26.37	22.67	24.39	30.3	O K	44.83	40.89	30.09	39.86	20.99	44.79	44.1	27.15	29.16	29.49
Si K	0.45	0.67	0.59	0.62	1.11	Si K	0.42	0.52	2.64	0.42	15.54	0.6	0.62	0.96	0	0
S K	2.68	20.45	34.79	35.43	23.36	S K	3.63	5.01	9.76	8.93	0.31	0.67	2.2	0.75	35.61	35.45
Mn K	0.62	0.62	0.38	0.41	0.4	Mn K	0.63	0.5	0.6	0.33	0.54	0	0.55	1.4	0.03	0
Fe K	87.76	51.89	41.57	39.15	44.84	Fe K	50.49	53.09	56.91	50.46	62.63	53.94	52.54	69.74	35.2	35.05
Total	100	100	100	100	100	Total	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 14. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas en el acero AISI 1020 (% atómico) en atmósfera de Óxido/Sulfidación, obtenida por EDS.

Fuente: Elaboración del autor.

2.3.1.6.8 SEM/EDS transversal AISI 1020, Oxidación

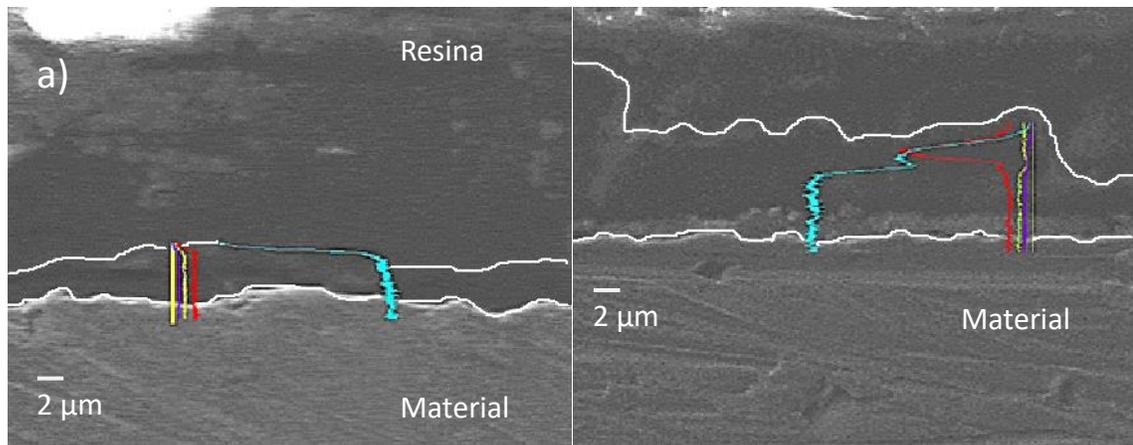


Figura 49. Perfil transversal de acero AISI 1020 en atmósfera de Oxidación (Fe, Si, O₂, Mn,) a) 300°C-36 horas y b) 400°C-36 horas.

El espesor promedio de la capa en la muestra de acero AISI 1020-300°C-36/Oxidación horas fue de 5.33 μm y para la muestra de acero a 400°C-36 horas /Oxidación fue de 8.54 μm .

1020-300-36 horas/Oxidación						1020-300-36 horas/Oxidación								
Espesor (μm)	1	2	3	4	5	Espesor (μm)	1	2	3	4	5	6	7	8
Elemento	% Atómico					Elemento	% Atómico							
O K	2.86	4.61	10.25	4.58	23.27	O K	2.81	4.2	19.2	34.78	62.37	75.91	91.43	92.45
Si K	0.81	0.45	0.75	0.81	2.03	Si K	0.61	0.63	1.63	0.48	0.26	0.36	0.51	0.43
Mn K	0.61	0.62	0.73	0.65	0.64	Mn K	0.92	0.77	0.65	0.51	0.32	0.25	0.61	0.45
Fe K	95.72	94.32	88.28	93.97	74.06	Fe K	95.65	94.4	78.53	64.23	37.04	23.48	7.45	6.7
Total	100	100	100	100	100	Total	100	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 15. Composición química elemental de la sección transversal de las capas formadas en el acero AISI 1020 en atmósfera de Oxidación (% atómico) obtenida por EDS.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización de cortes transversales, se observa que las muestras sometidas a oxidación sulfidación, presentaron mayor espesor de capa que las muestras sometidas a oxidación, especialmente la aleación T91 (11,46 μm a 400°C-36 horas). La muestra de acero AISI 1020 presentó el mayor espesor de capa en atmósfera de oxidación (8,54 μm a 400°C-36 horas). En general, la morfología de capa en corte transversal presenta mayor nivel de irregularidad en las muestras sometidas a atmósfera de óxido-sulfidación, lo cual concuerda con los resultados obtenidos por microscopia de fuerza atómica en el modo topográfico. Otro detalle observable es el mayor grado de estratificación que se observa en las muestras óxido-sulfuradas, respecto a las muestras sometidas a oxidación. Sin embargo, en el acero AISI 1020, se observa una diferenciación de estratos en el corte transversal. Estos estratos, según la imagen de electrones retrodispersados adquirida presenta evidentes diferencias de composición, concordando con las tendencias observadas en las gráficas superpuestas de evolución de elementos obtenidas por EDS. Paralelamente se observa la evolución de fisuras en algunos aceros sometidos a atmósferas sulfurantes, producto de las diferencias de expansión térmica de cada estrato respecto a la evolución termocinética de cada proceso estudiado.

2.3.1.7 Espectroscopia micro Raman Confocal

Se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización por la técnica Raman de las capas formadas sobre cada acero sometido a atmósferas de óxido-sulfidación y oxidación hasta 36 horas y 400°C. En las Tabla 16 a la Tabla 23 se muestra la evolución de los compuestos con los respectivos picos espectrales obtenidos para cada temperatura y tiempo, con su respectiva referencia de correspondencia química. En las Figura 50 a la Figura 57, se muestran los espectros obtenidos para cada tiempo y cada temperatura en cada acero estudiado. Igualmente, en este paquete de figuras, se muestra los resultados de mapeo Raman por posición de pico para identificar de acuerdo con la composición de colores obtenida, los compuestos predominantes en la superficie de cada capa a 400°C y 36 horas.

2.3.1.7.1 Espectros Raman acero Fe-9Cr-1Mo T91, Óxido/Sulfidación

Los compuestos identificados en los espectros Raman adquiridos sobre las superficies de las capas formadas sobre el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo T91 son presentados a continuación en la Tabla 16 para cada una de las condiciones de exposición.

Condición	Picos (cm ⁻¹)	Correspondencia Química
100°C-12 horas 100°C-24 horas 100°C-36 horas	816.25-915.6 817.94-907.23 819.63-922.3 1346-1586 1558.43	Óxidos de Vanadio no estequiométricos entre V ₆ O ₁₃ y V ₂ O ₅ [47] Enlaces C-C, denominados bandas D y G respectivamente. [48] Óxido de Níquel (NiO verde) [49][50]
200°C-12horas 200°C-24 horas	214.96-280.03 335.69-374.98 479.48 586.23 679.66 1300.19 1555.33 209.52-269.22 371.41 586.23 669.33 1367.1-1573.92	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [51] [52] Sulfuro de hierro II (FeS ₂ Pirita) [52]- MnS [53] Óxido de cromo (Cr ₂ O ₅) [54] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Óxido ferroso férrico (Fe ₃ O ₄ Magnetita) [23]-Cr ₂ O ₃ [56] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrita[23] Óxido de Níquel (NiO verde)[50][49] Sulfuro de hierro (FeS Well cryst Mackinawita) [51] [52] Sufuro de hierro (FeS ₂ Pirita) [52] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Óxido ferroso férrico (Fe ₃ O ₄ Magnetita)[57][23] Enlaces C-C, denominados bandas D y G respectivamente. [48]
200°C-36 horas	211.34-274.63 325.2-371.41 479.46	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [51] [52] Sufuro de hierro (FeS ₂ Pirita) [52] Óxido de cromo (Cr ₂ O ₅) [54]

	546.13 677.94 1335.3 1558.43	Oxihidróxido de hierro (α FeOOH Goetita)[57] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita) o δ FeOH Ferroxita [23] Bandas D enlace C-C [48] Óxido de Níquel (NiO verde) [49][50]
300°C-12 horas	211.33-269.22 617.49 424.73-683.1 486.52 657.26 1020.44 1086.33 1187.46	Sulfuro de hierro (FeS Well cryst Mackinawita) [51] [52] Hematita (Fe_2O_3) [23][57]/Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de cromo (Cr_8O_{21}) [54] Óxido de hierro (FeO Wustita) [23] Trióxido de Molibdeno (MoO_3) [60] Dióxido de Silicio (SiO_2) [60]
300°C-24 horas	214.96-267.42 615.76 422.95 488.28 662.44 1018.78 1089.61 1192.32 1582.28	Sulfuro de hierro (FeS Well cryst Mackinawita) [51] [52] Hematita (Fe_2O_3) [23][57]/Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de cromo (Cr_8O_{21}) [54] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[57][23] Trióxido de Molibdeno (MoO_3) [60] Dióxido de Silicio (SiO_2) [60]
300°C-36 horas	209.52-274.63 617.49 484.76-693.42 988.96 1020.44 1086.33-1148.46 1580.10	Banda G enlace C-C [61] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [51] [52] Hematita (Fe_2O_3) [23][57] Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido de cromo (Cr_2O_5) [59] Monóxido de Molibdeno (Mo_4O_{11}) [62] Trióxido de Molibdeno (MoO_3) [60] Dióxido de Silicio (SiO_2) [60] Banda G enlace C-C [61]
400°C-12 horas	216.78-283.64 398.11 481.24 600.14 684.82 1303.38 1552.23	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [51][52] MnS [53] Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54] Óxido de cromo (Cr_3O_8) [54] Dióxido de Silicio (SiO_2) [60], MnS [63] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[57][23] Oxihidróxido de hierro (III) (γ FeOOH Lepidocrocita)[23][57] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50]
400°C-24 horas	216.78-281.35 396.33 484.76 596.66 672.77 1295.39 1573.92	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [52][51] MnS [53] Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido de cromo (Cr_3O_8) [54] Dióxido de Silicio (SiO_2) [60] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[57][23] Oxihidróxido de hierro (III) (γ FeOOH Lepidocrocita)[23][57] Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50]
400°C-36 horas	213.15, 272.83, 380.32 479.48 579.27 802.68 1269.74	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita)[51] [52] Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de Manganeso (MnO_2)[23][22][21][20][19][55] Trióxido de Tungsteno (α - WO_3 Trióxido de Tungsteno) [64]

Tabla 16. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-1Mo T91 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

Por medio de los mapas composicionales Raman y el uso de las herramientas de edición del software *Labspect 6* fue posible identificar 3 zonas de diferente composición en la superficie de la capa formada sobre esta aleación, la zona azul con picos en 291cm^{-1} y 321cm^{-1} correspondientes a FeS cristalina [51], 483cm^{-1} correspondiente al hidróxido de Cromo (producto de la reacción entre el Cr_2O_3 y el nH_2O), el pico a 676cm^{-1} correspondiente a la Magnetita [23] y los picos correspondientes a las bandas D y G del enlace carbono-carbono.

En la zonas más oscuras y la zona verde del área mapeada se identifica el FeS menos cristalino (picos a 211cm^{-1} , 273cm^{-1} , 383cm^{-1} ; los picos 210cm^{-1} y 277cm^{-1} también corresponden al MnS), y FeS junto con Hematita (217cm^{-1} , 282cm^{-1} , 395cm^{-1}), Hidróxido de Cromo, Magnetita (675cm^{-1}), Wustita (sólo en la zona verde 646cm^{-1}), MnO_2 (583cm^{-1} - 597cm^{-1})[23][55][63] y Lepidocrocita (1292cm^{-1} - 1294cm^{-1}). El área de los picos de las regiones verdes correspondientes al FeS que acompaña a la Hematita, es mayor a los picos mostrados en las zonas oscuras, lo cual indica mayor presencia de estos compuestos en la superficie.

2.3.1.7.2 Espectros Raman acero Fe-9Cr-0.5Mo T92, Óxido/Sulfidación

Los compuestos identificados en los espectros Raman adquiridos sobre las superficies de las capas formadas sobre el acero ferrítico Fe-9Cr-0.5Mo T92 son presentados a continuación en la Tabla 17 para cada una de las condiciones de exposición.

Condición	Pico (cm^{-1})	Correspondencia Química
100°C-12 horas	211.34, 274.63, 380.32, 589.71, 1295.39, 1552.23, 688.26, 807.77	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [52][51], MnS [63] Óxido de Manganeso (MnO_2)[23][55] Oxihidróxido de hierro (III) (γFeOOH Lepidocrocita)[23][57] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50] Óxido de cromo (Cr_2O_3) [59] Trióxido de Tungsteno (c-WO_3) [64]
100°C-24 horas	917.28, 1427.17, 1553.78	Óxido de Molibdeno (Mo_4O_{11}) [62] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50]
100°C-36 horas	660.71, 1442.91, 1555.33	Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[23] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50]
200°C-12 horas	216.78-278.23, 667.61	Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [52][51] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[23]
200°C-24 horas	1370.27-1586.28, 214.96, 278.23, 387.44	Enlaces C-C, denominados bandas D y G respectivamente. [48] Sulfuro de hierro (FeS nanocryst Mackinawita) [52][51]

200°C-36 horas	688.26 1424.02 1532.04 495.31 664.16 1433.47 1570.82	Óxido de cromo (Cr_2O_5) [59] Hematita (Fe_2O_3) [57], Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[23] [57] Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50]
300°C-12 horas	216.78,280.03, 394.55 490.04 591.45 652.08 1020.44 1303.38 1592.46	Sulfuro de hierro (FeS Mackinawita) [52]- MnS [53] Óxido de cromo (Cr_3O_{21}) [54] Hematita (Fe_2O_3) [57], Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido de Manganeso (MnO_2)[23][55] Trióxido de Molibdeno (MoO_3) [60] Oxihidróxido de hierro (III) (γFeOOH Lepidocrocita)[57] Interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52], MnS [63]
300°C-24 horas	211.33,271.02, 385.66 421.18 482.99 614.02 667.61 990.62-1018.78 1079.76 1298.59 1589.37	Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de cromo (Cr_3O_{21}) [54] Hematita (Fe_2O_3) [57], Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[23], Cr_2O_3 Óxido de Molibdeno (MoO_3 Molibdita)[62] Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50]- V_2O_5 [47] Oxihidróxido de hierro (III) (γFeOOH Lepidocrocita)[23] Interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52]
300°C-36 horas	213.15,272.83, 383.88 479.48 593.18 671.05 993.93 1087.97-1287.38 1577.01	Óxido de cromo (Cr_3O_{21}) [54] Hematita (Fe_2O_3) [57], Óxido de cromo (Cr_2O_3) [54][58] Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[23] Óxido de Molibdeno (MoO_3 Molibdita) [62] Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50] Interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61]
400°C-12 horas	216.78,276.43, 385.66 498.83-1332.11 650.36 1577.01	Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52] Óxido férrico (Hematita Fe_2O_3) [23][57] Óxido de Manganeso (MnO_2)[23][55] Interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52]
400°C-24 horas	213.15,274.63, 387.44 587.97 1298.57 1558.43	Óxido de Manganeso (MnO_2)[23][55] Oxihidróxido de hierro (III) (γFeOOH Lepidocrocita)[23] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50] Óxido de hierro (III) Hematita (Fe_2O_3) [23][57]
400°C-36 horas	227.65, 245.75, 292.63, 410.54, 500.58, 612.29, 1316.17 662.44 1561.53	Óxido ferroso férrico (Fe_3O_4 Magnetita)[23] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50]

Tabla 17. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

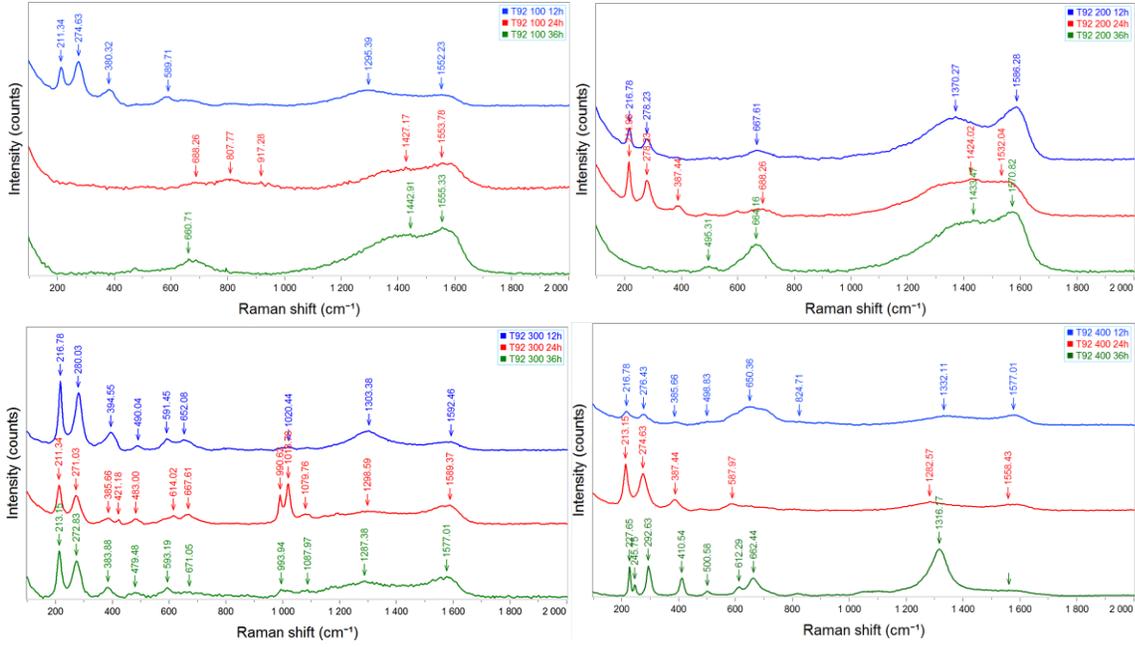


Figura 52. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

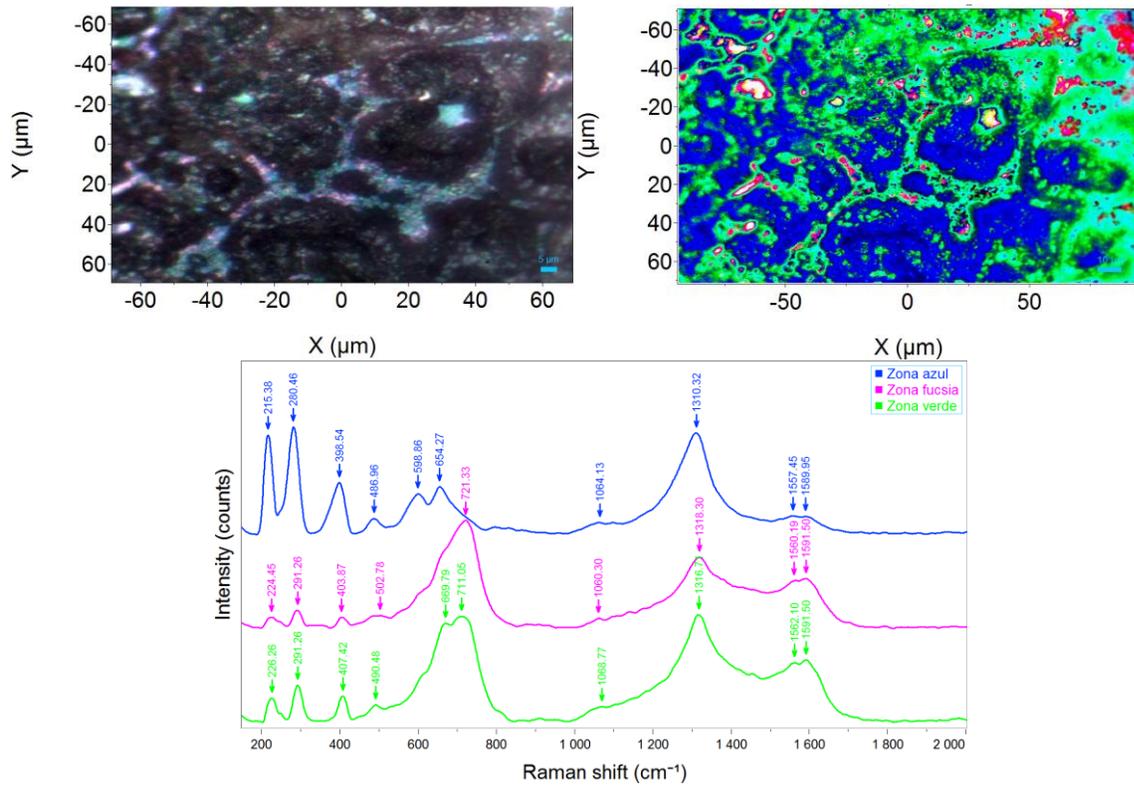


Figura 53. Mapa Raman superficial de capa en acero Fe-9Cr-0.5 Mo T92 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

En la zona azul del mapa de la Figura 53 corresponde al espectro de la Hematita acompañada de FeS (215 cm^{-1} , 280 cm^{-1} , 398 cm^{-1}); el espectro de ésta área azul muestra además los picos correspondientes a hidróxido de Cromo (486 cm^{-1} [23]), MnO_2 y MnS (599 cm^{-1} [23][55][63]), Wustita (654 cm^{-1} [23]), $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($1064\pm 4.24\text{ cm}^{-1}$ [23]) y la Ferrihidrita (1310 cm^{-1} [23]).

