

Efecto de la temperatura en la corrosión electroquímica del acero ASTM A335 P91 en ambientes ácidos

Nilthon Zavaleta-Gutierrez, Dr.¹, Juan Carrasco-Muñoz, Ing.², Elmer Polo-Briceño, MSc.³, Joel Sandoval-Ochoa Ing.⁴, Federico Braulio Briceño-Roldan, MSc.⁵, Norberto Ñique-Gutierrez, Dr.⁶

^{1,2,5}Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, nzavaleta@unitru.edu.pe, jdiego965c@gmail.com, fbriceno@unitru.edu.pe

^{3,4,6}Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional de Trujillo, Perú, polobriceno22@gmail.com, joelingmatunt@gmail.com, nnique@unitru.edu.pe

Resumen– El acero ASTM A335 P91 es un material ferrítico–martensítico de alta aleación ampliamente utilizado en componentes que operan a altas temperaturas, donde la degradación por corrosión en medios ácidos puede limitar su desempeño en servicio. Sin embargo, existe información limitada sobre su comportamiento electroquímico en medios ácidos bajo diferentes condiciones de temperatura, particularmente en procesos de limpieza química industrial, a pesar de la importancia crítica de esta aleación en centrales termoeléctricas de alta eficiencia. En este trabajo se investigó de manera sistemática la influencia de la temperatura en el comportamiento a la corrosión electroquímica del acero ASTM A335 P91, desde una perspectiva de ingeniería de materiales. Los ensayos se realizaron en soluciones de HCl 0.5 M y H₂SO₄ 0.5 M a 25, 45 y 65 °C, bajo condiciones aireadas. Las técnicas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal (LPR), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y modulación de frecuencia electroquímica (EFM) fueron empleadas para caracterizar la cinética de corrosión y los procesos electroquímicos en la interfase metal–solución. Los resultados muestran que la velocidad de corrosión se incrementa significativamente con el aumento de la temperatura en ambos medios ácidos, presentando incrementos superiores a un orden de magnitud entre 25 °C y 65 °C y siguiendo una relación de tipo Arrhenius. Para todas las temperaturas evaluadas, se observaron velocidades de corrosión considerablemente mayores en la solución de H₂SO₄ en comparación con la solución de HCl. El análisis de impedancia reveló que el incremento de la temperatura produce una disminución de la resistencia a la transferencia de carga y un aumento de la capacitancia de la doble capa eléctrica, lo que indica una mayor actividad electroquímica en la superficie del acero. La técnica EFM proporcionó parámetros de corrosión confiables, confirmados por factores de causalidad próximos a los valores teóricos, y mostró una buena concordancia con los resultados obtenidos mediante las técnicas de Tafel, LPR y EIS. Estos resultados aportan una información electroquímica cuantitativa y una mejor comprensión del efecto de la temperatura sobre la corrosión del acero ASTM A335 P91, contribuyendo a la optimización de procesos de limpieza química y a la evaluación del desempeño del material en condiciones industriales.

Palabras clave– acero ASTM A335 P91, corrosión ácida, técnicas electroquímicas, cinética de corrosión, degradación de materiales

I. INTRODUCCIÓN

La corrosión de los metales constituye un problema de enorme magnitud tanto a nivel técnico como económico. Se

estima que el costo global de la corrosión es de US\$2,5 billones, lo que equivale al 3,4% del Producto Interno Bruto (PIB) mundial [1]. Este impacto económico se agrava en sectores críticos como la generación de energía, el petróleo y el gas, y la industria química, donde el deterioro de las superficies metálicas afecta la integridad de la infraestructura y genera pérdidas directas por reemplazo, mantenimiento y riesgos operacionales [2].

En las plantas térmicas de generación de energía eléctrica, la acumulación progresiva de productos de corrosión en el interior de los tubos de caldera constituye un problema crítico para la confiabilidad, seguridad y eficiencia operativa del sistema. La formación de incrustaciones en recalentadores y sobrecalentadores reduce significativamente la transferencia de calor debido a la baja conductividad térmica de los óxidos, lo que provoca un incremento en la temperatura del metal. Este aumento de temperatura acelera los procesos corrosivos y reduce la resistencia al creep de los materiales, incrementando el riesgo de fallas prematuras [3,4]. Adicionalmente, el desprendimiento de capas gruesas de óxidos puede generar bloqueo de tubos y erosión en turbinas de vapor, así como una pérdida progresiva de sección resistente que, combinada con las altas presiones de operación, puede conducir a fallas catastróficas de los componentes [5,6].

Para mitigar estos problemas, la limpieza química de los tubos de caldera es una práctica ampliamente utilizada en centrales térmicas. La limpieza química es un proceso de múltiples etapas que tiene como objetivo eliminar las incrustaciones formadas durante la operación normal y restablecer la eficiencia térmica del sistema. Una de las etapas más críticas del proceso involucra el uso de soluciones ácidas para disolver los productos de corrosión. Sin embargo, esta etapa es potencialmente agresiva para los materiales metálicos y requiere un control cuidadoso para evitar pérdidas excesivas de metal. Entre los ácidos comúnmente empleados en procesos de limpieza química se encuentran el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico, el ácido cítrico y el ácido sulfámico [7,8].

Los aceros ferríticos–martensíticos de alto contenido de cromo son ampliamente utilizados en la fabricación de tubos de caldera y tuberías de vapor debido a su excelente comportamiento mecánico a altas temperaturas y su buena resistencia al creep. En particular, el acero ASTM A335 grado

P91 (9%Cr–1%Mo), microaleado con vanadio y niobio, ha sido adoptado extensamente en plantas térmicas modernas, permitiendo operar a condiciones elevadas de temperatura y presión, y alcanzar mayores eficiencias térmicas [9,10]. No obstante, durante las operaciones de limpieza química, estos aceros pueden estar expuestos a medios ácidos que comprometen su integridad superficial y aceleran los procesos de degradación [7].

