

**EFFECTO DE LAS BARRERAS TERMICAS PRODUCIDAS POR DIFUSION DE
Cr - Al SOBRE LA RESISTENCIA A LA OXIDACION DE ACEROS
2 ¼ Cr - 1Mo y 9Cr - 1Mo MODIFICADO.**

MARTIN LIZCANO CONTRERAS
Ingeniero Metalúrgico

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
MAESTRIA EN INGENIERIA METALURGICA
Bucaramanga
2004

**EFFECTO DE LAS BARRERAS TERMICAS PRODUCIDAS POR DIFUSION DE
Cr - Al SOBRE LA RESISTENCIA A LA OXIDACION DE ACEROS
2 ¼ Cr - 1Mo y 9Cr - 1Mo MODIFICADO.**

MARTIN LIZCANO CONTRERAS

**Trabajo de investigación presentado para optar al título de Magíster en
Ingeniería Metalúrgica**

Directores

DARIO YESID PEÑA

Ingeniero Metalúrgico, PhD

ANIBAL SERNA GIL

Ingeniero Metalúrgico, MsC

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS

ESCUELA DE INGENIERIA METALURGICA Y CIENCIA DE MATERIALES

MAESTRIA EN INGENIERIA METALURGICA

Bucaramanga

2004

AGRADECIMIENTOS

El autor expresa sus agradecimientos a:

Al grupo de corrosión a alta temperatura de la Universidad Industrial de Santander, por los por los conocimientos impartidos.

Al profesor Dario Yesid Peña Ballesteros y al MsC Aníbal Serna Gil por su orientación profesional y apoyo logístico.

Al apoyo técnico y económico recibido a través del convenio CF 412-99 suscrito entre la Universidad Industrial de Santander Ecopetrol-ICP y Colciencias.

Al personal de los laboratorios de caracterización de materiales y microscopía Electrónica del Instituto Colombiano del Petróleo – ICP por su colaboración.

A mis grandes amores por su apoyo incondicional y colaboración prestada en todos los momentos.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	1
1. ASPECTOS GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN	2
1.1 Presentación del problema	2
1.2 Objetivo general	4
1.3 Objetivos específicos	5
1.4 Antecedentes	5
1.5 Hipótesis	7
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	8
2.1. Aceros ferríticos	8
2.1.1. Acero 2 1/4 Cr-1Mo	8
2.1.2. Acero 9Cr-1Mo Modificado	10
2.2. Corrosión a alta temperatura	12
2.2.1. Oxidación a alta temperatura	13
2.2.1.1. Consideraciones Termodinámicas	18
2.2.1.2. Tipos de Leyes que Rigen la Velocidad de Oxidación	22
2.3. Ingeniería de Superficies	25
2.3.1 Aspectos Generales	24
2.3.2 Tratamiento de Superficie	26
2.3.2.1. Tratamientos de difusión termoquímica[8 y 9]	26
2.3.2.2. Cementación empacada	27
3 METODOLOGÍA	36
3.1. Revisión Bibliográfica	38
3.2. Adquisición de Material	38
3.3. Caracterización del material	39
3.4. Equipos utilizados	39

3.5.	Ensayos de Cementación empacada	41
3.6.	Ensayos de Oxidación estática	42
3.6.1.	Temperatura	42
3.6.2.	Atmósfera oxidante	42
3.6.3.	Tiempo de exposición	43
3.7.	Técnicas de Análisis y Medición	44
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	46
4.1	Ensayos de cementación empacada	48
4.1.1	Microscopio óptico	48
4.1.2	Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDX	48
4.2.	Resultados ensayos de oxidación estática	52
4.2.1.	Ganancia de peso	52
4.2.2.	Estado final de las probetas	55
4.2.3.	Microscopía óptica	59
4.2.3.1.	Temperatura de exposición 550°C	59
4.2.3.2.	Temperatura de exposición 650°C	64
4.2.3.3.	Temperatura de exposición 750°C	69
4.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido-SEM	74
4.2.4.1	Temperatura de exposición 550°C	74
4.2.4.2	Temperatura de exposición 650°C	81
4.2.4.3	Temperatura de exposición 750°C	87
5	ANALISIS DE RESULTADOS	95
6	CONCLUSIONES	104
6.1	TRABAJOS COMPLEMENTARIOS	105
	BIBLIOGRAFIA	107