Las áreas verde y fucsia presentan espectros muy similares con un ligero corrimiento hacia la derecha indicando la presencia de Hematita sin FeS, con mayor ordenamiento cristalino en la zona verde ($225.35\pm 1.3\text{ cm}^{-1}$, 291 cm^{-1} , $406\pm 2.5\text{ cm}^{-1}$, 503 cm^{-1} , $1317\pm 1.12\text{ cm}^{-1}$ [57]). Los picos 670 cm^{-1} , 711 cm^{-1} y 721 cm^{-1} corresponden a Magnetita, Ferrihidrita y Maghemita respectivamente [23].

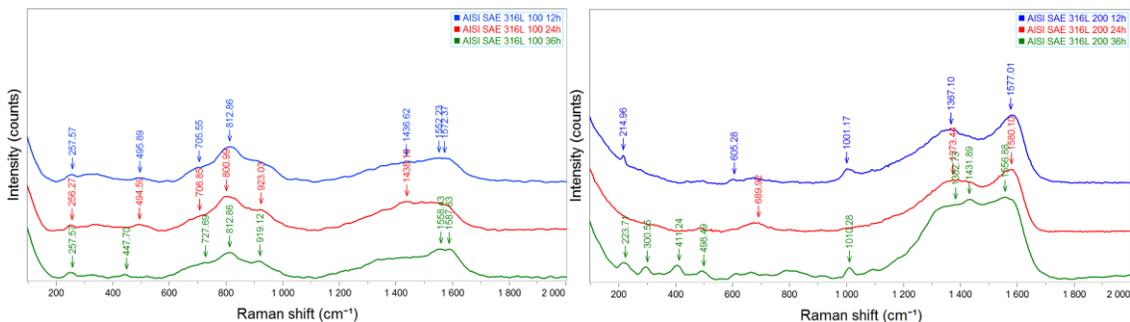
2.3.1.7.3 Espectros Raman del acero AISI 316L, Óxido/Sulfidación

Los compuestos identificados en los espectros Raman adquiridos sobre las superficies de las capas formadas sobre el acero austenítico AISI 316L son presentados a continuación en la Tabla 18 para cada una de las condiciones de exposición.

Condición	Pico (cm^{-1})	Correspondencia Química
100°C-12 horas	257.57 495.89 705.55 812.86 1436.62 1552-1572	Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de hierro (III) Maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) [65] - Óxido de cromo (Cr_2O_3)[54][58] Ferrihidrita Fe_5HO_8 [23] Óxido de Molibdeno (MoO_3 Molibdita) [62]
100°C-24 horas	256.27 494.59 706.85 800.99 923.03 1438.19	Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50] Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de hierro (III) Maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) [65] Ferrihidrita Fe_5HO_8 [23] Óxido de Molibdeno (MoO_3 Molibdita) [62]
100°C-36 horas	257.57-447.7 727.69 812.86-919.12 1558.43 1587.83	Óxido de cromo (Cr_2O_5) [54][59] Óxido de cromo (Cr_8O_{21})[54]- Óxido de hierro (III) Maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) [65] Óxido de Molibdeno (MoO_3 Molibdita) [62] Óxido de Níquel (NiO verde)[49] [50] Banda G enlace C-C [61]
200°C-12 horas	214.96 605.28 1001.17 1367.1 1577.01 689.92 1373.44-1580.1	Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52] Óxido de cromo (Cr_2O_3)[54][58], MnS [63] Óxido de Molibdeno (MoO_3 Molibdita) [62] Banda D enlace C-C [61] Interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61] Óxido de cromo (Cr_2O_5)[54], Cromita (FeCr_2O_4)[66]
200°C-24 horas	223.71- 300.55-	Enlaces C-C, denominados bandas D y G [48][61] Óxido de hierro (III) Hematita (Fe_2O_3) [23][57]

200°C-36 horas	411.24- 498.49 1010.28 1362.73 1431.89 1556.88	Óxido de Molibdeno (MoO ₃ Molibdita) [62] Bandas D enlace C-C [48][61] Óxido de Níquel (NiO verde)[49] [50]
300°C-12 horas	213.15-276.43- 389.22 486.77 594.93 669.33-994.5 1309.78 1570.82	Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52] Óxido de cromo (Cr ₃ O ₈)[59] Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)[54][58] Óxido de Molibdeno (MoO ₃ Molibdita) [62] Oxihidróxido de hierro (III) (γFeOOH Lepidocrocita)[23] Interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52]
300°C-24 horas	209.52-272.83- 382.59 480.26 667.61 995.96 1119.09 1368.68-1566.18	Óxido de cromo (Cr ₃ O ₈)[59] Óxido ferroso férrico (Fe ₃ O ₄ Magnetita)[23] Óxido de Molibdeno (MoO ₃ Molibdita) [62] Banda D e interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO)[49][50][61] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52]
300°C-36 horas	213.15-276.23- 389.22 483.00 596.66 683.1 994.65 1308.18 1430.32 1583.19	Óxido de cromo (Cr ₃ O ₈)[59] Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)[54][58], MnS [63] Óxido de Mn (MnO ₂)[23][55], Cromita (FeCr ₂ O ₄)[66] Óxido de Molibdeno (MoO ₃ Molibdita) [62] Oxihidróxido de hierro (III) (γFeOOH Lepidocrocita)[23] Banda G enlace C-C [61]
400°C-12 horas	400.82-483.00 679.66 1359.16 1555.33	Óxido de cromo (Cr ₃ O ₈ -Cr ₂ O ₅)[59] Cromita (FeCr ₂ O ₄)[66] Banda D enlace C-C [61] Óxido de Níquel (NiO verde)[49][50]
400°C-24 horas	214.96-278.23 477.72 600.14 681.38 1359.16-1575.46	Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52] Óxido de cromo (Cr ₃ O ₈)[59] Óxido de cromo (Cr ₂ O ₃)[54][58], MnS [63] Cromita (FeCr ₂ O ₄)[66] Banda D y G enlace C-C [61]
400°C-36 horas	402.12-482.86 681.38 1355.98 1552.23	Óxido de cromo (Cr ₃ O ₈ - Cr ₂ O ₅)[59] Cromita (FeCr ₂ O ₄)[66] Banda D e interacción banda G -Óxido de Níquel (NiO negro)[49][50][61]

Tabla 18. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 316L en atmósfera de Óxido/Sulfidación.



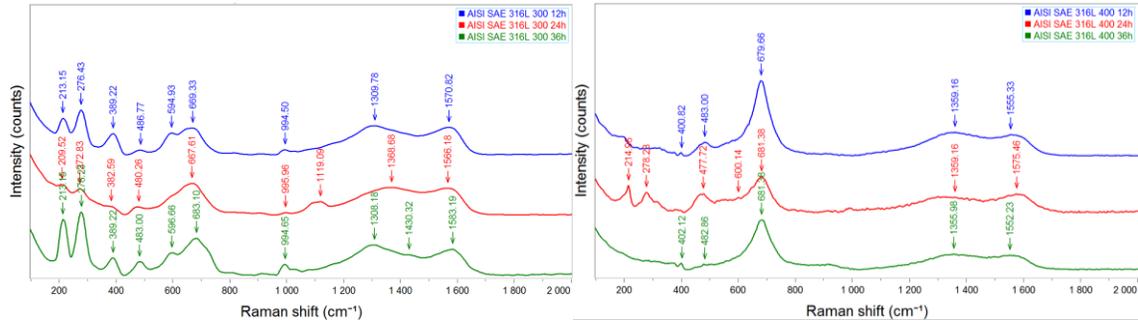


Figura 54. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero AISI 316L Óxido/Sulfidación.

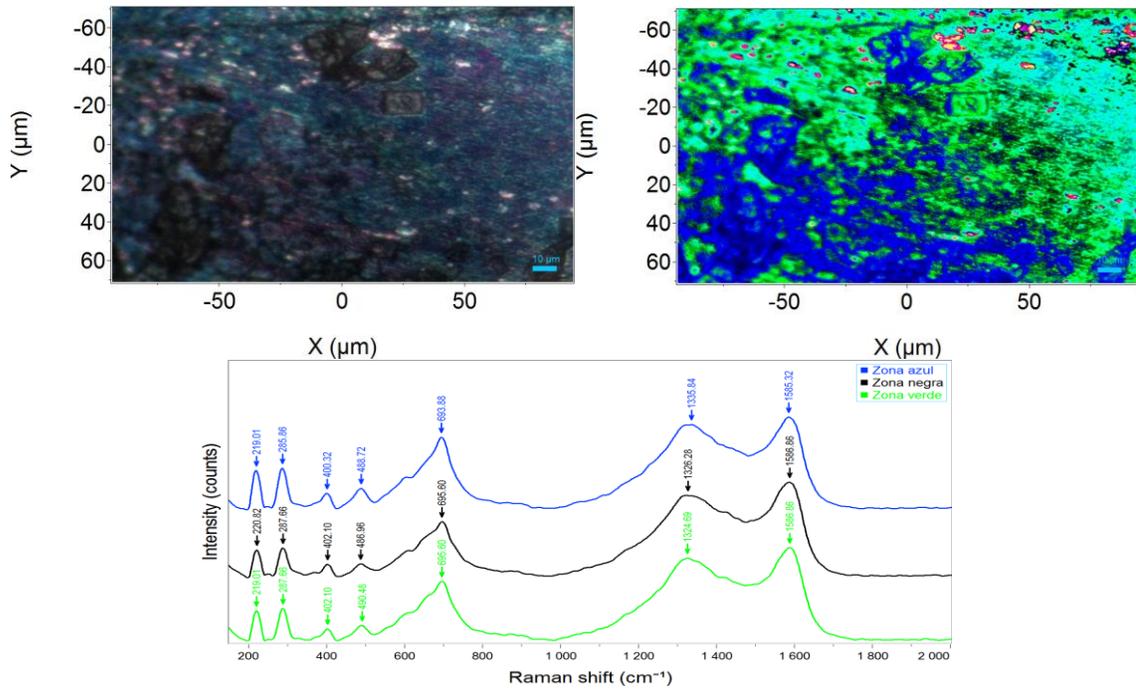


Figura 55. Mapa Raman superficial de la capa en acero AISI 316L.

Los espectros mostrados (Figura 55) en las 3 zonas corresponden a la Hematita (219 cm^{-1} , 285 cm^{-1} , 400 cm^{-1} , 488 cm^{-1} , 1326 cm^{-1}) [57][23] y la Cromita (683 cm^{-1} [66]), dado el alto contenido de cromo de esta aleación el pico de Cromita se muestra más fuerte y definido que en las otras aleaciones, en este pico aparecen además pequeños hombros correspondientes a la magnetita.

2.3.1.7.4 Espectro Raman del acero AISI 1020 Óxido/Sulfidación

Los compuestos identificados en los espectros Raman adquiridos sobre las superficies de las capas formadas sobre el acero el acero AISI 1020 son presentados a continuación en la Tabla 19 para cada una de las condiciones de exposición.

Condición	Picos (cm ⁻¹)	Correspondencia Química
100°C-12 horas	684.82	δFeOH Ferroxita- Óxido ferroso férrico (γFe ₂ O ₃ x Maghemita)[23]
100°C-24 horas	792.5 814.55 900.52 940.68 669.33 729.42 817.94 907.23	Dióxido de Silicio (SiO ₂) [67] Óxido de hierro III (Fe ₃ O ₄ Magnetita) [23] Óxido ferroso férrico (γFe ₂ O ₃ x Maghemita) [23]
100°C-36 horas	220.4-245.85- 287.24-403.44- 497.07-607.08 657.26 820.15 1309.78	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Óxido de hierro (FeO Wustita) [23] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH Lepidocrocita)[23]
200°C-12 horas	218.59-283.64- 399.89-495.89 600.14 655.54 812.34 1306.58	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55], MnS [63] Óxido de hierro (FeO Wustita) [23] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH Lepidocrocita)[23]
200°C-24 horas	216.76-280.03- 394.55-490.68 593.19 652.16 813.64 1301.79	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Óxido de hierro (FeO Wustita) [23] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23]
200°C-36 horas	218.59-281.84- 394.55-489.55 594.93 813.64 1296.99	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23]
300°C-12 horas	214.96-280.03- 391.00-491.98 591.45 655.54 1298.59	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57]-FeS [52] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Óxido de hierro (FeO Wustita) [23] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23]
300°C-24 horas	216.78-281.84- 396.33-493.28 600.14 1296.99	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] -FeS [52] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55], MnS [63] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23]
300°C-36 horas	211.34-272.83- 383.88-493.28 589.65 1285.06	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Sulfuro de hierro II (FeS Mackinawita) [52] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23]

400°C-12 horas	214.96-280.03- 394.55-489.38 596.66 667.79 994.65 1195.56 1295.39 1558.43 1581.65	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] - FeS [52]- MnS [53] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55], MnS [63] Óxido ferroso férrico (Fe ₃ O ₄ Magnetita)[57][23] Oxihidróxido de hierro (αFeOOH Goetita)[57] Dióxido de Si (SiO ₂)[67] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23] O ₂ Molecular [68] Banda G enlace C-C [61]
400°C-24 horas	216.78-280.03- 396.33-489.38 594.93 665.19 993.35 1300.19 1561.53 1583.28	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] - FeS [52] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Óxido ferroso férrico (Fe ₃ O ₄ Magnetita)[57][23] Oxihidróxido de hierro (αFeOOH Goetita)[57] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23] O ₂ Molecular [68] Banda G enlace C-C [61]
400°C-36 horas	213.15-276.43- 389.22-497.19 597.46 670.39 997.26 1222.55 1305.89 1561.53 1594.00	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] - FeS [52] Óxido de Manganeso (MnO ₂)[23][55] Óxido ferroso férrico (Fe ₃ O ₄ Magnetita)[57][23] Oxihidróxido de hierro (αFeOOH Goetita)[57] Dióxido de Si (SiO ₂)[67] Oxihidróxido de Fe (γFeOOH) Lepidocrocita[23] O ₂ Molecular [68] Banda G enlace C-C [61]

Tabla 19. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

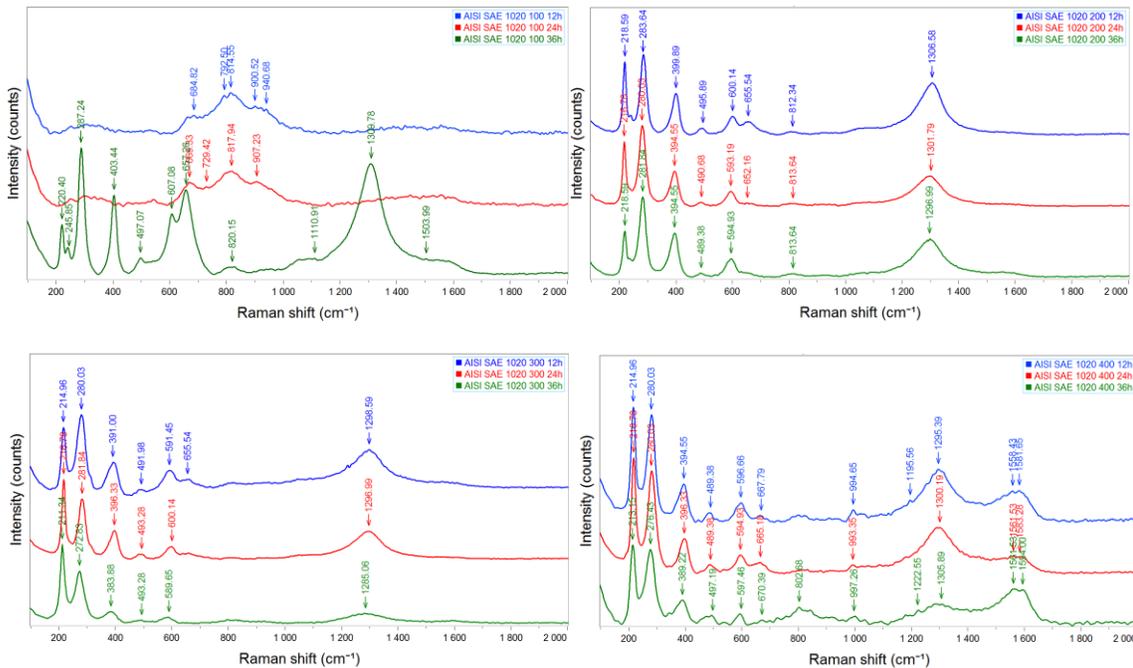


Figura 56. Espectros Raman obtenidos para la superficie de las capas en acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

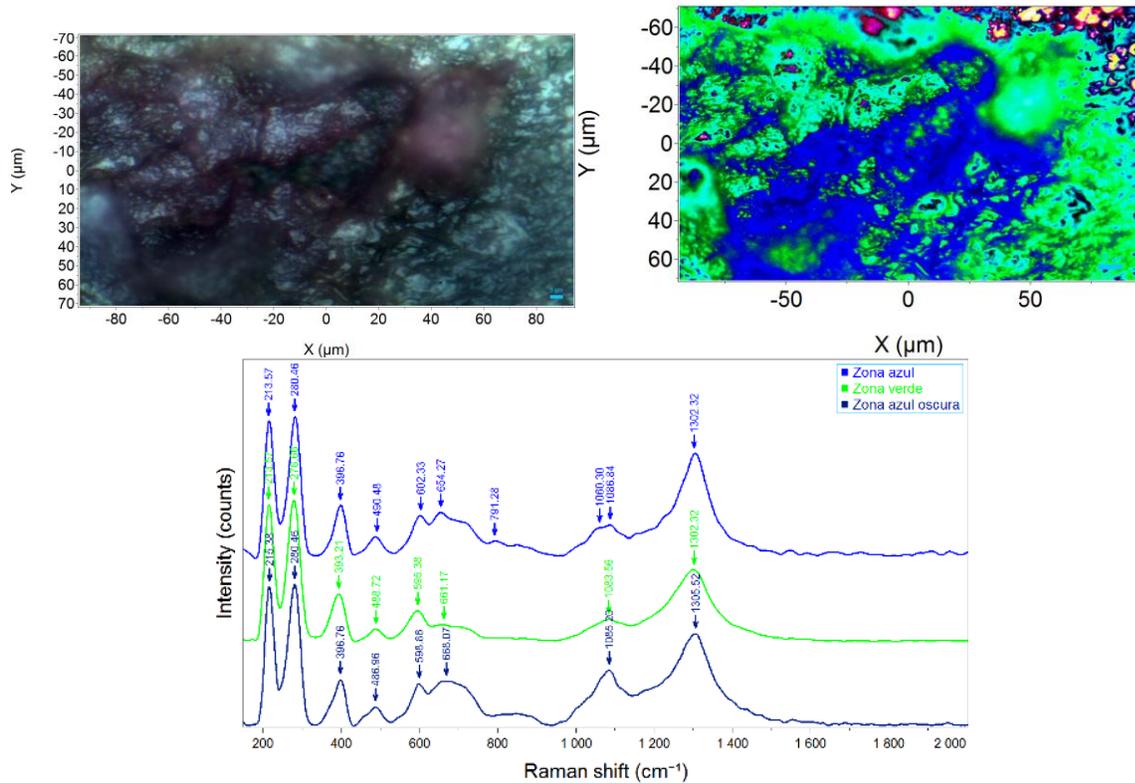


Figura 57. Mapa Raman superficial de la capa en acero AISI 1020 en atmósfera de Óxido/Sulfidación.

En las 3 zonas del mapa (azul, verde y azul oscura) de la Figura 57 es posible identificar al espectro de la Hematita acompañada de FeS ($214 \pm 1.04 \text{ cm}^{-1}$, $279 \pm 2.19 \text{ cm}^{-1}$, $396 \pm 2.05 \text{ cm}^{-1}$, $488 \pm 1.24 \text{ cm}^{-1}$ [23][57]); MnO_2 y MnS (450 cm^{-1} , $599 \pm 3.47 \text{ cm}^{-1}$ [63]), Wustita ($660 \pm 5.5 \text{ cm}^{-1}$ [23]), $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (1060.3 cm^{-1} [23]) y la Lepidocrocita ($1085 \pm 1.4 \text{ cm}^{-1}$ y $1303.4 \pm 1.85 \text{ cm}^{-1}$ [23]).