El comportamiento a la corrosión de los aceros utilizados en centrales térmicas depende de múltiples factores, entre ellos la composición química del material, el tipo de ácido empleado y la temperatura del medio. Estudios previos han reportado que, en medios ácidos, la velocidad de corrosión de los aceros ferríticos puede incrementarse considerablemente con la temperatura, debido a la despolarización de la reacción de evolución de hidrógeno y a modificaciones en las propiedades electroquímicas de la interfase metal–solución [2]. Asimismo, se ha observado que el contenido de cromo y molibdeno influye significativamente en la resistencia a la corrosión en soluciones de HCl y H₂SO₄, mostrando comportamientos distintos dependiendo del ácido empleado [11].

En procesos de limpieza química, el ácido clorhídrico es el solvente más ampliamente utilizado debido a su bajo costo y alta eficiencia para disolver depósitos de óxidos, siendo generalmente empleado en concentraciones entre 5 y 15% y temperaturas de hasta 80 °C, siempre en presencia de inhibidores para minimizar la corrosión del metal base [12]. Por otro lado, el ácido sulfúrico es utilizado en menor escala debido a su mayor agresividad y a la posible precipitación de sulfatos, aunque puede ser empleado en ciertos sistemas metálicos bajo condiciones controladas [13,14]. A pesar de su uso industrial, el efecto comparativo de estos ácidos sobre aceros de grado P91, particularmente bajo diferentes condiciones de temperatura, no ha sido completamente dilucidado.

En este contexto, el presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto de la temperatura sobre el comportamiento a la corrosión electroquímica del acero ASTM A335 grado P91 en soluciones de HCl 0.5 M y H₂SO₄ 0.5 M. Para ello, se emplearon técnicas electroquímicas como polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal, espectroscopía de impedancia electroquímica y modulación de frecuencia electroquímica, con el fin de obtener una comprensión integral de la cinética de corrosión y de los procesos que ocurren en la interfase metal–solución bajo condiciones relevantes para aplicaciones ingenieriles.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

A. Materiales

El material de estudio fue un acero martensítico-ferrítico ASTM A335 grado P91, suministrado por la acería Dalmine del grupo Tenaris, en forma de tubo sin costura; este acero es utilizado en los tubos de las calderas de las centrales termoeléctricas. La composición del acero P91 fue C: 0.10%; Mn: 0.36%; Si: 0.24%; S: 0.01%; Cr: 8.37%; Mo: 0.88%; Nb: 0.075%; V: 0.211%; N: 0.0605, examinado por el método de

espectrometría de emisión óptica. La microestructura característica del material corresponde a martensita revenida, mostrada en la Fig. 1.



Fig. 1 Fotomicrografía óptica del acero martensítico-ferrítico ASTM A335 grado P91. Microestructura de martensita revenida.

B. Ensayos electroquímicos

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos de vidrio de 150 cm³ de capacidad. El sistema experimental consistió en un electrodo de trabajo cilíndrico de acero ASTM A335 P91 con un área expuesta de 3.0 cm², un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia, una varilla de grafito como contraelectrodo y un termómetro. Un capilar de Luggin fue acondicionado cerca de la superficie del electrodo de trabajo para minimizar la caída IR, Fig. 2.



Fig. 2 Celda electroquímica utilizada en los ensayos de corrosión.

Los medios corrosivos fueron soluciones acuosas de ácido clorhídrico (HCl) 0.5 M y ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.5 M, preparadas a partir de reactivos de grado químico. Todas las pruebas se efectuaron bajo condiciones estáticas y en soluciones aireadas, a temperaturas de 25 °C, 45 °C, y 65 °C. Previo a cada ensayo, los electrodos de trabajo fueron desbastados secuencialmente con papeles abrasivos de carburo de silicio hasta malla 1000, lavados con agua bidestilada y con acetona, y secado. Todos los ensayos electroquímicos se realizaron por triplicado utilizando el potencióstato Gamry Reference 3000, Fig. 2. El electrodo de trabajo se mantuvo por un tiempo de 30 min en las soluciones ácidas antes del inicio de las mediciones para lograr un valor cuasi estacionario para el potencial de circuito abierto (OCP).

Las curvas de polarización potenciodinámicas (CPP) se obtuvieron con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. El rango de potencial evaluado fue de ± 0.25 V respecto al potencial de corrosión (E_{corr}). Utilizando el software DC105 de Gamry se obtuvieron, a partir de las CPP, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{CPP}) y las pendientes de Tafel (β_c y β_a) de cada ensayo. Para cada ensayo, también se determinó los valores de velocidad de corrosión (V_{corr}^{CPP}) en mm año⁻¹, a partir de los valores de densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{CPP}), mediante la ecuación (1):

$$V_{corr}^{CPP} \left[\frac{mm}{año} \right] = 3,267.98 \left[\frac{i_{corr}^{CPP} \cdot P_{eq}}{\rho} \right] \quad (1)$$

dónde, i_{corr} , es la densidad de corriente de corrosión (A cm⁻²); P_{eq} , la masa equivalente del hierro (27.925 g); y ρ , es la densidad del acero (7.86 g cm⁻³).

Los ensayos de modulación de frecuencia electroquímica (EFM) se realizaron aplicando una señal de perturbación de 10 mV de amplitud respecto al OCP y con dos frecuencias de 2 y 5 Hz. Con los datos de densidades de corriente y frecuencias se graficaron los espectros de intermodulación y mediante el software EFM 140 se obtuvieron la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{EFM}), las pendientes de Tafel (β_c y β_a) y los factores de causalidad (CF2 y CF3) [17]. Para el cálculo de la velocidad de corrosión (V_{corr}^{EFM}), se utilizó la ecuación (1).

Para las mediciones de resistencia a la polarización lineal, se utilizó un barrido de ± 20 mV respecto al OCP a una velocidad de 0.1 mV/s, y la resistencia a la polarización (R_p) se obtuvo a partir de la pendiente de la curva E vs i en las proximidades del E_{corr} , mediante el software DC105 de Gamry. Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{Rp} , A cm⁻²) se utilizó la ecuación de Stern-Geary, ecuación (2):

$$i_{corr}^{Rp} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c) R_p} \quad (2)$$

dónde, β_a y β_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica (V década⁻¹) obtenidas desde los ensayos EFM, y R_p es la resistencia a la polarización ($\Omega \cdot cm^2$). La V_{corr}^{Rp} en (mm año⁻¹) se obtuvo mediante la ecuación (1).