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1	Pérdida de espesor de pared por daño severo por oxidación sobre la superficie externa. 3
Figura 2	Microfotografía donde se observa presencia de óxidos sobre la superficie externa y ataque interno del material. Sin ataque químico, 100X. 3
Figura 3	Esfuerzos de diseño admisibles estimados como función de la temperatura para aceros 2 1/4 Cr-1Mo, 9Cr-1Mo modificado y acero inoxidable 304. 10
Figura 4	Mecanismo de formación de la capa de óxido en un ambiente oxidante y alta temperatura 14
Figura 5	Capas de óxido presente en el hierro a atmósferas oxidantes. 16
Figura 6	Representación esquemática de algunas fallas posibles en las capas de óxido. 18
Figura 7	Diagrama de Ellingham de la Energía libre vs Temperatura de la oxidación de metales 21
Figura 8	Leyes cinéticas comúnmente observadas para la oxidación de un metal. Ganancia de peso vs Tiempo. 22
Figura 9	Representación esquemática de un proceso de cementación empacada. 28
Figura 10	Perfiles de difusión de aluminio en diferentes aleaciones base. a) Aceros inoxidables austeníticos, b) Acero cromo molibdeno. 29
Figura 11	Presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas en una mezcla que contiene Al, Cr y Si y como activador NaCl. 32
Figura 12	Presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas en una mezcla que contiene Al, Cr y Si y como activador AlCl ₃ . 33
Figura 13	Presiones parciales de las especies gaseosas en función de la actividad de aluminio en una aleación Cr-Al. Temperatura de 1273°K. 34
Figura 14	Barrera térmica de difusión de granos columnares, en un acero de baja aleación. Ataque químico Nital 2%. 50X. 34
Figura 15	Diagrama de flujo de actividades principales. 37
Figura 16	Representación esquemática de las probetas utilizadas. 38
Figura 17	Horno Horizontal marca Thermolyne 79500. 40
Figura 18	Microfotografía a 500X del acero ferríticos 2 ^{1/4} Cr –1Mo y Fe-9Cr-1Mo modificado a cero horas de exposición. Ataque químico Nital 2% y Vilella's. 47
Figura 19	Estado de las probetas después del proceso de cementación empacada. 48
Figura 20	Acero 2 1/4Cr –1Mo. Morfología de granos columnares en la barrera térmica obtenida. Ataque químico Nital 2%. 49
Figura 21	Acero 9Cr-1Mo modificado. Morfología de granos columnares de la barrera térmica obtenida. Ataque químico Nital 2%. 49

Figura 22	Espectros obtenidos en el borde y en la interfase barrera-metal. Acero 9Cr-1Mo modificado	50
Figura 23	Perfiles de concentración de Cr y Al en la barrera térmica de las probetas de 9Cr-1Mo modificado.	51
Figura 24	Perfiles de concentración de Cr y Al en las probetas de 2 ¼ Cr-1Mo.	51
Figura 25	Ganancia de peso vs tiempo de exposición a 550, 650 y 750°C del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica, en una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	53
Figura 26	Ganancia de peso vs tiempo de exposición a 550 y 650°C del acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica, en una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	54
Figura 27	Ganancia de peso vs tiempo de exposición a 750°C del acero ferrítico 2 1/4 Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica, en una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	55
Figura 28	Imágenes de probetas con y sin barrera térmica de acero 2 ¼ Cr-1Mo expuestas 1 hora y 300 horas a 550°C, en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	56
Figura 29	Imágenes de probetas con y sin barrera térmica de acero 9Cr-1Mo modificado expuestas a 1 hora y 300 horas a 650°C, en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	57
Figura 30	Imágenes de probetas con y sin barrera térmica de acero 2 ¼ Cr-1Mo expuestas 1 hora y 300 horas a 750°C, en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	58
Figura 31	Acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 550°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	60
Figura 32	Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 550°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	61
Figura 33	Acero 2 ¼ Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 550°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	62
Figura 34	Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 550°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	63
Figura 35	Acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 650°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	65
Figura 36	Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 650°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	66
Figura 37	Acero 2 ¼ Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 650°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	67

Figura 38	Acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 650°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	68
Figura 39	Acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 750°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	70
Figura 40	Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 750°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	71
Figura 41	Acero 2 ¼ Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 750°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	72
Figura 42	Acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 750°C en una mezcla oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.	73
Figura 43	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 10 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	74
Figura 44	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 550°C.	75
Figura 45	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 100 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 550°C.	76
Figura 46	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr-1Mo con barrera térmica después de 1 hora de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 550°C.	78
Figura 47	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼ Cr-1Mo con barrera térmica después de 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 550°C.	79
Figura 48	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 550°C.	80
Figura 49	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica después de 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 550°C.	81
Figura 50	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 1 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 650°C.	81