2.3.1.7.5 Espectros Raman en atmósfera de Oxidación

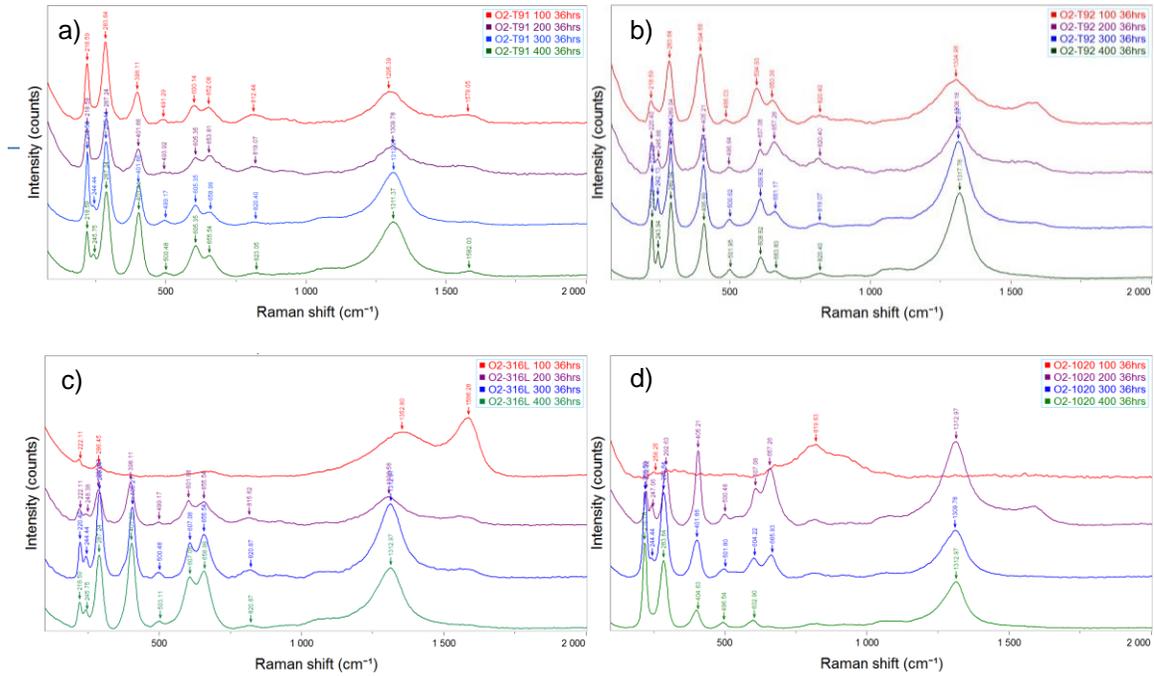


Figura 58. Espectros Raman en atmósfera de Oxidación para la superficie de las capas en acero a) Fe-9Cr-1Mo T91, b) Fe-9Cr-0.5Mo T92, c) AISI 316L Y d) AISI 1020.

Condición	Picos (cm ⁻¹)	Correspondencia Química
O2-100-36 hrs	218.59, 283.64, 398.11, 491.29, 600.14 652.08-1295.39 812.44	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-200-36 hrs	218.59, 287.24, 401.65, 493.92, 605.35 653.81, 1309.78 819.07	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (SiO ₄)[69]
O2-300-36 hrs	218.59, 244.44, 285.44, 401.65, 499.17, 605.35 653.99, 1312.97 820.40	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-400-36 hrs	218.59, 245.75, 287.24, 403.44, 500.48, 605.35 655.54, 1311.37 823.05	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]

Tabla 20. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-1Mo T91/Oxidación.

Condición	Picos (cm ⁻¹)	Correspondencia Química
O2-100-36 hrs	218.59, 283.64, 394.55, 486.03, 594.93 650.36-1304.98 820.4	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-200-36 hrs	220.4, 245.86, 289.04, 405.21, 496.64, 607.08 657.26, 1308.18 820.4	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-300-36 hrs	222.22, 242.13, 289.04, 405.21, 500.62, 606.82, 1312.91 661.17 819.07	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Magnetita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-400-36 hrs	222.22, 243.94, 289.04, 406.99, 501.95, 608.82, 1317.76 663.83 820.43	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Magnetita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]

Tabla 21. Picos Raman identificados en la superficie del acero Fe-9Cr-0.5Mo T92/Oxidación.

Condición	Picos (cm ⁻¹)	Correspondencia Química
O2-100-36 hrs	222.11, 286.45	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57]
O2-200-36 hrs	222.11, 248.38, 285.44, 398.11, 499.17, 601.88 655.54, 1306.58 815.62	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-300-36 hrs	220.4, 244.44, 289.04, 405.21, 500.48, 607.08, 1312.91 655.54 815.62	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-400-36 hrs	218.59, 245.75, 287.24, 401.99, 503.11, 607.08, 1312.97 658.99 820.87	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]

Tabla 22. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 316L/Oxidación.

Condición	Picos (cm ⁻¹)	Correspondencia Química
O2-100-36 hrs	819.63	Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-200-36 hrs	222.11, 247.06, 292.63, 405.21, 500.49, 607.08 657.26, 1312.97 815.62	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Lepidocrocita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69]
O2-300-36 hrs	218.59, 244.44, 283.64, 401.66, 501.80, 604.22, 665.93 820.87 1309.78	Hematita (Fe ₂ O ₃) [23][57] Magnetita [57] Silicato (Fe ₂ SiO ₄)[69] Lepidocrocita [57]

O2-400-36 hrs	215.76, 283.64, 404.63, 496.54, 602.9, 1312.97 820.87	Hematita (Fe_2O_3) [23][57] Silicato (Fe_2SiO_4)[69]
---------------	---	---

Tabla 23. Picos Raman identificados en la superficie del acero AISI 1020/Oxidación.

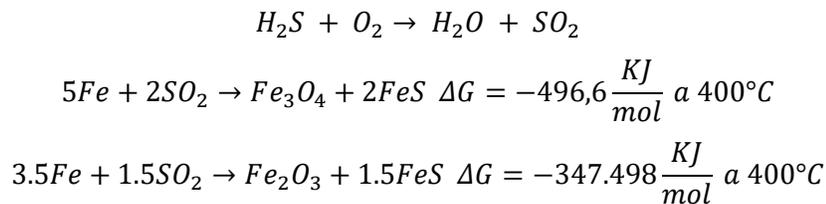
2.4 Análisis de Resultados y discusión

Óxido/Sulfidación

De acuerdo a la información obtenida en las secciones transversales y análisis composicional Raman, es posible definir una secuencia de depositación que describe progresivamente la formación de las capas de la siguiente forma y es esquematizada en la Figura 59; en los perfiles composicionales EDS de los aceros ferríticos T91, T92 y el acero austenítico 316L se identifica mayor contenido de Cromo y azufre en la base de la capa, esto sugiere la formación de un fino estrato de óxidos de Cromo y azufre, además de sulfuros de Cromo tipo Cr_xS_y que se forman inicialmente en la interfaz capa/sustrato como fue descrito por K. Nützmán et al (2018) [42]; además por medio de espectroscopia Raman se identificaron óxidos de Cromo como el, Cr_2O_5 , Cr_8O_{21} , Cr_2O_3 , Cr_3O_8 , la aparición temprana (100°C-12 hrs) de estos óxidos de cromo sobre el sustrato, ofrecen una protección superior contra los procesos de corrosión asociados a la óxido/sulfidación ya que estos poseen una actividad química superior y por consiguiente una estabilidad termodinámica elevada.

Sulfuros de Hierro tipo FeS aparecen en los aceros T91, T92 y 316L partir de 200°C-12 horas (con estructura semi cristalina representada por sus picos característicos en 208 cm^{-1} y 281 cm^{-1} y cristalina en 208 cm^{-1} , 260 cm^{-1} y 298 cm^{-1} [51]) otros picos adicionales a 356 cm^{-1} y 387 cm^{-1} fueron reportados por J.A. Bourdoiseau et al [70], estas bandas presentan un corrimiento significativo pasando de 209.52 cm^{-1} a 214.96 cm^{-1} y de 283.64 cm^{-1} a 272.83 cm^{-1} , correspondiendo este corrimiento a la aparición simultánea de FeS, Hematita y Magnetita, cuyos picos representativos están ubicados en 220 cm^{-1} , 247 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 412 cm^{-1} , 498 cm^{-1} , 613 cm^{-1} , 1320 cm^{-1} para la Hematita y en 310 cm^{-1} , 540 cm^{-1} y 670 cm^{-1} para la Magnetita. Para dar apoyo a esta descripción, se presentan las siguientes

ecuaciones que muestran las reacciones de formación simultánea de la Magnetita y la Hematita con los sulfuros de hierro que se da en etapas tempranas e intermedias de formación (12-24 horas) para todas las aleaciones en estudio.



Ecuación 16. Reacciones de formación de Magnetita y la Hematita con Sulfuros de Fe [42]

Termodinámicamente la formación de la magnetita a partir de esta reacción es más favorable que la de la Hematita, pero ambas se dan espontáneamente; además, estequiométricamente es evidente la cantidad superior de FeS que aparece en las capas, respecto a la Magnetita y la Hematita.

Los sulfuros de hierro que aparecen inicialmente en la interfaz sustrato/capa tienen estructura cristalina amorfa caracterizada por tener vacancias y discontinuidades morfológicas que generan la formación de una capa porosa, al aumentar el tiempo de exposición a altas temperaturas la difusión de iones metálicos del sustrato y de las capas subyacentes continúa, hasta lograr la transformación del sulfuro inicial en Mackinawita pobremente cristalizada. Este producto de la corrosión se caracteriza por ofrecer poca protección al sustrato al ser poroso e inestable [71]; esta capa de Mackinawita actúa como una membrana semipermeable que permite el paso de los iones de S^{2-} provenientes de la atmósfera hacia el sustrato y la migración de iones Cr^{2+} y Fe^{2+} desde la aleación hacia la parte superior de esta pseudomenbrana, así por medio de esta secuencia se da lugar a la formación de: a) nuevas capas de Sulfuros de Hierro amorfos inmediatamente debajo de la capa inicial en la interfaz Sustrato/capa con picos ubicados en 208 cm^{-1} y 282 cm^{-1} [51], b) evolución de la mackinawita pobremente cristalizada en mackinawita más cristalizada con estructura tetragonal [70] con picos Raman ubicados en 208 cm^{-1} , 260 cm^{-1} y 298 cm^{-1} , c) transformación de la Mackinawita mucho más cristalina en FeS_2 cúbico con una forma octaedral truncada cuyos pico corresponden a 376 cm^{-1} y 341 cm^{-1} [52] y d) Óxidos de Cromo y Hierro sobre las capas sucesivas de FeS; la aparición sucesiva de capas de FeS en la base de ésta, hace que se disminuya la adherencia al sustrato y se presente

desprendimiento de la capa como pudo observarse en las imágenes de la morfología superficial adquiridas con SEM.

El pico más intenso de la Magnetita (Fe_3O_4) ubicado en 670 cm^{-1} aparece en el acero AISI 316L a 300°C -24 horas, en el acero T91 y T92 a 200°C -12 horas, y en el acero AISI 1020 aparece desde 100°C -24 horas; según esto, a mayor cantidad de Cromo en la aleación mayor es el tiempo y la temperatura de exposición necesario para lograr la formación de los óxidos de hierro tipo Magnetita y Hematita.

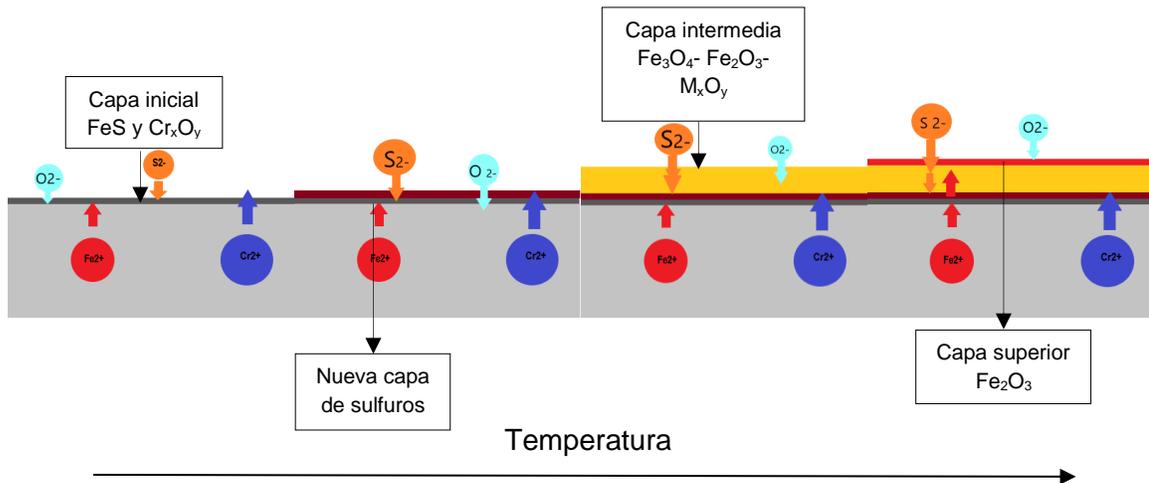


Figura 59. Mecanismo de deposición de capas de productos sulfurosos.

En el acero AISI 1020, la Hematita y la Magnetita son identificadas desde 100°C -36 hrs con picos en 220 cm^{-1} , 245.85 cm^{-1} , 287.24 cm^{-1} , 403.44 cm^{-1} , 497.07 cm^{-1} y 657.26 cm^{-1} respectivamente.

A partir de 200°C -12 horas estos picos aparecen nuevamente mezclados con los picos característicos del FeS mencionados anteriormente, gracias a la formación simultánea de estos compuestos en la superficie de la capa.

Esta capa inicial contiene además óxidos y sulfuros de Manganeso, Molibdeno, Silicio y Níquel que son identificados en los espectros Raman de las superficies (ver Tabla 16, Tabla 17, Tabla 18 y Tabla 19).

En los mapas de análisis químico elemental de la superficie (Figura 15, Figura 20, Figura 25), fue posible identificar elementos como el Cromo, el Oxígeno, el Manganeso, el Silicio y el Níquel a 200°C y 24 horas de exposición para las 3 aleaciones T91, T92 y AISI 316L.

Al crecer la capa con el tiempo de exposición y el aumento de temperatura, el porcentaje molecular de azufre, Cromo y Hierro decrece, contrario a lo que sucede con el Oxígeno, cuyo porcentaje molecular crece con el incremento de espesor de la capa. A valores intermedios de espesor de capa, se observa el desarrollo de óxidos de hierro estequiométricos como la magnetita (Fe_3O_4), la Wustita (FeO) y otros óxidos no estequiométricos identificados con Raman como la Maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), Óxidos de Cromo tipo Cr_xO_y y particularmente para los aceros T91 y T92, óxidos de vanadio no estequiométricos entre V_6O_{13} y V_2O_5 [47] (Tabla 16 y Tabla 17); además aparecen pequeños porcentajes moleculares de óxidos con aleantes de los aceros, como el óxido de Níquel, de Manganeso, y de Molibdeno y específicamente para el T92 el óxido de tungsteno que aparece muy esporádicamente debido a la alta volatilidad del W [18]. En la parte superior de los perfiles EDS de las capas formadas en los aceros con Cromo, es posible identificar una leve disminución del contenido de hierro, respecto a la tendencia mostrada a lo largo de la capa, siendo ésta asociada a la transformación de la Magnetita (Fe_3O_4) y aumento de la Hematita (Fe_2O_3), producto de esto se destaca la presencia de una delgada capa continua de este óxido en la interfaz gas/capa [42]; además de esta capa, se observa la presencia para el acero T91, de Dióxido de silicio, evidenciándose por el aumento en el porcentaje molecular de silicio en la capa externa del perfil transversal EDS (6.71-8.7% molecular, ver Figura 42 y Tabla 9). Este compuesto fue identificado además en la superficie de la capa por espectroscopia Raman. (Tabla 16 y Tabla 17) formado a 300°C -36 horas para la aleación ferrítica T91 y para la T92 a 300°C -24 horas. En el acero austenítico AISI 316L no se observan variaciones significativas en el porcentaje molecular del silicio. Los óxidos de silicio ofrecen protección contra los procesos corrosivos de los aceros expuestos a altas temperaturas.

La Figura 49, muestra el análisis químico EDS de la sección transversal de la capa formada sobre el acero AISI 1020, donde se identifica un incremento del contenido de azufre en 3 zonas puntuales ubicadas en la parte inferior, intermedia y superior de la capa, siendo el de la parte superior el más significativo. Este comportamiento es diferente al mostrado en las 3 aleaciones con cromo, dado que la ausencia de cromo representa una mayor tasa de disolución de los óxidos de hierro y un aumento en la movilidad o difusión de los sulfuros de hierro que toman su lugar en la capa del acero AISI 1020.

La alta resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables está dada por su capacidad de formar óxidos de Cromo tipo Cr_2O_3 , más específicamente cuando el porcentaje en peso de este aleante es superior al 12%, si este porcentaje es inferior como en el caso del acero

T91 y T92, el material es incapaz de formar una capa continua de este óxido protector y forma en su lugar óxidos tipo FeCrO_3 en solución sólida, producto de la solubilidad completa existente entre el óxido de Cromo Cr_2O_3 y el óxido de Hierro Fe_2O_3 [72]; lo anterior justifica la similitud de picos encontrados en los espectros Raman, los cuales pertenecen a los modos vibracionales E_g (290 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 609 cm^{-1} ,) y A_{1g} (501 cm^{-1}) [58][57][73] presentes en los espectros de estos 3 compuestos, es decir, la aparición de estos picos puede ser atribuida tanto para Hematita como para el Cr_2O_3 y para el FeCrO_3 .

Morfológicamente es posible notar mayor desprendimiento de las capas formadas en atmósfera de sulfidación el cual se puede dar debido a la acción de dos fenómenos: a) las transformaciones de fase que suceden en los estratos en contacto con el gas, que ocasionan fracturas interfaciales de tipo cizalla, por las diferencias en los coeficientes de expansión y las variaciones de temperatura, b) las fracturas que se observan sobre la superficie se dan por las transformaciones estequiométricas de fase de los óxidos que están sobre los estratos superiores o en contacto con el gas, se da por ejemplo por el exceso de vacancias de oxígeno o el ocupamiento por átomos sustitucionales que distorsionan reticularmente la red generando expansiones volumétricas produciendo fracturas.

Oxidación

Las capas formadas en los aceros analizados, bajo atmósfera de oxidación, mostraron una menor evolución de espesor que la contraparte en atmósfera de sulfuración, con morfologías más continuas, menor aparición de nódulos y menores indicios de desprendimiento de la capa del sustrato metálico; las capas formadas en atmósferas de oxidación están compuestas por óxidos de Fe y otros metales los cuales son más densos que los productos sulfurosos, confirmando así los resultados mostrados por H. Rojacz et al [45] en su trabajo de evaluación de las propiedades mecánicas de las capas formadas sobre diferentes aleaciones, en el cual se concluye que mientras más densa es la capa mejor es la adhesión de ésta al sustrato y mayor su estabilidad mecánica. A partir del análisis químico EDS se observó una mayor cantidad de Cr en la zona interna de la capa adyacente al metal, cumpliendo un papel protector en el acero contra procesos corrosivos posteriores a la oxidación debido a su alta estabilidad termodinámica; este elemento disminuye con el incremento de espesor de las capas esta tendencia es similar a la mostrada en atmósfera de oxidación-sulfidación, otra característica importante de estas capas está dada por el

aumento en la cantidad de oxígeno conforme crece la capa. Estas variaciones en el contenido de oxígeno a lo largo de la capa dan lugar a la formación de óxidos Metálicos en la zona intermedia de la capa.

Los espectros Raman de estas capas muestran las bandas características de la Hematita, la Magnetita, Lepidocrocita, la ferroxyhita y el Ferro-Silicato Fe_2SiO_4 (Ver Tabla 20, Tabla 21, Tabla 22 y Tabla 23), sin presentar los desplazamientos generados en los mismos aceros correspondientes a la sulfuración justificando así la afirmación acerca de la formación simultánea de estos óxidos de hierro con los sulfuros tipo FeS.

La Figura 60 muestra el diagrama de Ellingham correspondiente a los Óxidos de Hierro y el Silicato identificados en los espectros Raman, en este diagrama se puede notar que la Hematita tiene menor favorabilidad termodinámica que la Magnetita, pero esta última no fue identificada en los espectros de los aceros T91 y AISI 316L, esto debido a que para la oxidación sólo se realizaron experimentos por 36 horas y al igual que en los aceros sometidos al proceso de óxido-sulfidación a 36 horas la capa tiende a formar una capa externa de Hematita.

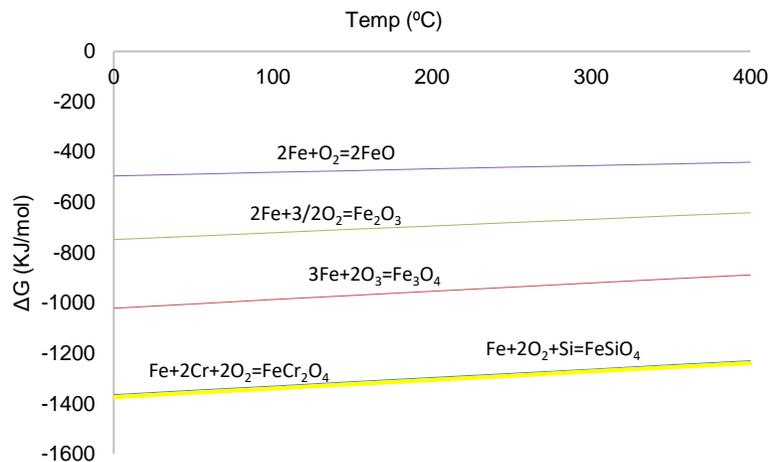


Figura 60. Diagrama de Ellingham para productos de oxidación.

De todos los aceros analizados, desde el punto de vista morfológico y composicional, la capa formada sobre la aleación Fe-9Cr-0.5Mo T92, presentó mayor protección al sustrato, ya que esta capa formada a 400°C-36 horas de exposición compuesta por Cr_2O_3 y MnO_2 , presentó una morfología homogénea sin grietas, estables termodinámicamente y de baja solubilidad.