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron utilizando señales de corriente alterna de amplitud de 10 mV respecto al OCP en el rango de frecuencias de 10000 Hz hasta 0.1 Hz. Los datos de impedancias obtenidos se ajustaron al circuito eléctrico equivalente mostrado en la Fig. 3, donde, R_s es la resistencia de la solución, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, y C_{dl} es la capacitancia de la doble capa eléctrica. Debido a que los semicírculos de las curvas de Nyquist presentaron una depresión, el elemento capacitivo fue reemplazado por un elemento de fase constante (CPE) para obtener una mayor precisión en el ajuste de los datos. Con este circuito equivalente, el ajuste se realizó utilizando el software EIS3000 de Gamry. Para el cálculo de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}^{EIS} , A cm⁻²) se utilizó la ecuación (2) considerando las

pendientes de Tafel anódica y catódica (V década⁻¹) obtenidas a partir de los ensayos EFM. La V_{corr}^{EFM} en (mm año⁻¹) se obtuvo mediante la ecuación (2).

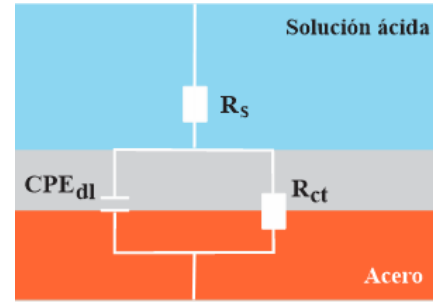


Fig. 3 Circuito equivalente usado para ajustar los datos experimentales de impedancia.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Polarización potenciodinámica y extrapolación de Tafel

Las curvas de polarización potenciodinámica del acero ASTM A335 P91 en soluciones de H₂SO₄ 0.5 M y HCl 0.5 M, evaluadas a diferentes temperaturas, se muestran en la Fig. 4. A partir de estas curvas, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y los parámetros cinéticos asociados fueron determinados mediante el método de extrapolación de Tafel, empleando el software DC105 (Gamry). Los valores obtenidos se resumen en las Table I.

De manera general, los resultados evidencian que el acero ASTM A335 P91 presenta una mayor resistencia a la corrosión en el medio HCl 0.5 M en comparación con H₂SO₄ 0.5 M para todo el rango de temperaturas evaluado. Esta tendencia se refleja claramente en los valores de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (V_{corr}) reportados en la Tabla I, así como en el desplazamiento de las curvas de polarización hacia menores densidades de corriente en el medio clorhídrico (Fig. 4).

El incremento de la temperatura produce un aumento progresivo de la densidad de corriente de corrosión en ambos medios ácidos, indicando una aceleración de la cinética de corrosión. En H₂SO₄ 0.5 M, el potencial de corrosión (E_{corr}) no muestra variaciones significativas con la temperatura, mientras que en HCl 0.5 M se observa un desplazamiento de E_{corr} hacia valores más positivos conforme la temperatura se incrementa (Tabla I). Este comportamiento sugiere diferencias en los procesos interfaciales dominantes en cada medio ácido.

Desde el punto de vista mecanístico, el aumento de temperatura favorece simultáneamente la disolución anódica del acero y la reacción catódica de evolución de hidrógeno ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$), un fenómeno ampliamente reportado en sistemas acero-medio ácido y asociado a la despolarización catódica [14].

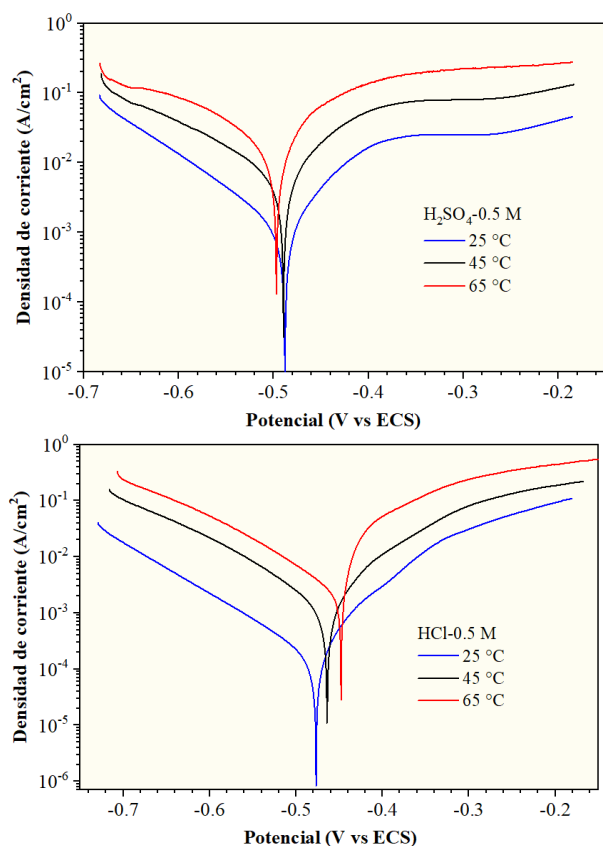


Fig. 4 Curvas de polarización potenciodinámica del acero ASTM A335 P91 en (a) H_2SO_4 0.5 M y (b) HCl 0.5 M, mostrando el efecto de la temperatura.