Figura 51	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 650°C.	83
Figura 52	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 50 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 650°C.	84
Figura 53	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 50, 100 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 650°C.	86
Figura 54	Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	87
Figura 55	Sección transversal y su correspondiente espectro en el interior de la barrera térmica – acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	88
Figura 56	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	89
Figura 57	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	89
Figura 58	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido formada sobre el acero 2 ¼ Cr-1Mo con barrera térmica después de 1 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	91
Figura 59	Sección transversal del acero 2 ¼ Cr-1Mo con barrera térmica después de 100 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	92
Figura 60	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica después de 1 hora de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	93
Figura 61	Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido formada sobre el acero 2 ¼ Cr-1Mo sin barrera térmica después de 100 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	93
Figura 62	Diagrama de barras para la ganancia de peso del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica expuesto a 550, 650, 750°C en una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	97
Figura 63	Diagrama de barras para la ganancia de peso del acero ferrítico 2 ¼Cr-1Mo con y sin barrera térmica expuesto a 550, 650, 750°C en una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	97

Figura 64 Gráfica de $\ln$ Vs $1/T$ para el acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica en una rango de temperatura entre 550 y 750°C.

101

Figura 65 Gráfica de $\ln$ Vs $1/T$ para el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica en una rango de temperatura entre 550 y 750°C.

101

LISTA DE TABLAS

		Pág
Tabla 1	Relación de Billing-Bedworth para algunos metales.	17
Tabla 2	Composición y temperaturas típicas de procesos de cementación empacada.	33
Tabla 3	Diseño de la experimentación.	44
Tabla 4	Resultados de Composición química.	46
Tabla 5	Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a Diferentes tiempos de exposición a 550, 650 y 750°C para el acero 9Cr-1Mo modificado.	52
Tabla 6	Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes tiempos de exposición a 550, 650 y 750°C para el acero 2 ¼Cr-1Mo.	52
Tabla 7	Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero 9Cr-1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). a 550°C	77
Tabla 8	Resultados de la composición de las diferentes capas de óxidos formadas en el acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂). a 550°C	80
Tabla 9	Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos formadas en el acero 9Cr-1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 650°C.	82
Tabla 10	Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero 2 ¼ Cr-1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 650°C.	85
Tabla 11	Resultados obtenidos de composición de las capas de óxidos a 750°C para los diferentes tiempos de exposición del acero 9Cr-1Mo sin barrera térmica en una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂).	90
Tabla 12	Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂) a 750°C.	94
Tabla 13	Valores de la constante de crecimiento del comportamiento cinético del acero 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica para las tres temperaturas de exposición.	100
Tabla 14	Valores de la constante de crecimiento del comportamiento cinético del acero 2 ¼ Cr-1Mo con y sin barrera térmica para las tres temperaturas de exposición.	100
Tabla 15	Energías de activación de los aceros 9Cr-1Mo modificado y 2 ¼Cr-1Mo con y sin barrera térmica oxidados en un ambiente multicomponente en un rango de temperatura de 550 a 750 °C	103

RESUMEN

TITULO. EFECTO DE LAS BARRERAS TERMICAS PRODUCIDAS POR DIFUSION DE Cr – Al SOBRE LA RESISTENCIA A LA OXIDACION DE ALEACIONES FERRITICAS 2.25Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo MODIFICADO.*

AUTOR: LIZCANO CONTRERAS, José Martín**
SERNA GIL, José Anibal***
PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid**

PALABRAS CLAVES: Cementación empacada, Barreras térmicas de difusión, Oxidación, Corrosión a alta temperatura, Aleaciones ferríticas, Difusión en estado sólido.