3 Estabilidad de las capas formadas

3.1 Introducción

En este capítulo se muestra el desarrollo metodológico, presentación y análisis de resultados correspondientes a la simulación mediante el software HSC CHEMISTRY 6.0 para analizar la estabilidad de los componentes de las capas formadas en cada uno de los aceros T91, T92, AISI-316L y AISI-1020. Estos resultados fueron relacionados con los datos obtenidos de las evaluaciones en el microscopio de fuerza atómica en los modos eléctrico KPFM y de fuerza pinpoint™. El primero para determinar el potencial eléctrico superficial y la función trabajo y el segundo para determinar la rigidez y la fuerza de adhesión de cada capa formada. Adicionalmente, se empleó una metodología basada en fundamentación Raman sin contacto y con calentamiento, para determinar las propiedades térmicas de cada capa, las cuales fueron correlacionadas con las soluciones obtenidas en AFM y HSC.

3.2 Materiales y métodos

3.2.1 Simulación termodinámica

La simulación termodinámica se realizó con el software HCS Chemistry 6.0, Con el fin de anticipar la aparición de posibles elementos y evaluar su estabilidad termodinámica, este programa permitió la construcción de los diagramas de fase de fase correspondientes a las condiciones de trabajo simuladas en el laboratorio para cada acero para obtener

valores de actividad química, los cuales son directamente proporcionales a la estabilidad termodinámica en equilibrio.

3.2.2 Mapeo Raman

Se realizaron mapas espectrales Raman de 20 x 20 μm con el fin de comparar los anchos de banda a la altura media del pico (FWHM) de las bandas identificadas en cada aleación, para así comparar en grado de ordenamiento cristalino de cada compuesto formado en las capas de las aleaciones para establecer parámetros comparativos de estabilidad termodinámica y química de estas capas.

3.2.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se empleó un microscopio de fuerza atómica (*NX10, Park Systems*) en el modo de contacto *PinPoint™* (propio de *Park Systems*) para determinar algunas propiedades mecánicas superficiales representativas en los óxidos formados sobre cada uno de los aceros y el modo de no contacto en el módulo de KPFM (*Kelvin Probe Force Microscopy*) para determinar la función trabajo y el potencial superficial de las capas obtenidas.

3.2.3.1 Modo de modulación de fuerza *PinPoint™*

Análisis físico-mecánicos de la superficie de las capas obtenidas por óxido/sulfidación sobre cada uno de los aceros, fue realizado mediante el módulo AFM de modulación de fuerza empleando una punta (FMR, *Nanosensors*) con una constante de fuerza de 2,8 N/m y una frecuencia de resonancia de 75 kHz.

Se analizaron estas propiedades de la superficie con el siguiente procedimiento: primero se realizaron mapeos topográficos de 15x15 μm con una resolución de 256x256 píxeles y posteriormente fueron tomados 3 puntos representativos de cada muestra, donde cada toma corresponde a una curva de Fuerza/Distancia, con la cual, es posible obtener la

rigidez y la energía de adhesión de la capa. Estos valores fueron promediados para obtener el error experimental.

3.2.3.2 Microscopia de fuerzas electrostáticas KPFM

Por medio de la sonda Kelvin de esta herramienta es posible medir la diferencia de potencial entre la punta conductora del AFM y la superficie de la muestra [74]; en este trabajo se realizaron mapeos de 15x15 μm con una resolución de 256x256 pixeles, del potencial de superficie de la muestra y la función trabajo asociada. Para obtener estos resultados se empleó una punta conductora (NCSTAu, *Nanosensors*) con una constante de fuerza de 7.4 N/m y una frecuencia de resonancia de 160 kHz.

Es posible relacionar muchos fenómenos superficiales a escala atómica con la función trabajo tales como las propiedades eléctricas a escala nanométrica, la estabilidad de las estructuras y la composición local de superficie [74].

La diferencia de potencial de contacto medida por medio de esta técnica es definida como V_{CPD} (*Contact potencial difference*) y está definida por la siguiente expresión:

$$V_{CPD} = \frac{\varphi_{tip} - \varphi_{sample}}{-e}$$

Ecuación 17. Diferencia de potencial de contacto, (mV) [74].

Donde,

φ_{tip} = Función trabajo de la punta (eV): 4.6 eV

φ_{sample} = Función trabajo de la muestra (eV)

e = Carga del electrón ($1.602 \cdot 10^{-19}$ J)

3.2.4 Termometría mico-Raman confocal

La espectroscopia Raman térmica sin contacto se usó para determinar la conductividad térmica de las capas obtenidas en cada uno de los aceros y sus relaciones con la evolución

estructural analizada en el anterior capítulo, el cual corresponde al objetivo principal de esta investigación; La metodología experimental usada en este trabajo se desarrolló en dos etapas; la primera consistió en realizar la adquisición del espectro Raman de cada capa formada en los aceros de interés, variando la potencia del láser, iniciando con una potencia de 30mW y con aumentos progresivos de 5mW hasta alcanzar 45mW (30-35-40-45 mW). Luego se graficaron los datos de Potencia absorbida vs Posición del pico Raman. La potencia absorbida se calculó multiplicando la potencia total aplicada por el coeficiente de absorción de la superficie de la muestra α :

$\alpha = \frac{4\pi k}{532nm} = 0.0118 \text{ nm}^{-1}$, donde k = coeficiente de extinción = 0,5080 (estos valores fueron tomados de [75]). En esta etapa se empleó el mismo objetivo de 50x de la etapa anterior, cuyo radio del spot $r_o=0.34 \mu\text{m}$, fue calculado mediante la Ecuación 18 [76]; donde λ es la longitud de onda del láser de excitación (532 nm) y NA es el número de apertura del lente de larga distancia *Olympus LMPLFLN DE 50x (0.5)*; la pendiente obtenida del ajuste lineal de puntos de la variación de la potencia vs posición del pico Raman, representa el segundo coeficiente denominado K_p [$\text{cm}^{-1}/\mu\text{W}$] [34].

$$r_o = \frac{\lambda}{\pi NA}$$

Ecuación 18. Radio del spot del láser de excitación.

En la segunda etapa del procedimiento termométrico, se realizó una calibración térmica por medio de un calentamiento uniforme de la muestra en una placa de temperatura controlada (*Linkam THMS600*), iniciando desde la temperatura ambiente y hasta 400°C, con aumentos progresivos de 80°C (21-80-160-240-320-400°C). Una vez alcanzada cada temperatura y después de un tiempo de estabilización de 10 minutos, se focalizó el láser sobre las muestras y se realizó la adquisición del espectro Raman, registrando la posición exacta de cada uno de los picos presentes en el espectro; luego se procedió a construir la gráfica de Temperatura vs posición del pico Raman con un ajuste lineal, cuya pendiente representa un coeficiente de temperatura denominado K_T [cm^{-1}/K] [34].

Con los coeficientes obtenidos K_T y K_p , se calcula la Resistencia térmica total R_m [K/W] como se muestra en la Ecuación 19 [77].

$$R_m = \frac{K_p}{K_T}$$

Ecuación 19. Resistencia térmica total.

Esta resistencia térmica permite calcular la resistencia térmica interfacial R_i [Km^2/W] entre el óxido y el sustrato a partir de la relación mostrada en la Ecuación 20 [34].

$$R_i = R_m A$$

Ecuación 20. Resistencia térmica interfacial.

Donde A representa el área del spot o área de calentamiento, la cual para el radio del spot anteriormente calculado corresponde a $3.6 \times 10^{-13} \text{ m}^2$.

Finalmente por definición, se obtiene la conductancia térmica interfacial G_i [W/Km^2], dada por el inverso de la resistencia térmica interfacial ($1/R_i$) [34].

La conductividad térmica K [W/mK] de cada una de las capas obtenidas, se puede calcular de acuerdo a la potencia del láser y el aumento de la temperatura, a partir de parámetros geométricos como se muestra en la Ecuación 21 [34], siendo esta expresión obtenida a partir de la ecuación de distribución de flujo de calor radial [78].

$$K = \frac{K_T}{2\pi h K_p}$$

Ecuación 21. Conductividad térmica de una capa soportada.

En la Figura 61. Montaje experimental del método termométrico micro Raman confocal se muestra un esquema del funcionamiento de la técnica de calentamiento localizado en un punto específico de la capa inicialmente con el láser Raman y en segunda instancia con la placa de calentamiento.

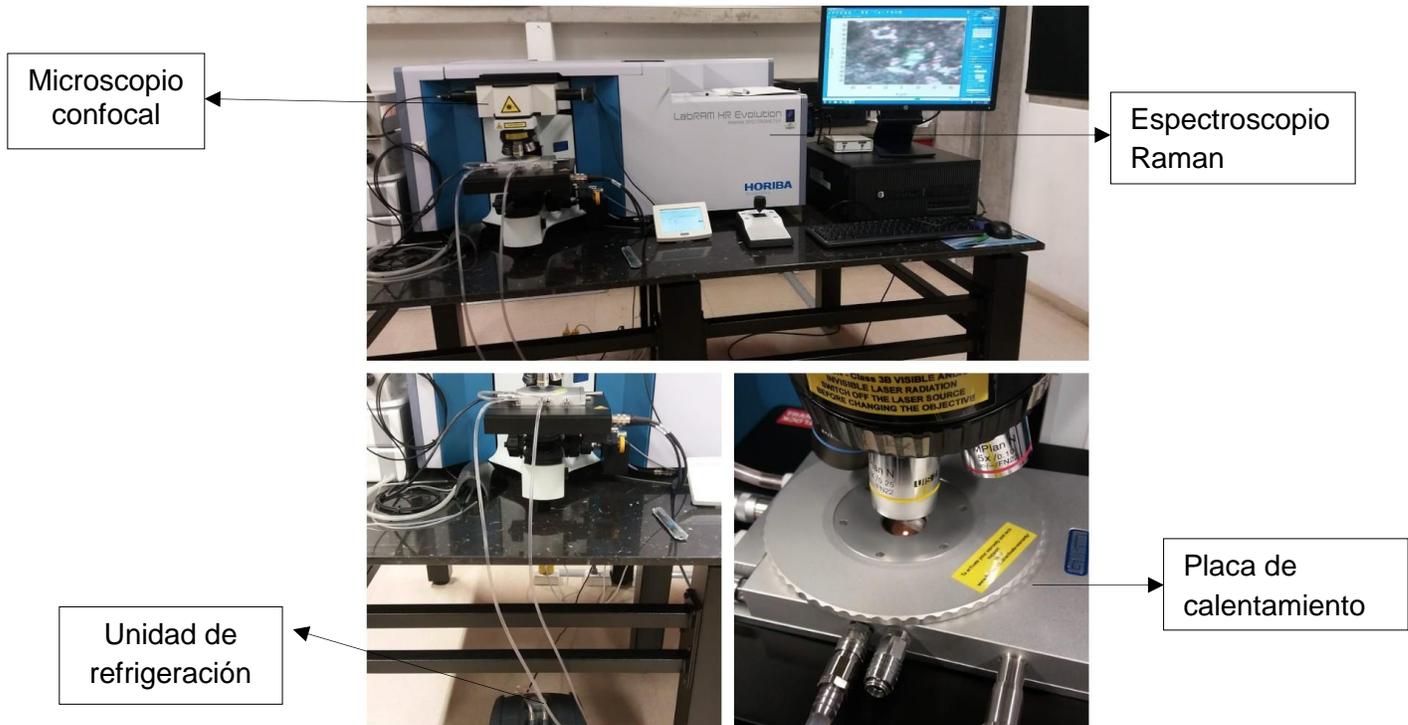


Figura 61. Montaje experimental del método termométrico micro Raman confocal.

Fuente: Elaboración del autor.

3.3 Resultados

3.3.1 Simulación termodinámica

3.3.1.1 Diagrama de equilibrio acero Fe-9Cr-1Mo T91

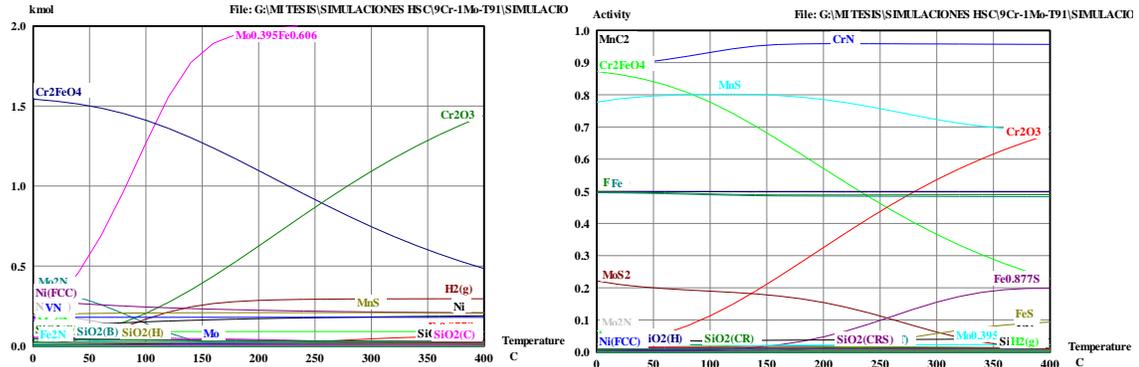


Figura 62. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para acero T91 en atmósfera de trabajo.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0.

En total se identifican en la simulación 523 especies de las cuales las que tienen mayor actividad química se muestran en la Tabla 24.

Temp °C	100	Temp °C	200	Temp °C	300	Temp °C	400
Comp		Comp		Comp		Comp	
MnC ₂	1.000						
MnS	0.992	MnS	0.998	MnS	0.997	MnS	0.996
CrN	0.926	CrN	0.959	CrN	0.959	CrN	0.958
Cr ₂ FeO ₄	0.707	Cr ₂ FeO ₄	0.518	N ₂ (g)	0.498	Cr ₂ O ₃	0.626
N ₂ (g)	0.499	N ₂ (g)	0.498	Cr ₂ O ₃	0.498	N ₂ (g)	0.498
Fe(A)	0.492	Fe(A)	0.487	Fe(A)	0.487	Fe(A)	0.488
Fe	0.489	Fe	0.483	Fe	0.482	Fe	0.482
Cr ₂ O ₃	0.105	Cr ₂ O ₃	0.303	Cr ₂ FeO ₄	0.330	Cr ₂ FeO ₄	0.204

Tabla 24. Actividad química de los compuestos simulados en el acero T91

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

El sulfuro de Manganeso, Cromita (Cr₂FeO₄) y el óxido de Cromo (Cr₂O₃) son los elementos con mayor estabilidad termodinámica y que además fueron identificados en los espectros de la capa formada sobre esta aleación.

3.3.1.2 Diagrama de equilibrio acero Fe-9Cr-0.5Mo T92

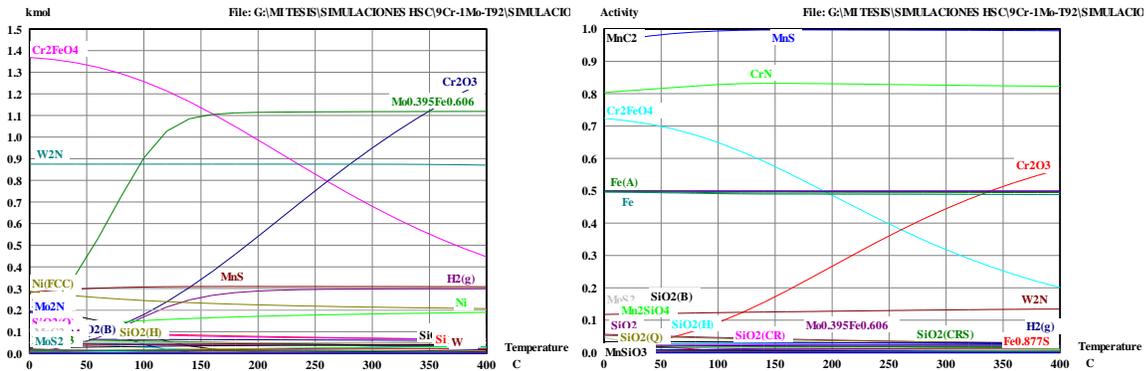


Figura 63. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para acero T92 en atmósfera de trabajo.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

En total se identifican en la simulación 600 especies de las cuales las que tienen mayor actividad química se muestran en la Tabla 25

Temp °C Comp	100	Temp °C Comp	200	Temp °C Comp	300	Temp °C Comp	400
MnC ₂	1.000						
MnS	0.994	MnS	0.997	MnS	0.996	MnS	0.995
CrN	0.834	CrN	0.837	CrN	0.833	CrN	0.829
Cr ₂ FeO ₄	0.649	N ₂ (g)	0.498	N ₂ (g)	0.498	Cr ₂ O ₃	0.568
N ₂ (g)	0.499	Fe(A)	0.493	Fe(A)	0.494	N ₂ (g)	0.498
Fe(A)	0.494	Fe	0.489	Fe	0.489	Fe(A)	0.494
Fe	0.491	Cr ₂ FeO ₄	0.486	Cr ₂ O ₃	0.445	Fe	0.488
W ₂ N	0.119	Cr ₂ O ₃	0.267	Cr ₂ FeO ₄	0.317	Cr ₂ FeO ₄	0.200
Cr ₂ O ₃	0.093	W ₂ N	0.123	W ₂ N	0.127	W ₂ N	0.129

Tabla 25. Actividad química de los compuestos simulados en el acero T92.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

Los compuestos más estables que lograron ser identificados con espectroscopía Raman son Cr₂O₃, Cr₂FeO₄.

3.3.1.3 Diagrama de equilibrio AISI 316L

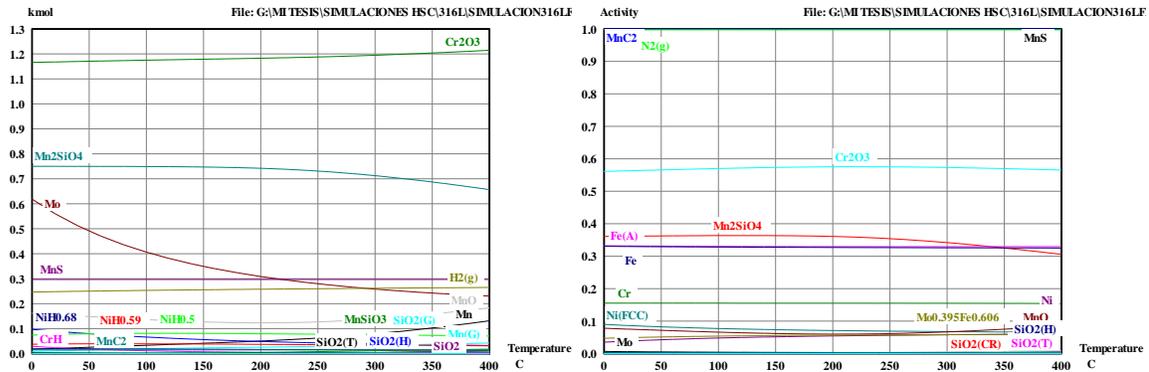


Figura 64. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para acero AISI 316L en atmósfera de trabajo.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

En total se identifican en la simulación 381 especies de las cuales las que tienen mayor actividad química se muestran en la Tabla 26.

Temp ^o C Comp	100	Temp ^o C Comp	200	Temp ^o C Comp	300	Temp ^o C Comp	400
MnS	1.000	MnS	1.000	MnS	1.000	MnS	1.000
MnC ₂	1.000						
N ₂ (g)	0.997						
Cr ₂ O ₃	0.570	Cr ₂ O ₃	0.575	Cr ₂ O ₃	0.573	Cr ₂ O ₃	0.565
Mn ₂ SiO ₄	0.364	Mn ₂ SiO ₄	0.361	Mn ₂ SiO ₄	0.342	Mn ₂ SiO ₄	0.306
Fe(A)	0.330	Fe(A)	0.330	Fe(A)	0.329	Fe(A)	0.329
Fe	0.328	Fe	0.327	Fe	0.326	Fe	0.325
Cr	0.155	Cr	0.155	Cr	0.155	Cr	0.155
Ni(FCC)	0.077	Ni(FCC)	0.071	Ni(FCC)	0.068	Ni(FCC)	0.066
MnO	0.066	MnO	0.060	MnO	0.067	MnO	0.085

Tabla 26. Actividad química de los compuestos simulados en el acero AISI 316L.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

Los compuestos más estables que se pudieron identificar con espectroscopia Raman son Cr₂O₃, MnO.