TABLA I

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN DEL ACERO ASTM A335 P91 EN H_2SO_4 0.5 M Y HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T (°C)	$-E_{\text{corr}}$ (mV vs ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	V_{corr} (mm año ⁻¹)
H_2SO_4 0.5 M					
25	487.9 ± 0.7	1265.8 ± 59.8	55.6 ± 2.2	112.8 ± 2.0	14.7 ± 0.7
45	489.7 ± 1.2	8305.3 ± 131.8	97.7 ± 3.8	161.4 ± 3.2	96.4 ± 1.5
65	497.3 ± 2.5	51130.1 ± 306.4	252.3 ± 12.5	399.9 ± 2.9	593.6 ± 3.6
HCl 0.5 M					
25	476.7 ± 1.5	199.8 ± 7.6	56.3 ± 0.9	115.9 ± 1.7	2.32 ± 0.09
45	464.5 ± 0.9	1435.3 ± 19.8	68.1 ± 0.3	117.4 ± 1.4	16.7 ± 0.2
65	448.5 ± 0.8	6108.9 ± 127.0	43.1 ± 0.5	161.1 ± 1.1	70.9 ± 1.5

En soluciones de HCl o H_2SO_4 , el acero se corroe mediante un mecanismo electroquímico clásico. El hierro metálico se oxida en el ánodo disolviéndose como Fe^{2+} , mientras que los iones hidrógeno (H^+) del ácido se reducen en el cátodo para formar hidrógeno gaseoso (H_2) [14]. En entornos fuertemente ácidos ($\text{pH} \approx 0$), la alta concentración de H^+ acelera la disolución anódica del hierro, y la reacción catódica de evolución de hidrógeno domina el proceso, llevando a una rápida pérdida de material metálico [14]. Esto significa que el acero en contacto con ácido genera burbujas de H_2 mientras el metal se disuelve como sales (por ejemplo, FeCl_2 en HCl o FeSO_4 en H_2SO_4). La naturaleza del ácido influye en el patrón de ataque: el HCl típicamente provoca una corrosión uniforme generalizada y puede inducir picaduras localizadas debido a la acción penetrante de los iones cloruro, mientras que el H_2SO_4 suele

causar corrosión mayormente uniforme y profunda; en ciertas condiciones el sulfato puede incluso producir algún ataque localizado o ligera pasivación temporal dependiendo del estado superficial del metal [14]. De hecho, comparando ambos ácidos, numerosos estudios han encontrado que el ácido sulfúrico tiende a ser más agresivo que el clorhídrico para el acero al carbono bajo las mismas condiciones. Esto se atribuye a que a una misma molaridad una solución de H_2SO_4 libera una mayor cantidad de H^+ efectiva (ácido diprótico) que una solución de HCl , además de que el ion sulfato no forma películas insolubles protectoras, propiciando una corrosión más rápida del hierro [13]. En resumen, ambos ácidos generan la reacción $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$, pero el medio de H_2SO_4 suele consumir el metal más velozmente que HCl en ausencia de inhibidores [13,23].

B. Resistencia a la polarización lineal

Las mediciones de resistencia a la polarización lineal (LPR) del acero ASTM A335 P91 en H_2SO_4 0.5 M y HCl 0.5 M a diferentes temperaturas se presentan en la Fig. 5. La resistencia a la polarización (R_p) fue determinada a partir de la pendiente de las curvas potencial–corriente en un rango de ± 20 mV respecto al potencial de circuito abierto, utilizando el software DC105 (Gamry). Los valores de velocidad de corrosión calculados se resumen en la Tabla II.

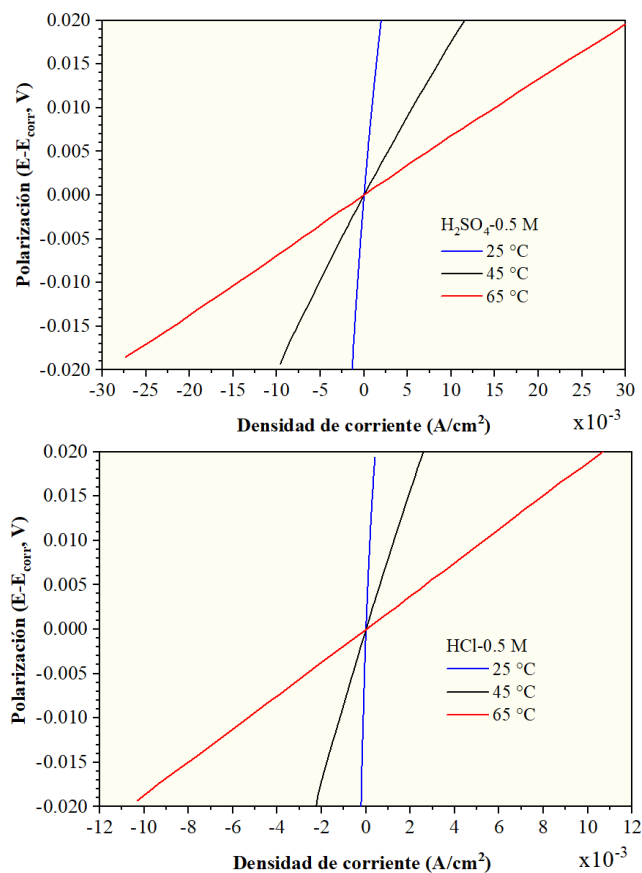


Fig. 5 Curvas LPR del acero ASTM A335 P91 en (a) H_2SO_4 0.5 M y (b) HCl 0.5 M a diferentes temperaturas

TABLA II

PARÁMETROS ELECTROQUÍMICOS OBTENIDOS POR RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN LINEAL (LPR) DEL ACERO ASTM A335 P91 EN H_2SO_4 0.5 M Y HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T (°C)	-E _{corr} (mV vs ECS)	i _{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R _p ($\Omega \text{ cm}^2$)	v _{corr} (mm año ⁻¹)
H₂SO₄ 0.5 M				
25	486.6 ± 0.9	1522.2 ± 5.5	11.64 ± 0.04	17.7 ± 0.1
45	489.1 ± 0.8	14590.9 ± 538.7	1.91 ± 0.07	169.4 ± 6.2
65	491.7 ± 0.9	69264.6 ± 1195.9	0.72 ± 0.01	804.2 ± 13.9
HCl 0.5 M				
25	480.3 ± 1.1	236.0 ± 18.0	73.41 ± 5.74	2.74 ± 0.21
45	464.9 ± 1.1	2196.8 ± 58.3	8.22 ± 0.22	25.5 ± 0.7
65	448.6 ± 1.2	12831.9 ± 461.1	1.80 ± 0.06	149.0 ± 5.3

Los resultados obtenidos por LPR confirman las tendencias observadas mediante polarización potenciodinámica. En ambos medios, el aumento de temperatura provoca una disminución significativa de R_p y un incremento correspondiente de la velocidad de corrosión. Asimismo, los valores de R_p son sistemáticamente mayores en HCl 0.5 M que en H_2SO_4 0.5 M, lo cual indica una menor actividad corrosiva en el medio clorhídrico bajo las condiciones evaluadas.