La deposición de Cr y Al en aceros ferríticos 2¼Cr–1Mo y 9Cr-1Mo modificado fue realizada por medio de la técnica de cementación empacada, utilizando polvos de Cr y Al de alta pureza y granulometría fina; sales de NaCl y AlCl₃ como activadores del proceso. La cementación empacada se realizó en dos pasos térmicos, el primero a una temperatura de 900°C y un tiempo de sostenimiento de 5 horas y el segundo a 1100°C con un tiempo de sostenimiento de 19 horas obteniendo películas superficiales (barreras térmicas), con una morfología de granos columnares sin presencia de defectos tipo grietas y/o porosidades, hasta de 400 µm de profundidad con concentraciones de Cr y Al del orden de 18% y de 7% respectivamente en el acero 9cr-1Mo modificado y de 9% Cr y 6.3% Al en el acero 2 ¼Cr-1Mo.

Las barreras térmicas de difusión actúan como un inhibidor contra los fenómenos de corrosión a alta temperatura, principalmente a la oxidación, debido a la formación de películas estables de óxidos de Cr y Al. El efecto de las barreras térmicas de difusión sobre la resistencia a la oxidación de los aceros ferríticos se estudio mediante pruebas isotérmicas utilizando la técnica gravimétrica discontinua en una atmósfera gaseosa oxidante multicomponente (CO₂ – CO – O – N₂), en un rango de temperaturas entre 550°C a 750°C y presión atmosférica, donde se observó una disminución de la cinética de oxidación de un 80 al 90% en las muestras con barrera comparadas con la aleación original expuesta sin barrera térmica.

* Trabajo de Investigación

** Universidad Industrial de Santander, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Bucaramanga.

*** Ecopetrol – Instituto Colombiano del Petróleo – ICP, Bucaramanga Colombia.

ABSTRACT

TITLE. EFFECT OF THERMAL DIFFUSION BARRIERS PRODUCED BY
DIFUSION OF Cr – Al ON THE OXIDATION STRENGHT OF FERRITIC
ALLOYS 2.25Cr – 1Mo AND 9Cr – 1Mo MODIFICADO.*

AUTHOR: LIZCANO CONTRERAS, José Martín**
SERNA GIL, José Anibal***
PEÑA BALLESTEROS, Dario Yesid**

WORD KEY: Packed cementation, Thermal diffusion barriers, Oxidation, High
temperature corrosion, Ferritic steels, Diffusion in solid state.

Chromium and Aluminum deposition inside ferritic steels 2½Cr–1Mo and modified 9Cr-1Mo was done by packed cementation technics using high purity powders of these elements within fine mesh, NaCl and AlCl₃ salts as process activators. The packed cementation was made in two thermal steps: the first one at 900°C by 5 hours and the second one at 1100°C by 19 holding hours, attaining surface layers up to 400 µm depth with columnar grains and without failures like microcracks or porosities, the Cr and Al concentrations were about 18%w and 7%w respectively inside the 9Cr-1Mo modified steel and 9%w Cr and 6.3%w Al inside the 2½Cr–1Mo.

Thermal diffusion barriers work as inhibitors against high-temperature corrosion phenomena, like oxidation, due to the formation of stable oxide layers as Cr₂O₃ and Al₂O₃ on the metal surface. The effect of thermal diffusion barriers on the oxidation resistance of ferritic steels was studied by isothermal discontinuous testing measuring weight variations of samples in contact within a blend gas of CO₂ – CO – O – N₂ at temperatures between 550 and 750°C and atmospheric pressure. It was observed an important oxidation kinetic reduction between 80 to 90% on samples protected with thermal barriers compared with original samples exposed at the same conditions.

* M.Sc. Degree Work

** Universidad Industrial de Santander, School of Metallurgical Engineering and Materials
Science, Bucaramanga.

*** Ecopetrol – Colombian Petroleum Institute – ICP, Bucaramanga, Colombia.

INTRODUCCION

Entre los daños más severos encontrados en componentes de equipos que operan a alta temperatura, tales como calderas, hornos, incineradores industriales y unidades de ruptura catalítica entre otros, esta la corrosión a alta temperatura con diferentes mecanismos de daño, como oxidación, sulfidación, carburación, corrosión por sales y cenizas fundidas o hot corrosión.

A nivel mundial en las últimas décadas se han desarrollado diferentes métodos para proteger, disminuir ó inhibir los daños producidos a alta temperatura y mejorar la eficiencia de los procesos. Algunos han sido desarrollados desde el diseño de nuevas aleaciones, modificaciones de las ya existentes mediante la adición de elementos reactivos y la aplicación de tratamientos de superficie, que permiten aumentar y conservar las propiedades mecánicas de los componentes metálicos. Estos nuevos mejoramientos permiten que los equipos operen a mayor temperatura ó en medios más agresivos aumentando la eficiencia térmica en la transformación del producto.