3.3.1.4 Diagrama de equilibrio AISI 1020

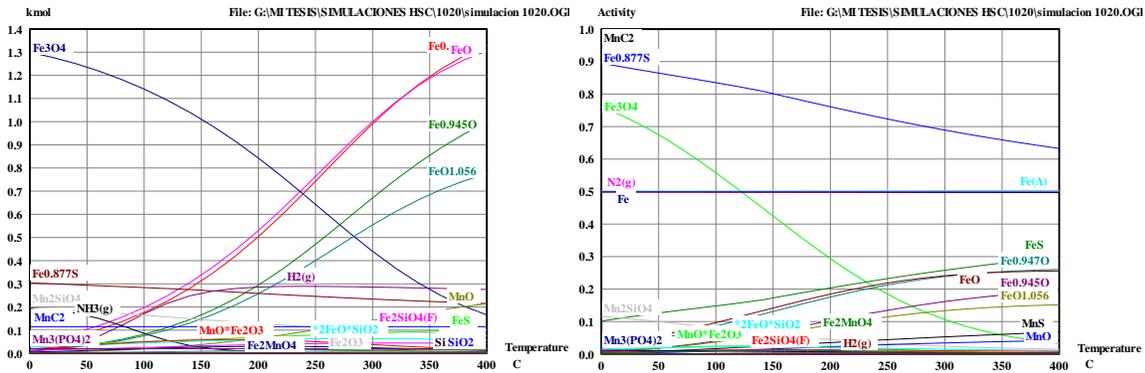


Figura 65. Diagrama de estabilidad termodinámica simulado para el acero AISI 1020 en atmósfera de trabajo.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

En total se identifican en la simulación 439 especies de las cuales las que tienen mayor actividad química se muestran en la Tabla 27.

Temp °C Comp	100	Temp °C Comp	200	Temp °C Comp	300.000	Temp °C Comp	400
MnC ₂	1.000	MnC ₂	1.000	MnC ₂	1.000	MnC ₂	1.000
Fe _{0.877} S	0.835	Fe _{0.877} S	0.761	Fe _{0.877} S	0.689	Fe _{0.877} S	0.633
Fe ₃ O ₄	0.558	Fe(A)	0.502	Fe(A)	0.503	Fe(A)	0.503
Fe(A)	0.501	N ₂ (g)	0.499	N ₂ (g)	0.499	N ₂ (g)	0.498
N ₂ (g)	0.499	Fe	0.498	Fe	0.498	Fe	0.497
Fe	0.499	Fe ₃ O ₄	0.294	FeS	0.258	FeS	0.299
FeS	0.148	FeS	0.204	FeO	0.241	Fe _{0.947} O	0.261
FeO	0.097	FeO	0.185	Fe _{0.947} O	0.239	FeO	0.256
Fe _{0.947} O	0.086	Fe _{0.947} O	0.176	Fe _{0.945} O	0.162	Fe _{0.945} O	0.196
Mn ₂ SiO ₄	0.081	Fe _{0.945} O	0.103	FeO _{1.056}	0.134	FeO _{1.056}	0.152
Fe _{0.945} O	0.040	FeO _{1.056}	0.090	Fe ₃ O ₄	0.106	MnS	0.068
FeO _{1.056}	0.037	Mn ₂ SiO ₄	0.045	MnS	0.053	MnO	0.042
MnO*Fe ₂ O ₃	0.024	MnS	0.035	MnO	0.034	Fe ₃ O ₄	0.032
*2FeO*SiO ₂	0.022	MnO	0.023	Mn ₂ SiO ₄	0.024		
MnS	0.017	*2FeO*SiO ₂	0.020				
		MnO*Fe ₂ O ₃	0.020				

Tabla 27. Actividad química de los compuestos simulados en el acero AISI 1020.

Fuente: Elaboración del autor HSC Chemistry 6.0

Los compuestos más estables que se pudieron identificar con espectroscopia Raman son FeS, MnO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, SiO₂ y algunos óxidos no estequiométricos.

3.3.2 Mapeo Raman de las capas formadas en atmósfera de oxidación-sulfidación según grado de cristalinidad

En los mapas mostrados a continuación se muestra el espectro Raman completo del área mostrada en la sección anterior de mapas raman y la interpretación gráfica por ancho de banda a la altura media del pico discretizadas en 3 zonas:

Zona roja: Los modos vibracionales ubicados en esta zona (entre 200cm⁻¹ - 400cm⁻¹ para sulfuros y 400 cm⁻¹ - 700 cm⁻¹ para óxidos) son las bandas más fuertes del tipo tensión simétrica, cuya posición en el espectro está determinada por la distancia Fe-O, y cuya amplitud aumenta sensiblemente según la cantidad de vacancias de oxígeno presentes.

Otro tipo de modo vibracional son los modos reticulares (<200 cm⁻¹) que reflejan el orden cristalino de largo alcance y dependen en gran medida del peso atómico de los elementos presentes, y finalmente los modos vibracionales tipo libracionales u oscilaciones armónicas (entre 150 cm⁻¹ y 400cm⁻¹) las cuales son muy sensibles al desorden de corto alcance [23] (en esta zona se encuentran los picos correspondientes a los sulfuros de hierro y los de la Hematita).

Zona azul: En esta zona también se encuentran los modos vibracionales de tipo tensión simétrica (entre 400cm⁻¹ - 700cm⁻¹ para los óxidos) sensibles a las vacancias de oxígeno y los modos vibracionales de tipo flexión o *bending* (entre 400 cm⁻¹ – 500cm⁻¹ para óxidos y menores longitudes de onda para sulfuros) cuya amplitud de pico aporta muchas información acerca del ordenamiento de corto alcance correspondiente a 1~5 nm alrededor del enlace, estos picos corresponden principalmente a los óxidos de cromo y la Magnetita.

Zona verde: las bandas ubicadas entre 1000 y 1500 cm⁻¹ describen las interacciones como combinaciones y anarmónicos presentados entre la luz del láser y los niveles electrónicos [23], en esta zona se identifica principalmente un pico fuerte que corresponde al pico final de la Hematita, las bandas D y G del enlace C-C y las interacciones de la banda G con la banda del NiO [61]. Los compuestos más cristalinos corresponden a color amarillo y los menos cristalinos a color azul. De acuerdo con esto, un menor FWHM corresponde a compuestos más cristalinos y con probable mayor estabilidad termodinámica.

A continuación, se muestran los Mapas Raman obtenidos para cada aleación en los cuales, se muestra un menor FWHM para la zona roja y zona azul en el acero AISI 316L, en otras palabras, si se comparan las capas formadas sobre todas las aleaciones, la capa formada sobre ésta, presenta mayor estabilidad termodinámica; y si se comparan las dos aleaciones ferríticas T91 y T92, la capa formada sobre el acero T91 muestra un FWHM ligeramente menor en la zona roja correspondiente a Sulfuros de hierro y Hematita; en la zona azul y verde correspondiente a los óxidos de Cromo, óxidos de Hierro y otros óxidos metálicos (identificados en las Tabla 16 y Tabla 17) los mapas muestran un FWHM menor en la capa formada sobre el acero T92.

3.3.2.1 Mapa acero Fe-9Cr-1Mo T91

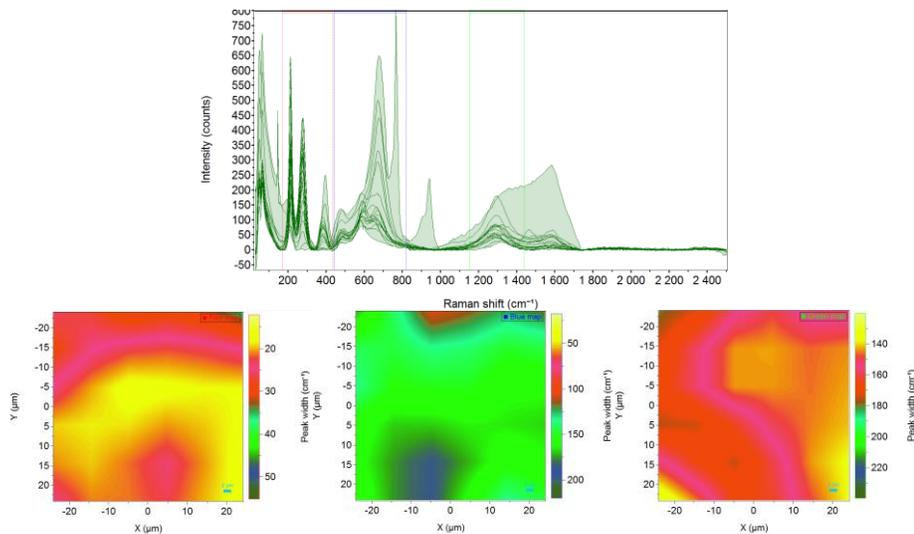


Figura 66. Mapa Raman por FWHM acero Fe-9Cr-1Mo T91

3.3.2.2 Mapa acero Fe-9Cr-0.5Mo T92

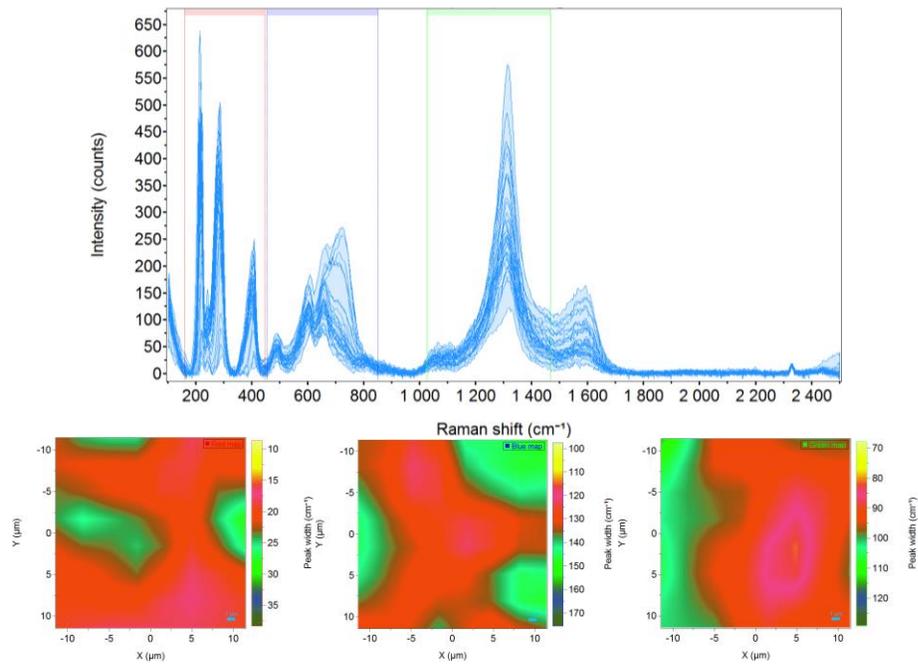


Figura 67. Mapa Raman por FWHM acero Fe-9Cr-0.5Mo T92

3.3.2.3 Mapa acero AISI 316L

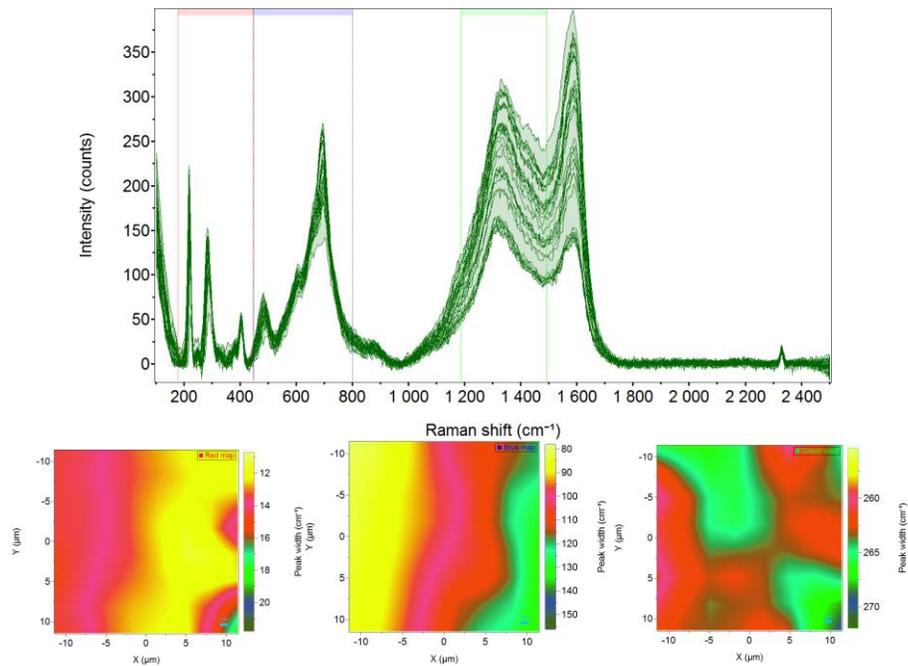


Figura 68. Mapa Raman por FWHM acero AISI 316L

3.3.2.4 Mapa Acero AISI 1020

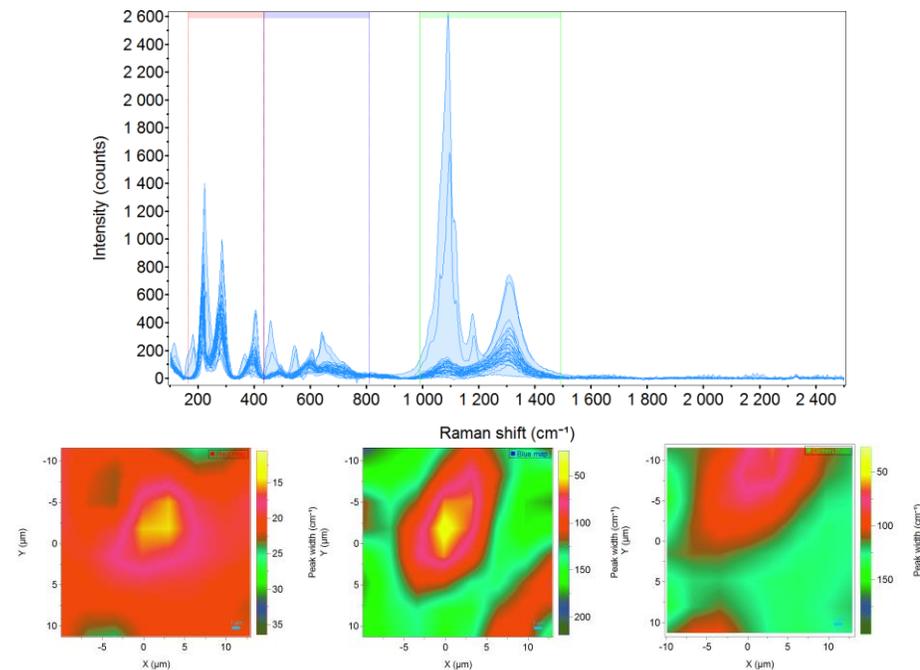


Figura 69. Mapa Raman por FWHM acero AISI 1020

3.3.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

3.3.3.1 Modo de modulación de fuerza *PinPoint*TM

Empleando este modo de operación del microscopio de fuerza atómica y después de realizar la respectiva calibración de la constante de deformación de la punta se obtuvieron curvas de fuerza vs distancia para cada una de las superficies de las capas. Dado que este modelo aún no se encuentra bien desarrollado por el desconocimiento de las dimensiones geométricas reales de la punta y la variación de la rigidez de la viga con la penetración de las capas, se usó la herramienta *slope adjust* del software XEI de adquisición y procesamiento de mapas y espectros AFM, para obtener una aproximación semicuantitativa de la elasticidad como variación del distancia con la aplicación de la carga, y de la dureza de la capa correlacionando con la profundidad de indentación. Es importante resaltar que los valores reportados no son absolutos pero sus diferencias pueden mostrar

la influencia de las diferencias de composición de las capas en las propiedades mecánicas de estas. En el capítulo anterior se definió la composición de la capa externa e intermedia de las capas formadas principalmente por Hematita y Magnetita respectivamente tanto para óxido/sulfidación como para la oxidación, por lo tanto, se trabajó con un módulo de Poisson promedio reportado por D. Chicot et al [79], para la hematita y la magnetita igual a 0.235.

Las propiedades mecánicas (Elasticidad, Energía de adhesión y Profundidad de indentación) se promediaron y reportaron con su desviación estándar a partir de 3 mediciones independientes tomadas en cada capa.

3.3.3.1.1 AFM Acero Fe-9Cr-1Mo T91

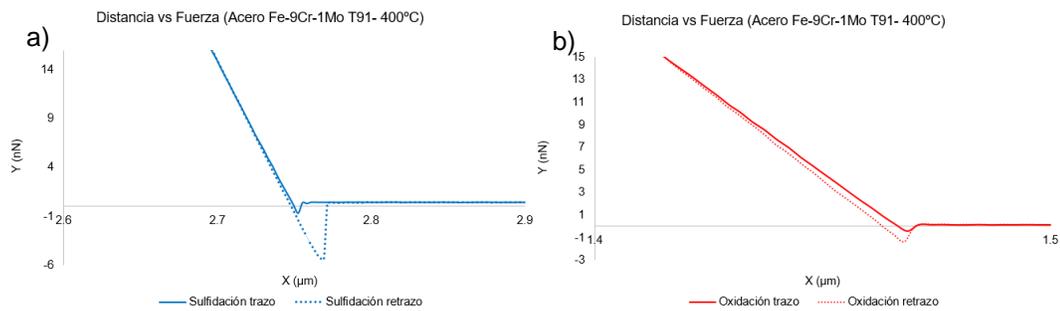


Figura 70. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero Fe-9Cr-1Mo T91 a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación

Sulfidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
T91-400°C-36 hrs	0.30 ± 0.04	7.52E-18 ± 1.02E-17	6.24 ± 1.33
Oxidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
T91-400°C-36 hrs	0.32 ± 0.04	6.72E-18 ± 5.93E-18	3.62 ± 0.81

Tabla 28. Propiedades mecánicas de la capa en el acero Fe-9Cr-1Mo T91.

Fuente: Elaboración del autor.

3.3.3.1.2 AFM Acero Fe-9Cr-0.5Mo T92

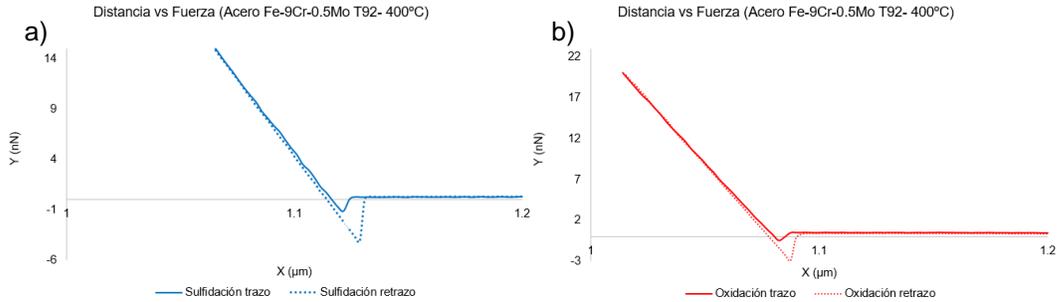


Figura 71. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación

Sulfidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
T92-400°C-36 hrs	0.30 ± 0.01	2.03E-17 ± 1.11E-17	2.9 ± 0.94
Oxidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
T92-400°C-36 hrs	0.31 ± 0.005	1.17E-17 ± 1.02E-17	1.33 ± 1.23

Tabla 29. Propiedades mecánicas de la capa en el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.

Fuente: Elaboración del autor.

3.3.3.1.3 AFM Acero AISI 316L

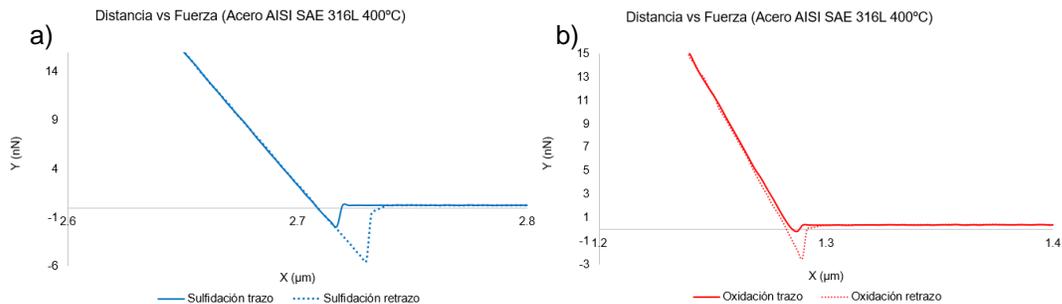


Figura 72. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero AISI 316L a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación

Sulfidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
316L-400°C-36 hrs	0.29 ± 0.02	$5.635E-17 \pm 3.32E-17$	8.2 ± 0.99
Oxidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
316L-400°C-36 hrs	0.32 ± 0.01	$1.25E-17 \pm 1.248E-17$	3.42 ± 0.73

Tabla 30. Propiedades mecánicas de la capa en el acero AISI 316L.

Fuente: Elaboración del autor.

3.3.3.1.4 AFM Acero AISI 1020

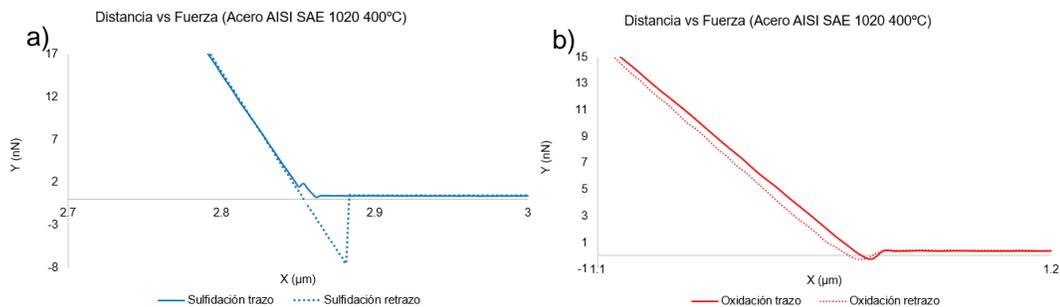


Figura 73. Curva de esfuerzo vs deformación de la capa formada en acero AISI 1020 a) Óxido/Sulfidación y b) Oxidación

Sulfidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
1020-400°C-36 hrs	0.26 ± 0.02	$1.4E-16 \pm 1.8E-16$	20.31 ± 1.6
Oxidación			
Muestra	Elasticidad (nN/nm)	Energía de adhesión (J)	Profundidad (nm)
1020-400°C-36 hrs	0.28 ± 0.008	$7.09E-19 \pm 2.73E-19$	7.53 ± 2.26

Tabla 31. Propiedades mecánicas de la capa en el acero AISI 1020.