La mayor caída de R_p con la temperatura observada en H_2SO_4 0.5 M (Table 2) sugiere una mayor sensibilidad térmica del proceso de corrosión en este medio [14], coherente con los valores de i_{corr} obtenidos por extrapolación de Tafel (Tabla I).

C. Espectroscopia de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist correspondientes al acero ASTM A335 P91 en H_2SO_4 0.5 M y HCl 0.5 M a distintas temperaturas se muestran en la Fig. 6. En todos los casos se observa un solo semicírculo capacitivo deprimido, característico de procesos controlados principalmente por transferencia de carga, con desviaciones respecto al comportamiento ideal asociadas a inhomogeneidades superficiales y dispersión en frecuencia [15].

El ajuste de los datos experimentales se realizó empleando el circuito equivalente mostrado en la Fig. 3, donde la capacitancia de la doble capa se modeló mediante un elemento de fase constante (CPE). Este enfoque permite describir adecuadamente la respuesta no ideal del sistema, siendo el exponente n del CPE un parámetro relacionado con la rugosidad y heterogeneidad superficial, donde valores de n cercanos a la unidad indican un comportamiento capacitivo casi ideal [16]. Los parámetros electroquímicos extraídos del ajuste se resumen en la Tabla III.

El incremento de la temperatura provoca una disminución progresiva del diámetro de los semicírculos de Nyquist, lo cual se traduce en menores valores de R_{ct} y, por tanto, en mayores velocidades de corrosión. Este efecto es más pronunciado en H_2SO_4 0.5 M, confirmando la mayor agresividad de este medio ácido. De manera complementaria, se observa una variación en los parámetros capacitivos, asociada a modificaciones en la estructura de la doble capa eléctrica y a un aumento de la actividad electroquímica interfacial.

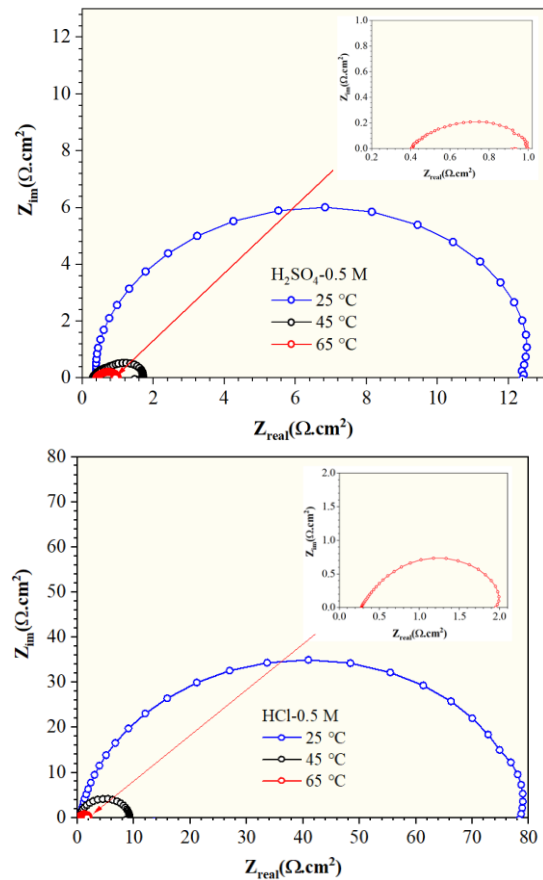


Fig. 6 Diagramas de Nyquist del acero ASTM A335 P91 en (a) H_2SO_4 0.5 M y (b) HCl 0.5 M a diferentes temperaturas.

TABLA III

VALORES DE LOS PARÁMETROS DEL CIRCUITO EQUIVALENTE DEL ACERO ASTM A335 P91 EN SOLUCIONES DE H_2SO_4 0.5 M Y HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T °C	R _s $\Omega \text{ cm}^2$	R _{ct} $\Omega \text{ cm}^2$	C _{dl} $\mu\text{F cm}^{-2}$	i _{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	v _{corr} mm año ⁻¹
H₂SO₄ 0.5 M					
25	0.42 ± 0.07	11.94 ± 0.29	605.3 ± 10.5	1484.4 ± 36.1	17.2 ± 0.4
45	0.39 ± 0.08	1.95 ± 0.05	1032.1 ± 36.0	14343.1 ± 350.9	166.5 ± 4.1
65	0.45 ± 0.04	0.62 ± 0.01	1532.0 ± 61.8	80802.4 ± 922.8	938.1 ± 10.7
HCl 0.5 M					
25	0.42 ± 0.11	79.19 ± 0.46	304.8 ± 7.9	218.0 ± 1.3	2.53 ± 0.01
45	0.41 ± 0.09	9.37 ± 0.48	1494.6 ± 85.8	1929.9 ± 101.3	22.41 ± 1.18
65	0.37 ± 0.09	1.83 ± 0.01	3631.2 ± 75.0	12577.6 ± 99.2	146.0 ± 1.15

La concentración o fuerza del ácido es un factor crítico: a mayor concentración de HCl o H_2SO_4 (es decir, menor pH), típicamente aumenta la velocidad de corrosión del acero. Estudios recientes confirman esta tendencia de forma cuantitativa. Mohammed et al. (2023) expusieron acero al carbono durante 20 días a soluciones 1 M de distintos ácidos y observaron que la severidad del ataque seguía el orden: $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ [13]. Entre los ácidos no oxidantes el H_2SO_4 fue más perjudicial que el HCl para igual normalidad. En ese estudio, aumentar la “fuerza” o agresividad del medio ácido (por ejemplo, usar ácidos más concentrados o más potentes) produjo mayor disolución del metal [13]. Concretamente, tras 30 días en ácido 1 M, las probetas en H_2SO_4 perdieron aproximadamente el 20–22% de su masa, el doble que las

sumergidas en HCl (~8–10% de masa perdida bajo las mismas condiciones) [14]. Adicionalmente, la intensificación del medio ácido no solo aumenta la velocidad general de corrosión, sino que también agrava formas de ataque localizado: en las muestras mencionadas se detectó formación de picaduras en el acero en todos los ácidos, fenómeno que se hacía más notable cuanto más fuerte era el ácido [13].