Esta investigación se realizó un proceso de cementación empacada con el objeto de modificar la concentración de la superficie de las aleaciones ferríticas $2\frac{1}{4}\text{Cr}-1\text{Mo}$ y $9\text{Cr}-1\text{Mo}$ modificado y posteriormente se evaluó la efectividad de la barrera en la disminución de la velocidad de oxidación a alta temperatura, ya que esta actúa como un inhibidor contra los fenómenos de oxidación a alta temperatura, debido a la formación de películas estables de óxidos de Cromo y Aluminio. El efecto de las barreras térmicas sobre la resistencia a la oxidación de los aceros ferríticos se estudió mediante pruebas de oxidación isotérmica en una atmósfera gaseosa oxidante multicomponente ($\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$) utilizando la técnica de gravimetría discontinua, en un rango de temperatura entre 550 a 750°C y presión atmosférica, donde se observó una disminución de la cinética de oxidación en las muestras con barrera térmica de un 80 a 90% comparadas con la aleación original expuesta sin barrera térmica.

1. ASPECTOS GENERALES DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PRESENTACION DEL PROBLEMA

En los diferentes procesos industriales, tales como los que se dan en la industria de refinación, generación de energía térmica y petroquímica entre otros, después de un determinado tiempo de exposición los materiales metálicos sufren degradación de sus propiedades mecánico – metalúrgicas debido a la interacción entre el metal y las diversas atmósferas de los procesos industriales, quedando expuestos básicamente a dos tipos de daños por corrosión. El primero, corrosión a baja temperatura en ambientes húmedos y el segundo, corrosión a alta temperatura en ambientes secos por gases y productos de combustión, donde los principios de difusión en estado sólido explican los daños presentes en el material.

Los Problemas de corrosión a alta temperatura están relacionados con mecanismos de daño como oxidación, sulfidación, corrosión por halógenos y ataque por sales y cenizas fundidas de bajo punto de fusión (hot corrosión). La Figura 1 muestra un caso típico de daño por oxidación a alta temperatura sobre la superficie externa de una tubería de un horno de crudo. La Figura 2, muestra a nivel microestructural, las capas de óxidos presentes sobre la superficie externa de la muestra y el ataque del material.

Los anteriores mecanismos de daño pueden actuar de manera individual o de forma combinada debido a que principalmente, en los procesos de combustión, pueden estar presentes gases como aire, oxígeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, compuestos de azufre, sulfuro de hidrógeno y otros contaminantes que pueden inducir en el material los daños mencionados anteriormente.

Figura 1 Pérdida de espesor de pared por daño severo por oxidación sobre la superficie externa.

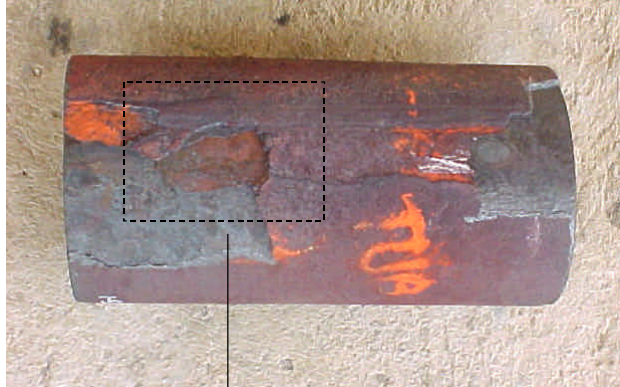
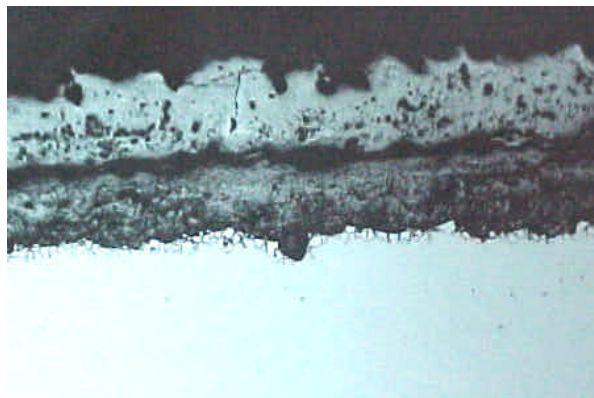


Figura 2. Microfotografía donde se observa presencia de óxidos sobre la superficie externa y ataque interno del material. Sin ataque químico, 100X.