Fuente: Elaboración del autor.

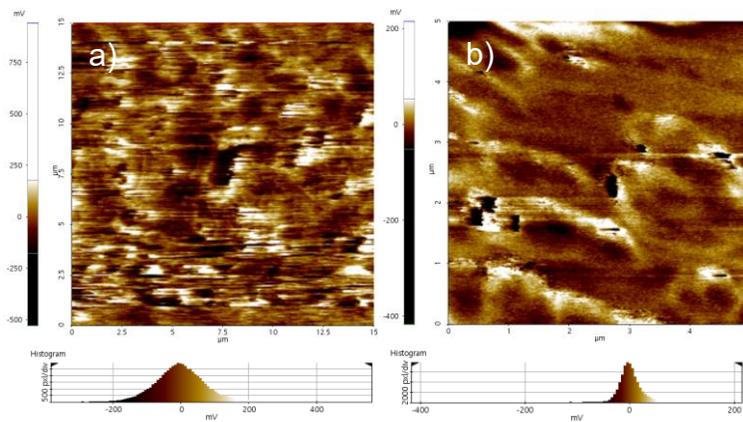
Al comparar las curvas de Fuerza vs Distancia (separación entre la punta y la muestra), de las capas de óxido/sulfidación con las capas de oxidación mostradas en las Figura 70- Figura 73 es posible identificar una mayor longitud en la curva de retraso de la punta en las capas de óxido/sulfidación comparada con la curva de retraso de las capas de oxidación; lo anterior puede explicarse dado que el punto final de este segmento de la curva de retraso representa el punto donde la punta se desprende libremente de las fuerzas

adhesivas entre los átomos de la superficie de la punta con los de la capa [80][81], es posible afirmar que los elementos que conforman superficialmente las capas formadas en atmósfera de óxido/sulfidación tienen mayor energía de adhesión.

Los valores obtenidos para elasticidad son en general muy cercanos para todas las aleaciones, debido a que tanto para óxido/sulfidación como para oxidación la parte superficial de la capa (1-2 μm), está compuesta principalmente por Hematita, como fue descrito en el capítulo anterior y además la profundidad de la indentación es muy baja comparada con el espesor de la capa. pero es posible notar una clara tendencia de las capas formadas en atmósfera de óxido/sulfidación a ser más elásticas que las formadas en atmósferas de oxidación.

3.3.3.2 Microscopia de fuerzas electrostáticas SKPM

Esta técnica de medición del diferencial de potencial entre la punta y la muestra se empleó sin aplicar un voltaje inicial a la punta con el fin de simplificar los cálculos y poder aplicar la Ecuación 17 directamente [74]. La metodología consiste en tomar del Software de procesamiento de mapas AFM el valor de la media correspondiente al diferencial de potencial de superficie y despejar la función trabajo de la muestra.



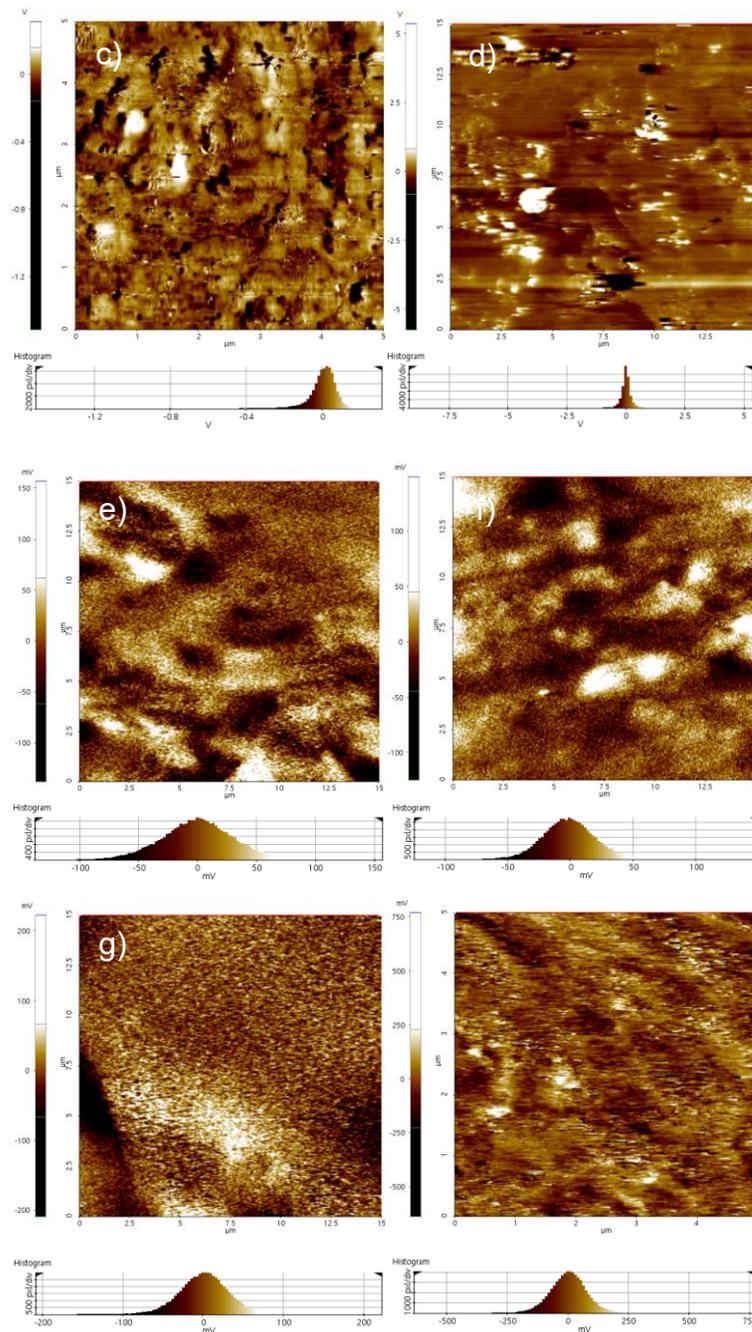


Figura 74. Potencial de superficie de la capa en el acero Fe-9Cr-1Mo T91 a) Sulfidación Y b) Oxidación; Fe-9Cr-0.5Mo T92 c) Sulfidación Y d) Oxidación; AISI 316L e) Sulfidación Y f) Oxidación; AISI 1020 g) Sulfidación Y h) Oxidación

Fuente: Elaboración del autor

En la Tabla 32 se muestran los resultados de potencial de superficie producidos por las fuerzas electrostáticas de largo alcance entre la punta y la muestra, que son directamente

proporcionales a la reactividad química de la superficie de la muestra, obtenidas por la técnica SKPM, y el cálculo de la función trabajo de la superficie de la capa obtenido al emplear la Ecuación 17 y el valor calculado de φ_{tip} (Función trabajo de la punta).

De estos resultados se puede deducir que las aleaciones con Cromo forman en su superficie capas de óxido/sulfidación con mayor potencial de superficie y por ende más estables que las obtenidas en atmósfera de oxidación. Caso contrario al presentado por la aleación AISI 1020 (sin Cromo) la cual forma capas con mayor potencial de superficie en atmósfera de oxidación que en la de óxido/sulfidación.

Muestra	Sulfidación		Oxidación	
	Potencial de superficie (mV)	Función trabajo (eV)	Potencial de superficie (mV)	Función trabajo (eV)
T91-400°C-36- hrs	106.00	4.71	24.798	4.625
T92-400°C-36- hrs	189	4.789	54	4.654
316L-400°C-36- hrs	24.536	4.625	17.398	4.617
1020-400°C-36- hrs	25.629	4.626	61	4.661

Tabla 32. Potencial de superficie y función trabajo de las superficies de las capas.

Fuente: Elaboración del autor.

3.3.4 Termometría micro-Raman confocal

Se desarrolló la termometría Raman en dos pasos para cada aleación, a continuación, se muestran las gráficas generadas en cada etapa de la medición y la línea punteada correspondiente a la regresión de ajuste lineal.

3.3.4.1 Termometría en capa de acero Fe-9Cr-1Mo T91

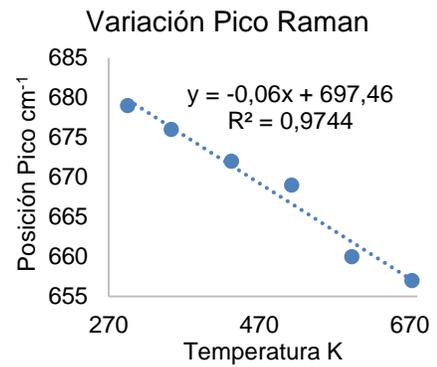
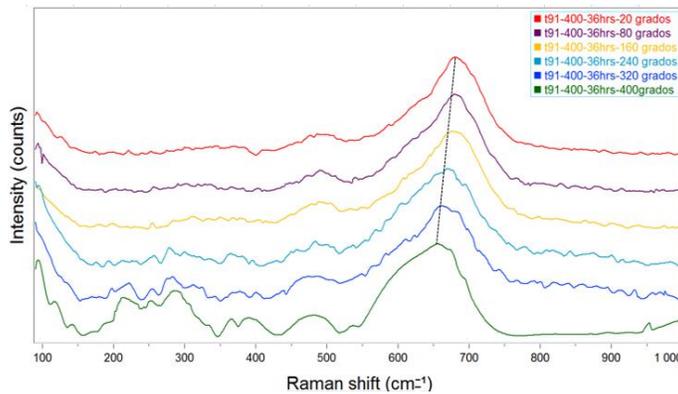
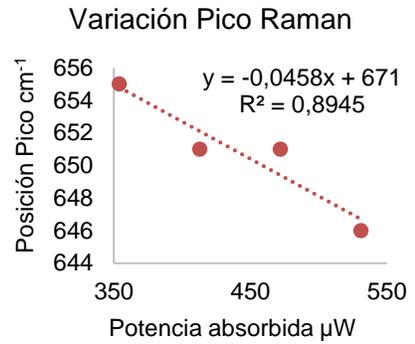
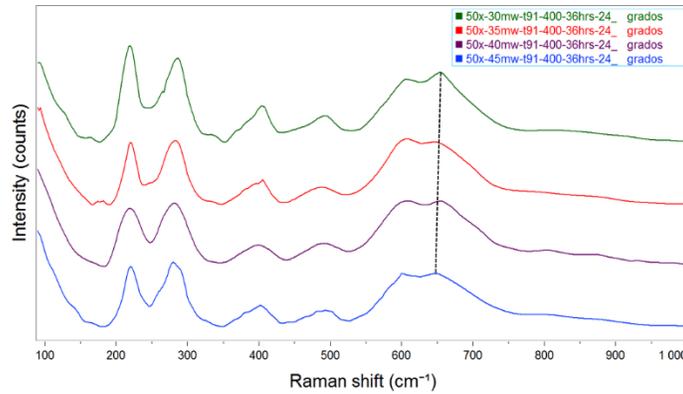
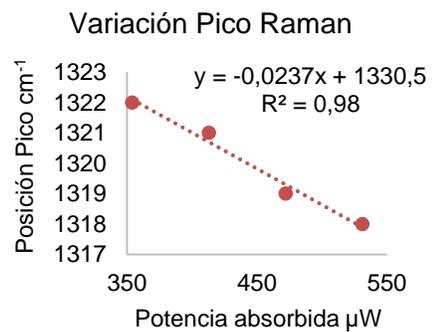
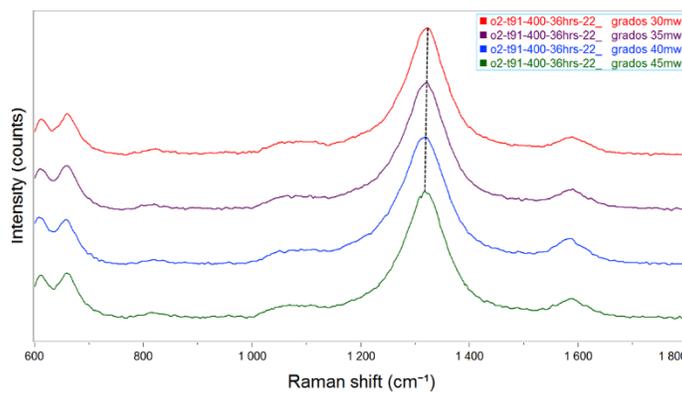


Figura 75. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-1Mo T91.

3.3.4.2 Termometría en capa de acero Fe-9Cr-1Mo T91/Oxidación



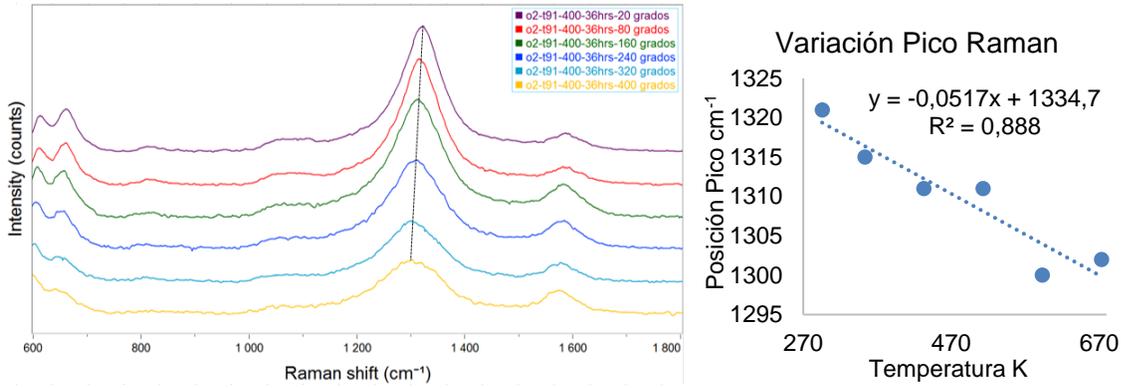


Figura 76. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-1Mo T91/Oxidación.

3.3.4.3 Termometría en capa de acero Fe-9Cr-0.5Mo T92

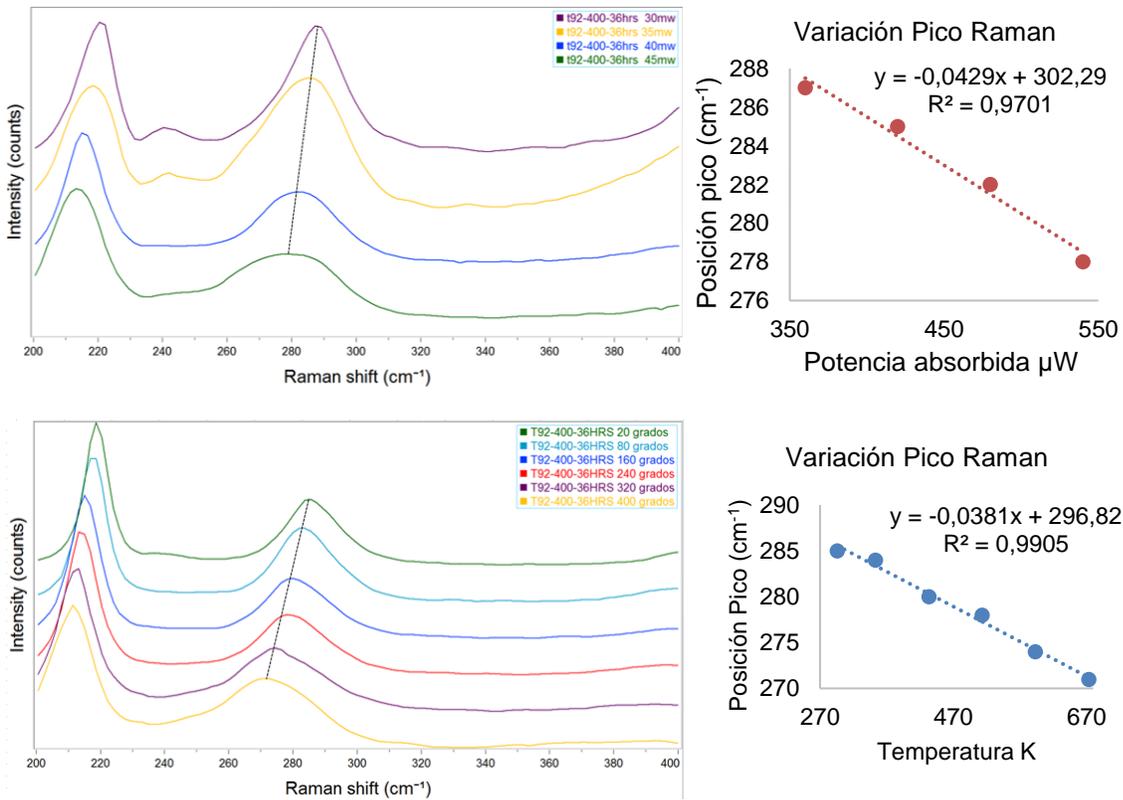


Figura 77. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92.

3.3.4.4 Termometría en capa de acero Fe-9Cr-0.5Mo T92/Oxidación

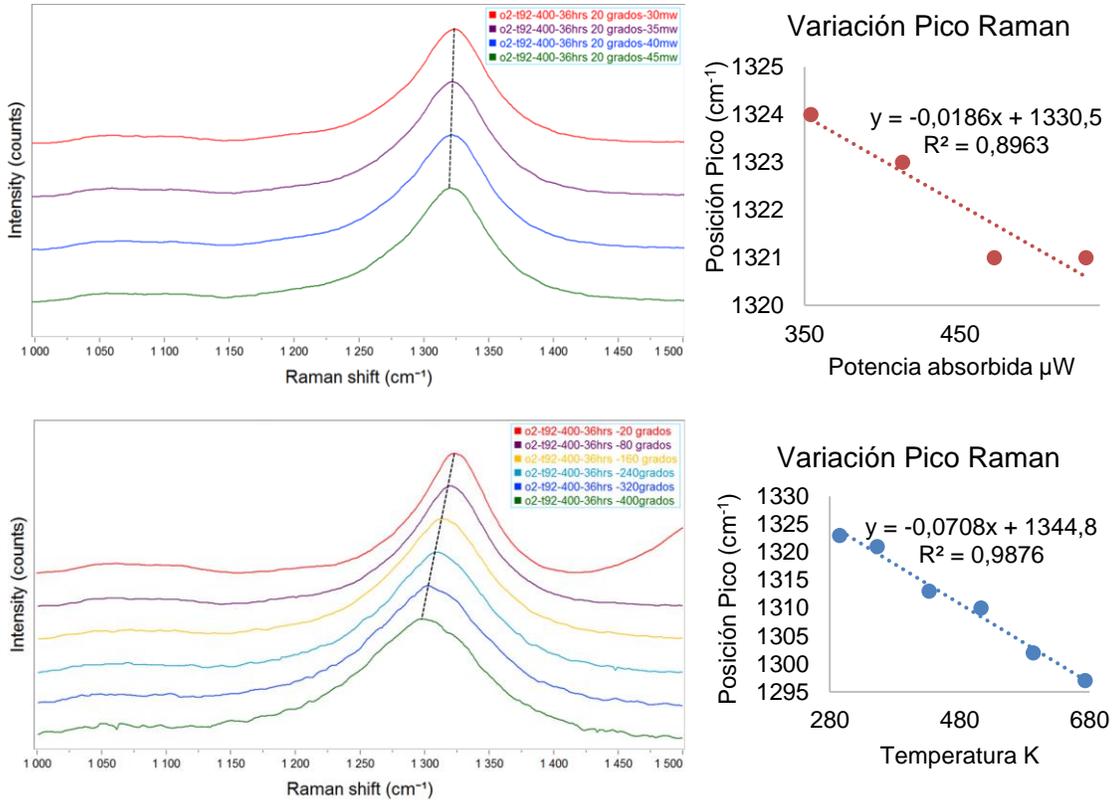
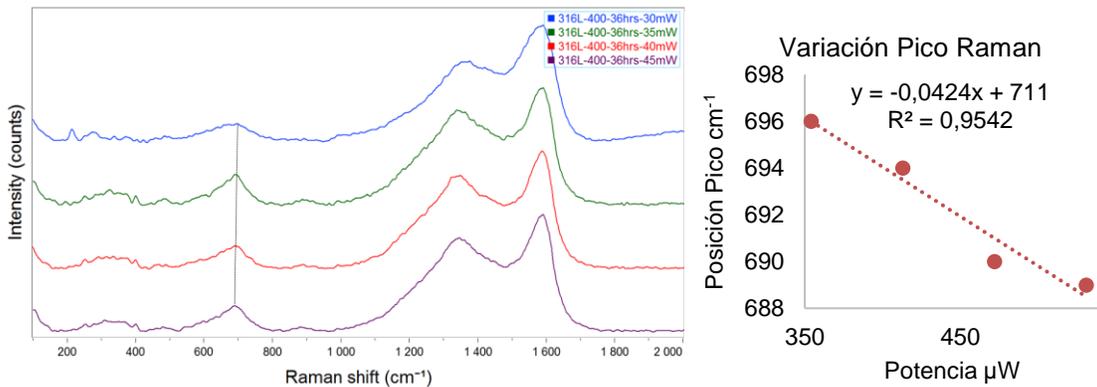


Figura 78. Termometría Raman en acero Fe-9Cr-0.5Mo T92/ Oxidación.