D. Modulación de frecuencia electroquímica

La modulación de frecuencia electroquímica (EFM) permite la determinación directa de la densidad de corriente de corrosión sin requerir valores previos de las constantes de Tafel. Esta técnica se basa en la aplicación simultánea de dos señales senoidales de baja amplitud y diferente frecuencia, generando un espectro de intermodulación que contiene información cinética relevante. Un aspecto fundamental de la EFM es la presencia de los factores de causalidad CF-2 y CF-3, los cuales constituyen un criterio interno de validación de los datos experimentales [17]. Los espectros de intermodulación obtenidos para el acero ASTM A335 P91 en H₂SO₄ 0.5 M y HCl 0.5 M se muestran en la Fig. 7. Los parámetros electroquímicos determinados, incluyendo i_{corr} , las pendientes de Tafel y los factores de causalidad, se resumen en la Tabla IV.

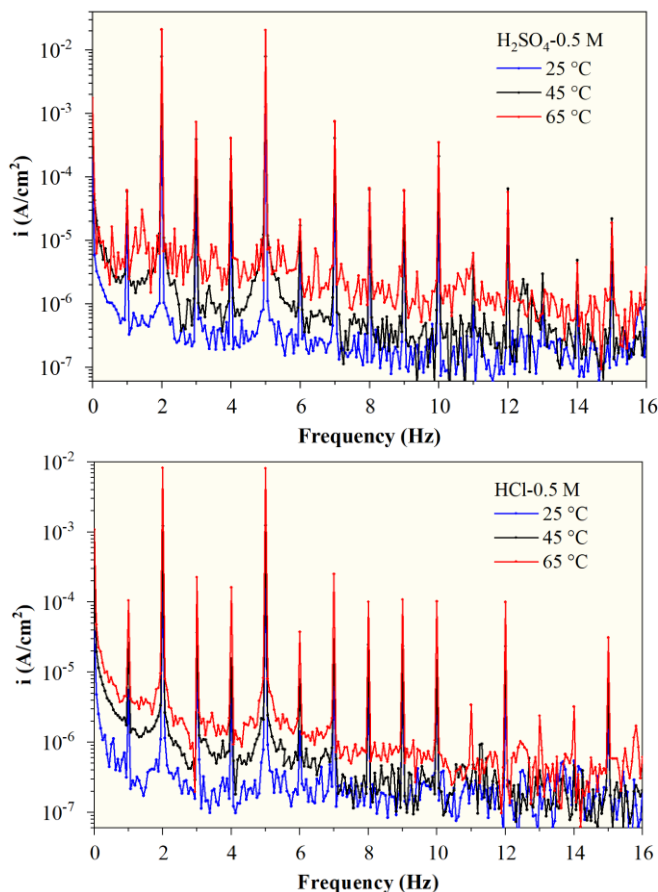


Fig. 7. Espectros de intermodulación del acero ASTM A335 P91 en (a) H₂SO₄ 0.5 M y (b) HCl 0.5 M a diferentes temperaturas.

TABLA IV
PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS POR EFM DEL ACERO ASTM A335 P91 EN H₂SO₄ 0.5 M Y HCl 0.5 M A DIFERENTES TEMPERATURAS.

T °C	i_{corr} $\mu A\ cm^{-2}$	β_a mV dec ⁻¹	$-\beta_c$ mV dec ⁻¹	CF ₂	CF ₃	V_{corr} mm año ⁻¹
H ₂ SO ₄ 0.5 M						
25	1432 ± 34	72 ± 2	94 ± 2	2.08 ± 0.15	2.98 ± 0.14	16.6 ± 0.4
45	12439 ± 394	109 ± 2	157 ± 1	2.00 ± 0.01	3.44 ± 0.28	144.4 ± 4.6
65	66832 ± 728	182 ± 8	308 ± 1	1.95 ± 0.00	3.20 ± 0.14	775.9 ± 8.5
HCl 0.5 M						
25	230 ± 1	70 ± 1	92 ± 1	1.99 ± 0.03	2.99 ± 0.11	2.7 ± 0.02
45	1654 ± 38	79 ± 1	88 ± 2	2.23 ± 0.06	2.94 ± 0.23	19.2 ± 0.4
65	11311 ± 28	98 ± 2	116 ± 1	1.78 ± 0.04	3.07 ± 0.04	131.3 ± 0.3

Los valores de CF-2 y CF-3 obtenidos se encuentran próximos a los valores teóricos de 2 y 3, respectivamente, lo cual indica que las condiciones de la teoría EFM se cumplen adecuadamente y respalda la confiabilidad de los resultados obtenidos [18]. De manera consistente con las técnicas PDP, LPR y EIS, los resultados EFM confirman que la velocidad de corrosión aumenta con la temperatura y que el medio H₂SO₄ 0.5 M es más agresivo que HCl 0.5 M para el acero P91.

E. Influencia de la temperatura y análisis cinético mediante la ecuación de Arrhenius

El efecto de la temperatura sobre el proceso corrosivo del acero ASTM A335 P91 en medios ácidos puede describirse mediante el formalismo cinético de Arrhenius:

$$\ln v_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (3)$$

donde E_a es la energía de activación aparente, A es la constante pre-exponencial, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y V_{corr} es la velocidad de corrosión.

En la Tabla V se presentan los resultados del ajuste de los valores de V_{corr} , obtenidos a diferentes temperaturas, a la ecuación de Arrhenius para soluciones de H₂SO₄ 0.5 M y HCl 0.5 M, considerando los resultados derivados de las cuatro técnicas electroquímicas empleadas.

TABLA V
PARÁMETROS CINÉTICOS DE ARRHENIUS OBTENIDOS A PARTIR DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN (v_{corr}) DEL ACERO ASTM A335 P91 EN SOLUCIONES DE H₂SO₄ 0.5 M Y HCl 0.5 M, DETERMINADOS MEDIANTE DIFERENTES TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.