3.3.4.5 Termometría en capa de acero AISI 316L



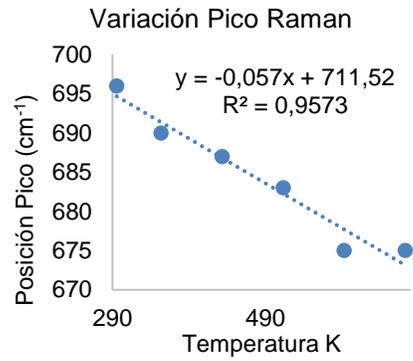
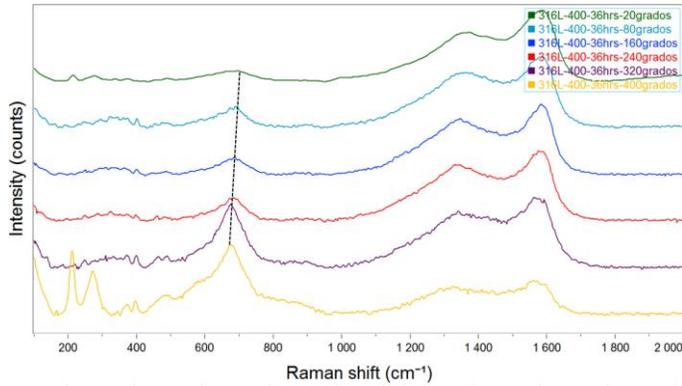


Figura 79. Termometría Raman en acero AISI 316L.

3.3.4.6 Termometría en capa de acero AISI 316L/Oxidación

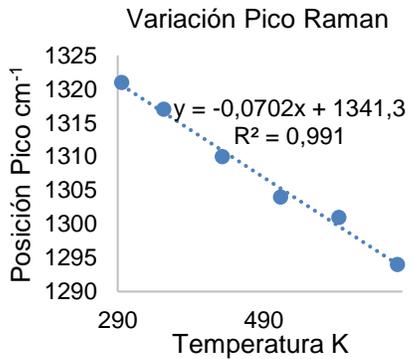
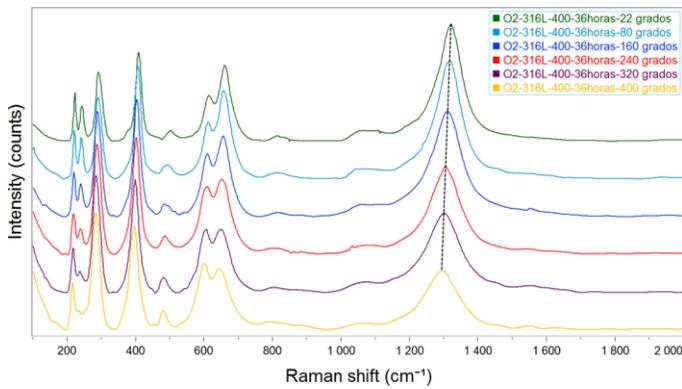
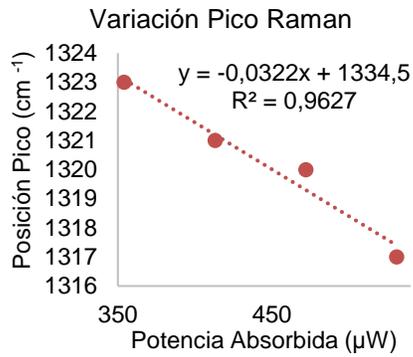
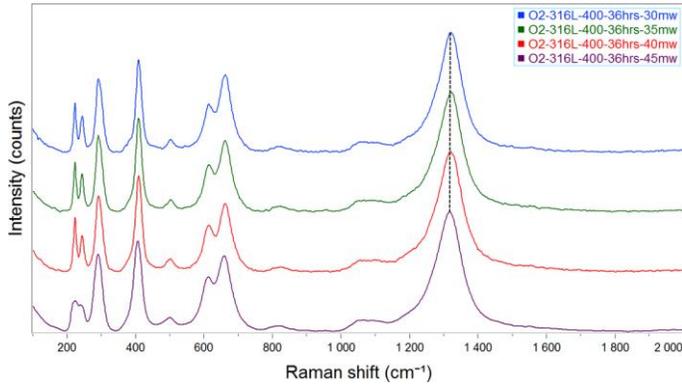


Figura 80. Termometría Raman en acero AISI 316L/Oxidación.

3.3.4.7 Termometría en capa de acero AISI 1020

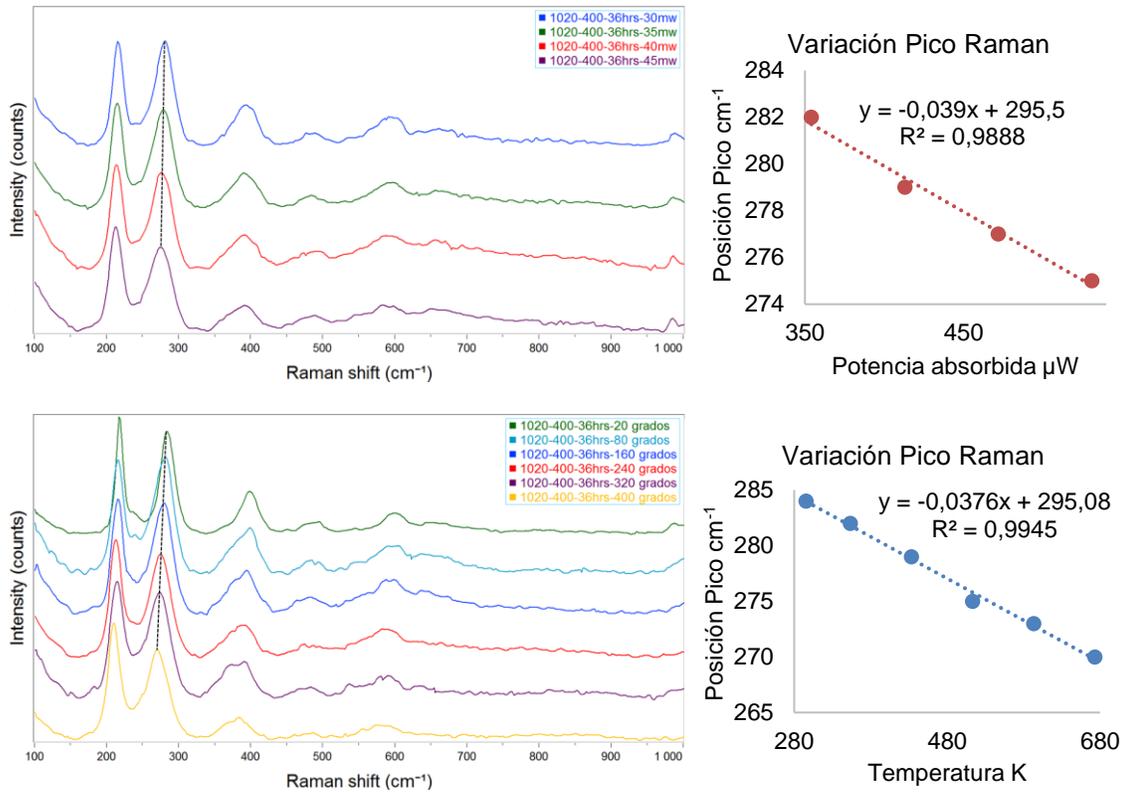
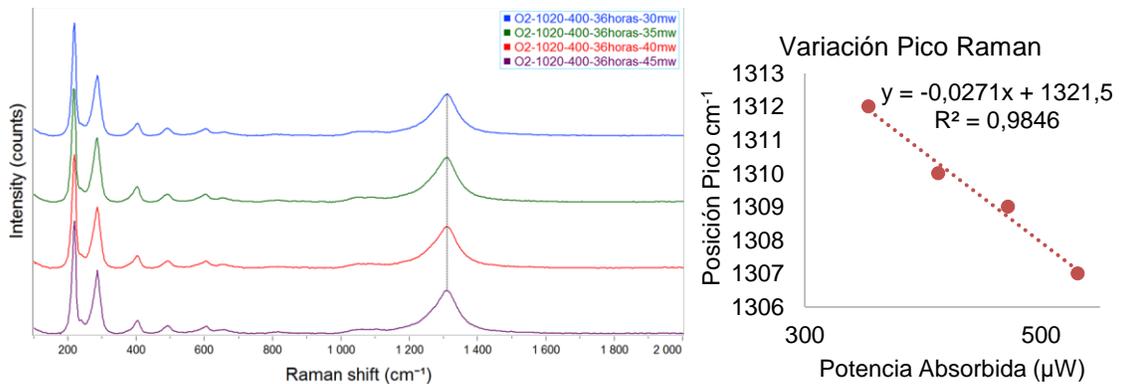


Figura 81. Termometría Raman en acero AISI 1020.

3.3.4.8 Termometría en capa de acero AISI 1020/Oxidación



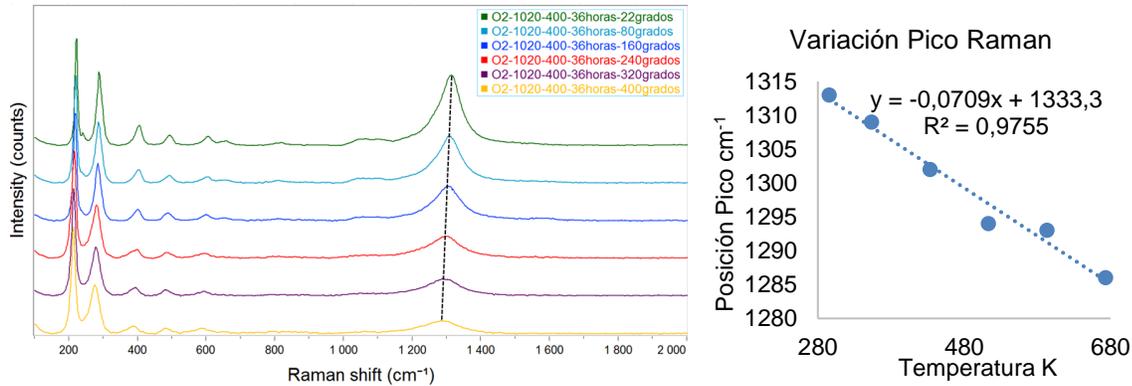


Figura 82. Termometría Raman en acero AISI 1020/Oxidación.

Con el propósito experimental de evaluar las propiedades térmicas de las capas formadas sobre los materiales de interés con la técnica de la termometría Raman, se asume un modelo de capa delgada 2D, para analizar el fenómeno de transferencia de calor a escala nanométrica. En este tipo de materiales 2D es más fácil establecer los mecanismos de transferencia térmica determinada por las interacciones de los fonones (modo cuantizado vibracional reticular de las redes de átomos) [82].

Los resultados obtenidos en esta técnica para conductividad térmica, conductancia térmica interfacial y Resistividad térmica no pueden ser comparados con los valores reportados en la literatura para minerales como la Hematita dado que dependen de un pequeño volumen de interacción de los modos vibracionales de los átomos que representan sólo una pequeña porción de átomos o capas de átomos subyacentes cercanas en la superficie y que están en contacto directo con el gas, y en determinado momento no representan las propiedades térmicas del bulk.

En la Tabla 33. se muestran los valores obtenidos para todas las aleaciones tanto para atmósfera de oxidación como para la de sulfidación y se deduce que la conductividad térmica de la capa formada en atmósfera de sulfidación es menor que la formada en condiciones de oxidación térmica. A partir de estos resultados se puede hacer una comparación cualitativa de las propiedades térmicas de las capas obtenidas y la influencia de los componentes de la atmósfera de trabajo en éstas propiedades.

Sulfidación				
Muestra	T91	T92	316L	1020
K [W/mK]	0.018801	0.020001	0.051285	0.01567
R [m ² K/W]	2,66E-07	4,16E-07	2,69E-07	3,76E-07
G [W/m ² K]	3,76E+06	2,40E+06	3,71E+06	2,66E+06
Oxidación				
Muestra	T91	T92	316L	1020
K [W/mK]	0.075843	0.194172	0.071828	0.048568
R [m ² K/W]	1,664E-07	9,47E-08	1,661E-07	1,38E-07
G [W/m ² K]	6,03E+06	1,06E+07	6,02E+06	7,23E+06

Tabla 33. Conductividad térmica, resistencia y conductancia térmica interfacial obtenidos por el método Raman Confocal Térmico.

3.4 Análisis de resultados y discusión

Para evaluar la estabilidad mecánica de las capas es necesario evaluar la energía de adhesión entre los átomos superficiales que componen la capa y su elasticidad, para así obtener una estimación cualitativa del comportamiento mecánico de las capas y su incidencia en el proceso de protección y/o deterioro del metal expuesto ya sea en atmósferas de oxidación u óxido/sulfidación térmica. A partir de la interpretación de las gráficas de fuerza vs distancia obtenidas por medio de la técnica de PinPoint™ se pudo determinar una superior energía de adhesión y mayor elasticidad en las capas de Óxido/sulfidación vs las capas de oxidación, esta interpretación grafica es completamente acorde con los resultados numéricos obtenidos del software XEI de análisis y edición de mapas AFM (Tabla 28 a la Tabla 31), pero no son coherentes con los resultados de evaluación morfológica obtenidos en la sección 2.3.1.2 (Análisis de la superficie de los óxidos formados mediante microscopia electrónica de barrido SEM) dado el mecanismo de depositación cronológica explicada en la sección anterior (ver Figura 59) en el cual se concluyó que las capas formadas en atmósfera de óxido/sulfidación presentan mayor desprendimiento y agrietamiento generado por las diferencias de composición de las estratificaciones que conforman la capa, las diferentes transformaciones estequiométricas que distorsionan la red y las diferencias en la expansión térmica de los componentes de la capa. Este resultado adverso puede ser resultado de la pequeña profundidad de

indentación de la técnica la cual es mínima comparada con el espesor de la capa y no representa objetivamente la energía de adhesión de ésta de manera integral sino sólo de las primeras capas de átomos.

Los resultados obtenidos por medio de la técnica de PinPoint™ para elasticidad son similares a los resultados mostrados por M. Torres [83], En el cual se habla de cómo la adición de elementos como el azufre y el cobre permiten la relajación de esfuerzos al interior de las capas de óxidos formadas sobre aceros, esta relajación le confiere cierta plasticidad; Atomísticamente este resultado se sustenta en la rigidez del sustrato generada por la mayor energía de enlace presente en los enlaces Fe-O (267.3 KJ/mol), que se da como resultado de la alta diferencia de electronegatividades y mayor intercambio de electrones entre el Fe y el O, comparado con la energía de enlace entre el Fe-S (101,67 KJ/mol); adicionalmente, este tipo de enlace iónico se caracteriza por presentar mayor intensidad de picos Raman [23]; como fue mostrado en la sección 2.3.1.7.5 (Espectros Raman en atmósfera de Oxidación) las intensidades de las bandas de los espectros de las capas formadas en atmósfera de oxidación son superiores a las intensidades mostradas por las bandas de los espectros de las capas de óxido sulfidación.

La estabilidad termodinámica de los compuestos constituyentes de las capas según el tipo de atmósfera podría ser evaluada al comparar el FWHM de los picos Raman identificados para cada compuesto en los diferentes materiales, pero como en las capas formadas en atmósfera óxido/sulfurante se da la formación simultánea de óxidos de hierro con sulfuros de hierro y óxidos de hierro con óxidos de Cromo, se presenta superposición de picos que alteran tanto la posición como el ancho de banda de los picos identificados, haciendo poco factible la aplicación de esta metodología de análisis.

Por lo anterior se puede analizar la estabilidad termodinámica desde el punto de vista estequiométrico y reticular; así pues los compuestos metal-azufre que se dan en la superficie de una aleación expuesta a una atmósfera sulfidante, tienen menor energía reticular que los óxidos (como consecuencia de presentar menor energía de enlace), tienden a formar compuestos deficientes no bien definidos que pueden ser llamados no-estequiométricos y que tienden a presentar en su red cristalina mayor número de defectos puntuales [18]. De acuerdo con lo anterior las capas formadas bajo atmósfera de sulfidación son más inestables termodinámicamente que las capas formadas en atmósfera de oxidación, este resultado es acorde con los resultados obtenidos de la técnica SKPM mostrados en la Tabla 32 desarrollados para evaluar la reactividad química de las capas, donde el mayor potencial de superficie fue obtenido para las capas formadas en atmósfera de sulfidación excepto para el acero AISI 1020 cuya tendencia fue contraria a la de los otros aceros en estudio eventualmente

por la ausencia de Cromo. Este menor potencial de superficie obtenido en las capas de óxido/sulfidación se da por el carácter inestable de las capas y por ende más propensas a presentar disolución con los productos de la destilación; de todas las aleaciones en estudio la capa de óxido/sulfidación que presentó menor potencial de superficie, y por ende, menor estabilidad termodinámica fue la capa formada en el acero AISI 316L (24.536 mV), valor muy inferior al obtenido para las aleaciones ferríticas T91 Y T92 (106mV y 189 mV respectivamente), lo anterior significa que las capas formadas en las aleaciones ferríticas expuestas a atmósferas de óxido/sulfidación son más estables que las formadas sobre el acero austenítico 316L y que entre las aleaciones ferríticas la capa formada sobre el acero T92 presenta menor reactividad o mejor mayor estabilidad que la capa formada en el acero T91. Este resultado difiere en parte al resultado obtenido a partir del análisis gráfico de los mapas Raman espectrales en la sección 3.3.2 (Mapeo Raman de las capas formadas en atmósfera de oxidación-sulfidación según grado de cristalinidad), en la cual se determinó: a. que los componentes de la capa formada sobre el acero AISI 316L eran los que mostraban menor FWHM y por ende mayor ordenamiento cristalino y mayor estabilidad; b. al comparar los aceros ferríticos, la capa formada sobre el acero T92 mostró un menor FWHM que la capa formada sobre el T91 aunque sin una diferencia significativa, de manera similar a los resultados obtenidos con la técnica SKPM.

En la Tabla 33 se muestran los resultados obtenidos para la aplicación de la técnica de Termometría Raman sin contacto, en la cual se obtuvo que la conductividad térmica de las capas formadas en atmósfera de oxidación es superior a la obtenida para atmósferas de sulfidación, este resultado, tal como fue discutido por J. Zhu et al (2012) en su trabajo de análisis de las técnicas de determinación de propiedades térmicas en materiales 2D o de pequeño espesor, puede ser explicado como un fenómeno fonónico de transferencia de calor, cuya propagación se ve entorpecida por la presencia de defectos reticulares presentes en la red cristalina de los compuestos sulfurados, en otras palabras los fenómenos de transferencia de calor que ocurren en capas de bajo espesor no dependen directamente de la naturaleza del enlace entre sus componentes, a diferencia del bulk, sino de las interacciones atómicas de orden nanométrico y el ordenamiento reticular [84].

Una mayor conductividad térmica de la capa representa en determinado momento la disminución de la probabilidad de aparición de zonas calientes, que puedan acelerar los procesos de termofluencia o deformación plástica del material y su conductancia térmica interfacial G asociada, representa una mejor capacidad de transferencia de calor en la interface sustrato capa, la cual es generalmente impedida por las diferencias de expansión térmica y composicional de ambos materiales, pero a medida que la conductividad térmica de la capa

formada sobre el acero es mayor, la posibilidad de alterar los procesos de producción de destilados incrementa significativamente, debido a que esta alta conductividad térmica le sustrae calor al proceso.

De todos los materiales en estudio la capa que presentó mayor conductividad térmica fue la capa formada en el acero Fe-9Cr-0.5Mo T92 en atmósfera de oxidación ($K=0.194172 \text{ W/mK}$ y $G=9.47 \text{ E-}08 \text{ W/m}^2\text{K}$) y la AISI 316L ($K=0.051285 \text{ W/mK}$ y $G=2.69 \text{ E-}07 \text{ W/m}^2\text{K}$) en atmósfera de Sulfidación; confirmando la afirmación acerca de la influencia del ordenamiento cristalino en la propagación fonónica del flujo de calor. Consecuentemente en el acero AISI 1020 se presentó el menor valor de conductividad térmica, asumiendo una importante influencia en este acero. La presencia de óxidos estables de magnetita en la capa.

Respecto a la selección de aceros basado en la propiedad térmica, se observa que los aceros ferríticos se comportan mejor que el acero austenítico al tener una mayor estabilidad termodinámica y una menor conductividad térmica, como elementos para la construcción de unidades de craqueo catalítico (en atmósfera de sulfidación).