Técnica	E_a (kJ mol ⁻¹)	A (mm año ⁻¹)	R ²
H ₂ SO ₄			
Tafel	77.36	5.200E+14	0.99931
EFM	80.57	2.287E+15	0.99872
EIS	83.81	8.836E+15	0.99828
LPR	80.13	2.111E+15	0.99517
HCl			
Tafel	71.74	9.157E+12	0.99731
EFM	81.44	4.879E+14	0.99915
EIS	84.93	1.963E+15	0.99995
LPR	83.75	1.355E+15	0.99905

La energía de activación aparente (E_a) de la corrosión del acero P91 en 0.5 M H₂SO₄ y 0.5 M HCl es del orden de decenas de kJ/mol, lo que indica un proceso cinético está controlado por activación en lugar de por difusión, también verificable con el

arco capacitivo de los ensayos EIS. Los valores de E_a en ambas soluciones son comparables, con leves diferencias, lo que sugiere que el paso limitante es la disolución electroquímica del metal (corrosión general) en lugar del transporte de masa. Estos resultados concuerdan con estudios previos en aceros al carbono y de baja aleación en ácidos fuertes: por ejemplo, para acero al carbono en 0.5 M H_2SO_4 se ha reportado una $E_a \approx 33$ kJ/mol en ausencia de inhibidores [19], mientras que en HCl diluido (~ 1 M) las E_a típicas oscilan entre ~ 30 – 60 kJ/mol [20]. Todos estos valores superan ampliamente el umbral de ~ 20 kJ/mol típico del control difusivo, lo que corrobora que la corrosión está dominada por la barrera de activación del proceso de transferencia de carga, polarización de activación. La leve diferencia entre las E_a del P91 en H_2SO_4 y HCl puede atribuirse a las particularidades de cada medio. En H_2SO_4 , la adsorción de iones sulfato o la formación de productos de corrosión (p.ej., sulfato de hierro) eleva la energía requerida para la disolución, aumentando la E_a aparente; en cambio, en HCl los iones Cl^- agresivos evitan la pasivación transitoria y mantienen al acero en disolución activa [19,20]. En consecuencia, la marcada dependencia de la velocidad de corrosión con la temperatura, según la relación de Arrhenius característica de la corrosión por despolarización de hidrógeno en ácidos [20], evidencia que el proceso global en ambas soluciones está dominado por la polarización de activación. Este comportamiento es consistente con lo observado en otros aceros al carbono o de baja aleación en condiciones similares, sin que se observen indicios de control difusivo en el rango de temperaturas estudiado.

F. Comparación entre técnicas electroquímicas y coherencia global de los resultados

La comparación de las velocidades de corrosión determinadas mediante extrapolación de Tafel, modulación de frecuencia electroquímica, espectroscopia de impedancia electroquímica y resistencia a la polarización lineal se presenta en la Tabla VI para las diferentes temperaturas evaluadas. Considerando que las mediciones de velocidad de corrosión suelen ser reproducibles dentro de un factor cercano a dos [21], los resultados obtenidos muestran una buena concordancia entre las distintas técnicas empleadas.

TABLA VI

COMPARACIÓN DE LAS VELOCIDADES DE CORROSIÓN ($mm\ a\ no^{-1}$) DEL ACERO ASTM A335 P91 EN HCl 0.5 M Y H_2SO_4 0.5 M A 25 °C, 45 °C Y 65 °C, OBTENIDAS MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE TAFEL (PDP), RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN (R_p), EIS Y EFM.

Medio	T (°C)	PDP	EFM	EIS	LPR
H_2SO_4	25	14.7 ± 0.7	16.6 ± 0.4	17.2 ± 0.4	17.7 ± 0.1
	45	96.4 ± 1.5	144.4 ± 4.6	166.5 ± 4.1	169.4 ± 6.3
	65	593.6 ± 3.6	775.9 ± 8.5	938.1 ± 10.7	804.2 ± 13.9
HCl	25	2.3 ± 0.1	2.7 ± 0.02	2.5 ± 0.01	2.7 ± 0.2
	45	16.7 ± 0.2	19.2 ± 0.4	22.4 ± 1.2	25.5 ± 0.7
	65	70.9 ± 1.5	131.3 ± 0.3	146.0 ± 1.1	149.0 ± 5.3

IV. CONCLUSIONES

1. La temperatura incrementa significativamente la velocidad de corrosión del acero ASTM A335 P91 en soluciones de HCl 0.5 M y H_2SO_4 0.5 M, con aumentos superiores a un orden de magnitud entre 25 °C y 65 °C, evidenciando una fuerte dependencia térmica del proceso.
2. El medio de H_2SO_4 0.5 M presenta una mayor agresividad que HCl 0.5 M en todo el rango de temperaturas evaluado, lo que se refleja en mayores densidades de corriente de corrosión y menores resistencias a la transferencia de carga.
3. Las técnicas electroquímicas empleadas (PDP, LPR, EIS y EFM) muestran una buena concordancia entre sí, confirmando la confiabilidad de los parámetros cinéticos obtenidos.
4. El proceso corrosivo está controlado por activación, evidenciado por la disminución de la resistencia a la transferencia de carga y el aumento de la capacitancia de la doble capa con la temperatura.
5. El análisis cinético basado en la ecuación de Arrhenius evidenció que la corrosión del acero ASTM A335 P91 en ambos medios ácidos está controlada por transferencia de cargas, con energías de activación del orden de decenas de kJ/mol, lo que confirma el carácter electroquímico del proceso.
6. Desde el punto de vista aplicado, los resultados indican que el control de la temperatura y la selección del ácido son variables críticas durante procesos de limpieza química, con implicaciones directas en la integridad y vida útil de componentes industriales.

REFERENCIAS

- [1] G. Koch, J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould and J. Payer, "International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study," *NACE Int.*, 2016, Houston, Texas, 2016. <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>.
- [2] A.H. Alamri, "Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines—An overview," *Eng. Fail. Anal.*, 2020, vol. 116, 104735, October 2020. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104735>.
- [3] H. Guo, W. Fan, Y. Liu, J. Long, "Experimental investigation on the high-temperature corrosion of 12Cr1MoVG boiler steel in waste-to-energy plants: Effects of superheater operating temperature and moisture," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 118, pp. 573–583, August 2024. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.05.130>.
- [4] Z. Zhao, X. Yao, K. Xu, and J. Li, "High-temperature corrosion characteristics and mechanisms of heating surfaces under ash deposition conditions in coal/biomass Co-firing utility boilers," *Journal of the Energy Institute*, vol. 122, 102227, October 2025. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2025.102227>.
- [5] K. Khantisophon, S. Singh, J. Jitputti, and Ch.C. Berndt, "A.S.M. Ang, High Temperature Corrosion Resistant and Anti-slagging Coatings for Boilers: A Review," *High Temperature Corrosion of mater*, vol. 101 (Suppl 1), pp. 1–55, July 2024. <https://doi.org/10.1007/s11085-024-10251-0>.
- [6] Z. Qu, and X. Tian, "Research progress in the corrosion mechanisms and anticorrosion technologies of waste-to-energy plant boilers," *Coatings*, vol. 14, 1391, October 2024. <https://doi.org/10.3390/coatings14111391>.
- [7] A. Bahadori, *Inside Pipe Chemical Cleaning, Oil and Gas Pipelines and Piping Systems*, pp. 119–131, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803777-5.00005-8>.

- [8] M.D. Majnoui, and A.E. Jaffer, "Chemical cleaning of an industrial boiler-An Overview," *64th Annual Water International Conference*, paper No IWC-03-34, pp. 1-8, 2003.
- [9] D. Codd, J. McCrink, T. Lach, and X. Chen, "Creep performance and microstructure of grade 91 steel weldments with integrated welding and thermal processing," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 145, pp. 34-45, July 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2025.04.049>.
- [10] M. Detrois, J.A. Hawk, and P.D. Jablonski, "Creep-resistant ferritic-martensitic steels for power plant applications". *J. of Materi Eng and Perform*, vol. 33, pp. 1–42, August 2023. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08566-1>.
- [11] H.T.M. Abdel-Fatah, A.A.M. Hassan, M.M. Shetify, H.E.E. El-Sehiety, H.S. Abdel-Samad, and K.M. Zohdy, "Effect of Cr and Mo on the corrosion behavior of some low alloy steels in acidic media," *Chemical Science Review and Letters*, vol 1 (2), pp. 45-52, 2012.
- [12] B. Moniz, "Chemical cleaning and cleaning-related corrosion of process equipment," in *ASM Handbook*, Vol. 13C: Corrosion: Environments and Industries, S. D. Cramer and B. S. Covino, Jr., Eds. ASM International, pp. 236–245, 2006. <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v13c.9781627081849>.
- [13] H.K. Mohammed, S.A. Jafar, J.I. Humadi, S. Sehgal, K.K. Saxena, G.H. Abdullah, L.I. Saeed, M.S. Salman, and W.S. Abdullah, "Investigation of carbon steel corrosion rate in different acidic environments," *Materials Today: Proceedings*, Available online, April 2023, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.792>.
- [14] S. Palanivelu, S. Avudaiappan, and N. Maureira-Carsalade, "Corrosion behaviour of mild steel in diverse environments: a comparative study of hot-rolled and cold-rolled specimens," *J. King Saud Univ. Eng. Sci.*, vol. 37 (9), September 2025, <https://doi.org/10.1007/s44444-025-00038-2>.
- [15] K.F. Khaled, "The inhibition of benzimidazole derivatives on corrosion of iron in 1 M HCl solutions," *Electrochimica Acta*, vol. 48 (17), pp. 2493-2503, July 2003. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00291-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00291-3).
- [16] X. Wu, H. Ma, Sh. Chen, Z. Xu and A. Sui, "General equivalent circuits for faradaic electrode processes under electrochemical reaction control," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146 (5), pp. 1847-1853, 1999. <https://doi.org/10.1149/1.1391854>.
- [17] R.W. Bosch, J. Hubrecht, W.F. Bogaerts, and B.C. Syrett, "Electrochemical frequency modulation: A new electrochemical technique for online corrosion monitoring," *Corrosion*, vol. 57 (1), pp. 60-70, January 2001. <https://doi.org/10.5006/1.3290331>.
- [18] R.W. Bosch, and W.F. Bogaerts, "Instantaneous corrosion rate measurement with small- amplitude potential intermodulation techniques," *Corrosion*, vol. 52 (3), pp. 204-212, March 1996. <https://doi.org/10.5006/1.3292115>.
- [19] D. Li, P. Zhang, X. Guo, X. Zhao, and Y. Xu, "The inhibition of mild steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ solution by radish leaf extract," *RSC Adv*, vol. 9, pp. 40997-41009, 2019. <https://doi.org/10.1039/c9ra04218k>.
- [20] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, and M. Christov, "AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives," *Corros. Sci.*, vol. 45, no. 1, pp. 33–58, January 2003. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00072-0).
- [21] G. S. Frankel, "Electrochemical techniques in corrosion: Status, limitations, and Needs," *Journal of ASTM International*, vol. 5 (2), pp. 1-27, February 2008. <https://doi.org/10.1520/JAI101241>.
- [22] N. Kasai, K. Utatsu, S. Park, S. Kitsukawa, and K. Sekine, "Correlation between corrosion rate and AE signal in an acidic environment for mild steel," *Corrosion Science*, vol. 51, no. 8, pp. 1679–1684, Aug. 2009. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.021>.
- [23] M. Ouyang, J. Pan, Z. Wang, F. Cai, J. Li, H. Liu, and X. Xiao, "Effect of Cr/Mo ratio on corrosion behavior of non-equiatomic FeCoCrNiMo medium entropy alloys in high temperature dilute sulfuric acid environment," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 1064, p. 187857, Apr. 2026. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2026.187857>.
- [24][18] L. Zhu, X. Liu, P. Fan, Y. Yang, K. Zhang, K. Wang, and L. Wang, "Evaluation of microstructure degradation during creep of P91 steel using electrochemical detection technique," *Materials Today Communications*, vol. 34, p. 105039, Mar. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105039>.