4 Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

La formación de capas de óxido/sulfidación sobre la superficie de los aceros en estudio, está caracterizada por la aparición temprana de capas de productos sulfuros seguida de la aparición de óxidos de hierro y otros óxidos metálicos presentes en la aleación, esto como consecuencia de la mayor velocidad de reacción de los sulfuros metálicos típicos de los procesos de oxidación. Estos sulfuros poseen mayor energía libre de formación que los óxidos metálicos formados subsecuentemente, por lo tanto, son más inestables termodinámicamente y presentan más defectos reticulares y morfológicos que afectan la integridad y el carácter protector de la capa, estas diferencias en estabilidad propician la formación de diferenciales de potencial en la superficie que generan mayor disolución del metal. A medida que aumenta el tiempo de exposición y la temperatura los procesos difusivos se activan térmicamente entre la capa y el sustrato y la capa y la atmósfera hasta lograr la aparición simultánea de sulfuros y óxidos de hierro que se hacen difíciles de identificar con espectroscopía Raman por presentar similitudes en sus modos vibracionales más representativos. La presencia de Cromo en los aceros inoxidable genera la aparición de Óxidos de Cromo altamente estables con carácter protector y la aparición de minerales como la Cromita el cual tiene baja solubilidad y por ende menor reactividad que los compuestos sulfurados.

La evaluación morfológica superficial, la técnica espectral de mapeo Raman y la Técnica de SKPM permitieron obtener una evaluación cualitativa y cuantitativa de las características morfológicas, composicionales y del potencial de superficie de las capas formadas sobre los aceros en estudio, confirmando la capacidad superior de la aleación AISI 316L para formar capas pasivas de óxidos de alta estabilidad termodinámica producto de la adición de elementos aleantes como el Cromo (16%) y el Molibdeno (2.5) en

porcentajes que duplican las cantidades presentes en los aceros inoxidables ferríticos; se demostró además la similitud de las tendencias de crecimiento y evolución de las capas en los aceros ferríticos que en términos generales mostraron similitudes en su composición química, estabilidad termodinámica y conductividad térmica.

A partir de la evaluación de la morfología, del mecanismo de crecimiento y de las propiedades mecánicas de las capas se concluye que las capas de óxido/sulfidación presentan menor estabilidad mecánica asociada a una menor densidad de sus componentes, menor energía de adhesión entre los átomos que la conforman y mayor delta de energía libre de Gibbs, aunque estas presenten mayor elasticidad generada por la menor energía de enlace entre sus componentes. En términos generales el espesor y la rugosidad de las capas es inversamente proporcional al contenido de cromo del acero.

La conductividad térmica de las capas de oxidación y óxido/sulfidación depende directamente de la estabilidad termodinámica y el ordenamiento cristalino de los componentes de la capa.

4.2 Recomendaciones

Se recomienda evaluar el crecimiento de la capa a mayores tiempos de exposición para así obtener una evaluación más amplia del fenómeno de óxido/sulfidación presentado en las unidades de craqueo catalítico.

Es importante además realizar mapeos AFM de una mayor área para obtener mayor resolución información de las capas.

Se recomienda realizar corte y montaje de las muestras para evaluación de perfiles transversales por medio de método más idóneos que protejan la integridad y adhesión de la capa al sustrato.

Se recomienda realizar imágenes SEM de las secciones transversales usando software especializado para la edición e identificación de capas.

Bibliografía

- [1] J. H. Peñuela Muñoz, “Crudos pesados : la realidad del sector hidrocarburos de Colombia,” *Virtualpro*, no. 184, pp. 1–3, 2017.
- [2] D. Y. Peña-Ballesteros, C. Vásquez-Quintero, D. Laverde-Cataño, and A. Serna G, “Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes,” *Rev. Metal.*, vol. 48, no. 2, pp. 97–106, 2012.
- [3] J. Gil, “Oxidación, carburación y sulfidación de aleaciones ferríticas fe-9Cr-1Mo modificadas en ambientes con hidrocarburos a temperaturas entre 550 y 750°C,” Ph.D. tesis, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga 2003.
- [4] A. Gelpi, “Evaluation of the Modified 9Cr-1Mo Steel Forging by French Laboratories,” *Steel Forg. ASTM STP 903903*, E. G. Nisbett A. S. Melilli Eds., Am. Soc. Test. Mater. Philadelphia, pp. 328–345, 1986.
- [5] A. Di Gianfrancesco, *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, 1st ed., no. c. Woodhead Publishing, 2016.
- [6] A. International, “ASTM A213 - Standard Specification for Seamless Ferritic and Austenitic Alloy-Steel Boiler , Superheater , and Heat-Exchanger Tubes,” pp. 1–14, 2015.
- [7] D.J. Abson; J.S. Rothwell, “Review of type IV cracking of weldments in 9–12%Cr creep strength enhanced ferritic steels,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 58, no. 8, pp. 437–473, 2013.
- [8] P. Somanathan, “Study of oxidation and mechanical behavior of modified 9Cr-1Mo ferritic steel,” Indian Institute of Technology Kanpur, 1986.
- [9] S. Caminada, G. Cumino, L. Cipolla, and A. Di Gianfrancesco, “Cold

- bending of advanced ferritic steels: ASTM grades T23, T91, T92,” *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 86, no. 12, pp. 853–861, 2009.
- [10] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, McGraw-Hil. McGraw-Hill International Book Company, 1961.
- [11] S. Paddea, F. Masuyama, and A. et all Shibli, “Grade 91 heat- resistant martensitic steel. Coal Power Plant Materials and Life Assessment,” in *Coal Power Plant Materials and Life Assessment*, Elsevier., 2014, pp. 1–51.
- [12] Y. Hasegawa, “Grade 92 creep-strength-enhanced ferritic steel,” in *Coal Power Plant Materials and Life Assessment*, Elsevier, 2014, pp. 52–86.
- [13] D. William and J. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Utah: Reverté, 1995.
- [14] C. X. Liu, Y. C. Liu, and B. Q. Ning, “Development of the modified high Cr ferritic heat-resistant steel,” *Mater. Res. Innov.*, vol. 18, no. 1, p. 7, 2015.
- [15] J. Y. Liu and S. C. Chang, “The oxidation and carburization of Fe-Mn-Al alloys in a carbon-containing atmosphere,” *Corros. Sci.*, vol. 39, no. 6, pp. 1021–1035, 1997.
- [16] A. Martínez Villafañe, J. G. Chacón Nava, C. Gaona Tiburcio, F. M. Almeraya Claderón, and J. G. González Rodríguez, “Oxidación en Alta Temperatura,” *Técnicas Electroquim. para el Estud. la Corros.*, pp. 1–68, 2002.
- [17] V. Reveko and M. Per, “Special Aspects of Electrodeposition on Zinc Die Castings,” *NASF Surf. Technol. WHITE Pap.*, vol. 82, no. 8, pp. 1–9, 2018.
- [18] M. A. Lira Martínez, F. A. Calderón, C. Gaona Tiburcio, P. Z. Robledo, A. Garza Saenz, and A. V. Montellano, “Sulfidación a 800°C por 24 horas en superaleación Haynes 230 para uso aeronáutico,” *Cult. científica y tecnológica*, vol. 13, no. 59, pp. 38–53, 2016.
- [19] K. P. Furlan, C. Binder, A. N. Klein, and J. D. B. de Mello, “Thermal Stability of the MoS₂ Phase in Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 134–140, 2013.
- [20] Alexander Saavedra mambuscay, “Difusión en Sólidos,” *Ingeniería*

- Metalúrgica y Materiales Universidad Industrial de Santander_ UIS*, 2003.
[Online]. Available: <http://www.angelfire.com/md2/mambuscay/Art4.htm>.
[Accessed: 18-Sep-2018].
- [21] I. R. Noguerras, "Tema 4. Defectos en estructuras cristalinas. Cristales reales." [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/ignacioldannoguerras/tema-4-defectos-en-estruct-crist-cristales-reales>. [Accessed: 28-Mar-2019].
- [22] J. D. Verhoeven, *Fundamentos de metalurgia física*, Primera Ed. Mexico D.F, 1987.
- [23] P. Colomban, "Potential and Drawbacks of Raman (Micro)Spectrometry for the Understanding of Iron and Steel Corrosion," *Intech open*, vol. 2, pp. 567–584, 2018.
- [24] material sciences, "Spesktroskopi Raman pada Carbon nanotubes ~ Material Science." [Online]. Available: <http://material-sciences.blogspot.com/2015/05/spesktroskopi-raman-pada-carbon.html>. [Accessed: 20-Feb-2019].
- [25] J. S. Reparaz *et al.*, "A novel high resolution contactless technique for thermal field mapping and thermal conductivity determination: Two-Laser Raman Thermometry," *THERMINIC 2014 - 20th Int. Work. Therm. Investig. ICs Syst. Proc.*, pp. 1–5, 2014.
- [26] S. Perichon, V. Lysenko, B. Remaki, D. Barbier, and B. Champagnon, "Measurement of porous silicon thermal conductivity by," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 8, pp. 4700–4702, 1999.
- [27] Y. Yue, G. Eres, X. Wang, and L. Guo, "Characterization of thermal transport in micro/nanoscale wires by steady-state electro-Raman-thermal technique," *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 97, no. 1, pp. 19–23, 2009.
- [28] D. Schmidt, M. C. Galetz, and M. Schütze, "Ferritic-martensitic steels: Improvement of the oxidation behavior in steam environments via diffusion coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 237, pp. 23–29, 2013.

- [29] S. Zhang, R. Shi, and Y. Tan, "Corrosion behavior of the oxide films modified with zincizing treatment on AISI 1020 steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 711, pp. 155–161, 2017.
- [30] J. Kim, K. J. Choi, C. B. Bahn, and J. H. Kim, "In situ Raman spectroscopic analysis of surface oxide films on Ni-base alloy/low alloy steel dissimilar metal weld interfaces in high-temperature water," *J. Nucl. Mater.*, vol. 449, no. 1–3, pp. 181–187, 2014.
- [31] E. Huttunen-Saarivirta, V. T. Kuokkala, and P. Pohjanne, "Thermally grown oxide films and corrosion performance of ferritic stainless steels under simulated exhaust gas condensate conditions," *Corros. Sci.*, vol. 87, pp. 344–365, 2014.
- [32] R. Sánchez-Tovar, R. Leiva-García, and J. García-Antón, "Characterization of thermal oxide films formed on a duplex stainless steel by means of confocal-Raman microscopy and electrochemical techniques," *Thin Solid Films*, vol. 576, pp. 1–10, 2015.
- [33] D. de la Fuente, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J. A. Jiménez, and M. Morcillo, "Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques," *Corros. Sci.*, vol. 110, pp. 253–264, 2016.
- [34] W. Zhao, W. Chen, Y. Yue, and S. Wu, "In-situ two-step Raman thermometry for thermal characterization of monolayer graphene interface material," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 113, pp. 481–489, 2017.
- [35] Z. Zhu, H. Xu, D. Jiang, X. Mao, and N. Zhang, "Influence of temperature on the oxidation behaviour of a ferritic-martensitic steel in supercritical water," *Corros. Sci.*, vol. 113, pp. 172–179, 2016.
- [36] S. Ramya, N. G. K. D., and U. K. Mudali, "In-situ Raman and X-ray photoelectron spectroscopic studies on the pitting corrosion of modified 9Cr-1Mo steel in neutral chloride solution," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 1106–1118, 2018.
- [37] D. Y. Peña Ballesteros, J. G. González Rodríguez, H. Quiroga, and A.

- Serna G, "Evaluación del efecto corrosivo de los crudos pesados sobre el acero 5Cr-1/2Mo utilizado en las unidades de destilación," *ION*, vol. 23, pp. 99–110, 2010.
- [38] ASTM International, "ASTM E3-11(2017) Preparation of Metallographic Specimens 1," *Area*, vol. 03, no. July, pp. 1–17, 2001.
- [39] American Society for Testing and Materials, "E407 – 07ε1: Standard Practice for Microetching Metals and Alloys," *ASTM Int. Int.*, vol. i, pp. 1–22, 2007.
- [40] Area Ciencias, "COMPONENTES DEL AIRE." [Online]. Available: <http://www.areaciencias.com/quimica/componentes-del-aire.html>. [Accessed: 14-Jan-2019].
- [41] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira, "Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, 1997.
- [42] K. Nützmänn, A. Kranzmann, and C. Stephan-Scherb, "The influence of chromium on early high temperature corrosion of ferritic alloys under SO₂atmosphere," *Mater. High Temp.*, vol. 35, no. 6, pp. 558–568, 2018.
- [43] F. N. Sayed and V. Polshettiwar, "Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides," *Sci. Rep.*, vol. 5, no. May, 2015.
- [44] T. Al-Saadi and N. Hameed, "Synthesis and Structural Characterization of Cr₂O₃ Nanoparticles Prepared by Using Cr(NO₃)₃·9H₂O and Triethanolamine Under Microwave Irradiation," *Adv. Phys. Theor. Appl.*, vol. 44, pp. 139–149, 2015.
- [45] H. Rojacz, F. Birkelbach, L. Widder, and M. Varga, "Scale adhesion, scratch and fracture behaviour of different oxides formed on iron based alloys at 700 °C," *Wear*, vol. 380–381, pp. 126–136, 2017.
- [46] R. A. Antunes, I. Costa, and D. L. A. de Faria, "Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure," *Mater. Res.*, vol. 6, no. 3, pp. 403–408, 2005.

- [47] C. Zhang *et al.*, "Characterization of vanadium oxide thin films with different stoichiometry using Raman spectroscopy," *Thin Solid Films*, vol. 620, pp. 64–69, 2016.
- [48] X. X. Yang *et al.*, "Raman spectroscopic determination of the length, energy, Debye temperature, and compressibility of the C-C bond in carbon allotropes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 575, pp. 86–90, 2013.
- [49] R. E. Dietz, G. I. Parisot, and A. E. Meixner, "Infrared Absorption and Raman Scattering by Two-Magnon Processes in NiO," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 4, no. 7, pp. 2302–2310, 1971.
- [50] K. F. McCarty, "Inelastic light scattering in α -Fe₂O₃: Phonon vs magnon scattering," *Solid State Commun.*, vol. 68, no. 8, pp. 799–802, 1988.
- [51] C. Rémazeilles *et al.*, "Microbiologically influenced corrosion of archaeological artefacts: Characterisation of iron(II) sulfides by Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, vol. 41, no. 11, pp. 1425–1433, 2010.
- [52] L. M. White, R. Bhartia, G. D. Stucky, I. Kanik, and M. J. Russell, "Mackinawite and greigite in ancient alkaline hydrothermal chimneys: Identifying potential key catalysts for emergent life," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 430, pp. 105–114, 2015.
- [53] C. Avril *et al.*, "Raman spectroscopic properties and Raman identification of CaS-MgS-MnS-FeS-Cr₂FeS₄ sulfides in meteorites and reduced sulfur-rich systems," *Meteorit. Planet. Sci.*, vol. 48, no. 8, pp. 1415–1426, 2013.
- [54] O. Monnereau *et al.*, "Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 8, pp. 1752–1757, 2010.
- [55] H. Xia, Y. Wang, J. Lin, and L. Lu, "Hydrothermal synthesis of MnO₂/CNT nanocomposite with a CNT core/porous MnO₂ sheath hierarchy architecture for supercapacitors," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. November, pp. 1–20, 2012.
- [56] J. E. Maslar, W. S. Hurst, W. J. Bowers, J. H. Hendricks, M. I. Aquino, and I. Levin, "In situ Raman spectroscopic investigation of chromium surfaces

- under hydrothermal conditions,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 180, no. 1–2, pp. 102–118, 2001.
- [57] M. Legodi, “Raman spectroscopy applied to iron oxide pigments from waste materials and earthenware archaeological objects,” University of Pretoria, 2008.
- [58] S. H. Shim, T. S. Duffy, R. Jeanloz, C. S. Yoo, and V. Iota, “Raman spectroscopy and x-ray diffraction of phase transitions in Cr₂O₃ to 61 GPa,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 69, no. 14, pp. 1–12, 2004.
- [59] J. E. Maslar, W. S. Hurst, T. A. Vanderah, and I. Levin, “The Raman spectra of Cr₃O₈ and Cr₂O₅,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 32, pp. 201–206, 2001.
- [60] B. M. Weckhuysen and I. E. Wachs, “In Situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: ¹⁸O₂ – ¹⁶O₂ Isotopic Labeling Studies,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 15, pp. 2793–2796, 2002.
- [61] W. Huang *et al.*, “3D NiO hollow sphere/reduced graphene oxide composite for high-performance glucose biosensor,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [62] M. Dieterle and G. Mestl, “Raman spectroscopy of molybdenum oxides: Part II. Resonance Raman spectroscopic characterization of the molybdenum oxides Mo₄O₁₁ and MoO₂,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 4, no. 5, pp. 822–826, 2002.
- [63] T. Dhandayuthapani *et al.*, “γ-MnS films with 3D microarchitectures: Comprehensive study of the synthesis, microstructural, optical and magnetic properties,” *CrystEngComm*, vol. 20, no. 5, pp. 578–589, 2018.
- [64] Y. Shigesato, A. Murayama, T. Kamimori, and K. Matsuhiro, “Characterization of evaporated amorphous WO₃ films by Raman and FTIR spectroscopies,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 33–34, pp. 804–811, 1988.
- [65] A. L. Barbosa, J. Castillo, V. Caro, E. Lopez, and C. Jiménez, “Ecoinhibidores para mitigar los efectos de corrosión en artefactos antiguos,” *Sci. Tech.*, vol. 18, no. 4, pp. 737–742, 2013.

- [66] A. Wang, K. Kuebler, B. Jolliff, and L. A. Haskin, "Mineralogy of a Martian meteorite as determined by Raman spectroscopy," *J. RAMAN Spectrosc. J. Raman Spectrosc*, vol. 35, pp. 504–514, 2004.
- [67] I. E. Wachs and E. L. Lee, "In Situ Raman Spectroscopy of SiO₂ Supported Transition Metal Oxide Catalysts : An Isotopic ¹⁸O-¹⁶O Exchange Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 16, pp. 6487–6498, 2008.
- [68] A. Ehlerding, I. Johansson, S. Wallin, and H. Östmark, "Resonance-Enhanced Raman Spectroscopy on Explosives Vapor at Standoff Distances," *Int. J. Spectrosc.*, vol. 2012, pp. 1–9, 2012.
- [69] B. A. Kolesov and C. A. Geiger, "A temperature-dependent single-crystal Raman spectroscopic study of fayalite: evidence for phonon-magnetic excitation coupling," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 31, no. 3, pp. 155–161, Apr. 2004.
- [70] J. A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles, and P. Refait, "Characterisation of mackinawite by Raman spectroscopy: Effects of crystallisation, drying and oxidation," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3247–3255, 2008.
- [71] P. Bai, H. Zhao, S. Zheng, and C. Chen, "Initiation and developmental stages of steel corrosion in wet H₂S environments," *Corros. Sci.*, vol. 93, pp. 109–119, 2015.
- [72] X. Jin, S. Chen, and L. Rong, "Effects of Mn on the mechanical properties and high temperature oxidation of 9Cr2WVTa steel," *J. Nucl. Mater.*, vol. 494, pp. 103–113, 2017.
- [73] M. I. Baraton, G. Busca, M. C. Prieto, G. Ricchiardi, and V. S. Escribano, "On the Vibrational Spectra and Structure of FeCrO₃ and of the Ilmenite-Type Compounds CoTiO₃ and NiTiO₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 112, no. 1, pp. 9–14, Sep. 1994.
- [74] H. Seo, D. Goo, and G. Jung, "How to obtain sample potential data for KPFM measurement."
- [75] M. N. Polyanskiy, "Refractive index database." [Online]. Available:

- <https://refractiveindex.info>. [Accessed: 22-Jul-2018].
- [76] W. Cai *et al.*, “Thermal transport in suspended and supported monolayer graphene grown by chemical vapor deposition,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1645–1651, 2010.
- [77] X. Zhang *et al.*, “Measurement of Lateral and Interfacial Thermal Conductivity of Single- and Bilayer MoS₂ and MoSe₂ Using Refined Optothermal Raman Technique,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 46, pp. 25923–25929, 2015.
- [78] A. A. Balandin *et al.*, “Superior thermal conductivity of single-layer graphene,” *Applied Phys. Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.
- [79] A. Zaoui *et al.*, “Mechanical properties of magnetite (Fe₃O₄), hematite (α -Fe₂O₃) and goethite (α -FeO·OH) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 129, no. 3, pp. 862–870, 2011.
- [80] M. Arroyave Franco and A. Devia Cubillos, “Nanocaracterización estructural y mecánica de recubrimientos duros de TiN y ZrN producidos por descarga de arco pulsado,” M.Sc tesis, Universidad Nacional de Colombia, Manizales, 2004.
- [81] S. S. Nair, C. Wang, and K. J. Wynne, “AFM Peakforce QNM mode for measurement of nanosurface mechanical properties of Pt-cured silicones,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 126, no. October 2018, pp. 119–128, 2019.
- [82] X. Xu, J. Chen, and B. Li, “Phonon thermal conduction in novel 2D materials,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 28, no. 48, p. 483001, 2016.
- [83] M. Torres, “Crecimiento y Deformacion del oxido durante la laminación en caliente de Aceros de bajo Carbono,” M.Sc Tesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, San nicolás de los Garza 1992.
- [84] J. Zhu, K. Zeng, and L. Lu, “In-situ nanoscale mapping of surface potential in all-solid-state thin film Li-ion battery using Kelvin probe force microscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 6, 2012.