En general, en la industria del petróleo y de generación térmica se han utilizado aceros austeníticos Fe – Cr – Ni y aceros ferríticos Fe – Cr – Mo dependiendo de la temperatura de operación; es así como para temperaturas superiores a 700 °C se utilizan los aceros inoxidable, mientras los aceros ferríticos son utilizados para temperaturas de operación inferiores a 700 °C en equipos como calderas, hornos de crudo, viscorreductoras, incineradores industriales, turbogeneradores entre otros donde el fenómeno de oxidación a alta temperatura es un mecanismo potencial de daño que compromete la integridad y vida útil de los diferentes componentes de dichos equipos.

En la industria de refinación y petroquímica, cada día se requiere aumentar su productividad y competitividad, lo cual se puede lograr aumentando el régimen operacional, es decir, aumentando la temperatura y la presión, disminuyendo de esta manera los tiempos de residencia y logrando una mayor eficiencia de los procesos.

Con el aumento de la temperatura en los equipos de proceso, aumentará la cinética de daño por los fenómenos de oxidación a alta temperatura, creando una película de óxido sobre la superficie, con lo cual se disminuye la transferencia de calor y la eficiencia térmica, influyendo negativamente sobre la productividad y aumentando el riesgo de falla por sobrecalentamiento y deformación plástica de los materiales.

Para disminuir la cinética de los fenómenos de corrosión a alta temperatura se han utilizado en el ámbito mundial alternativas como la aplicación de recubrimientos de tipo cerámico o metálico sobre la superficie del sustrato.

1.2 OBJETIVO GENERAL

- Analizar la influencia de las barreras térmicas de difusión de cromo-aluminio sobre la resistencia a la oxidación a alta temperatura de aleaciones ferríticas 2 ¼Cr- 1 Mo y 9Cr- 1 Mo modificado- ASTM A-335.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar el proceso de cementación empacada de Cr - Al sobre aleaciones ferríticas 2 1/4Cr-1Mo y 9Cr-1 Mo modificado ASTM A.335, en un rango de temperatura de 900-1050°C y un tiempo de exposición de 24 horas.
- Caracterizar la barrera térmica de difusión obtenidas por el proceso de cementación empacada mediante las técnicas de metalografía óptica y microscopía electrónica de barrido SEM - EDX.
- Determinar cinéticamente la influencia de las barreras térmicas de difusión de Cr.-Al sobre la resistencia a la oxidación estática de aleaciones ferríticas 2 1/4Cr-1Mo y 9Cr. 1Mo modificado ASTM A- 335 en un rango de temperatura entre 550°C hasta 750°C.
- Caracterizar morfológica y microestructuralmente las capas formadas sobre la barrera térmica de difusión Cr – Al y los posibles daños presentes en la misma durante los procesos de oxidación estática en un rango de temperatura entre 550°C hasta 750°C.

1.4 ANTECEDENTES

En el ámbito mundial se han encontrado daños severos en materiales austeníticos y ferríticos de componentes de equipos que operan a alta temperatura, dichos daños generalmente son de carácter irreversible.

Entre los daños más severos encontrados en componentes estructurales metálicos de calderas industriales, hornos de diversos procesos y reactores están los fenómenos de oxidación, sulfidación, carburación y corrosión por sales fundidas entre otros.

Para proteger, disminuir y/o inhibir las superficies metálicas contra los daños de corrosión a alta temperatura, principalmente los daños relacionados con el fenómeno de oxidación, se han desarrollado y aplicado los recubrimientos como una alternativa viable para controlar dichos fenómenos, por esta razón, la ingeniería de superficies ha tenido un gran

desarrollo en el estudio y aplicación de modificaciones de superficie mejorando el comportamiento y la vida útil de componentes más allá de los métodos tradicionales.

Las técnicas de deposición más avanzadas son: electrodeposición tradicional, implantación iónica, rociado térmico (thermal spray), deposición física de vapor (PVD) y deposición química de vapor (CVD). [21]

Dentro del método de deposición química de vapor, CVD, se ha venido desarrollando la técnica de cementación empacada, la cual consiste en sumergir las piezas en una mezcla de tres componentes básicos: un material inerte de relleno, una aleación que contiene los elementos de interés para dopar la superficie y un activador o catalizador de la reacción.

A continuación se presenta un breve resumen de las investigaciones que se han desarrollado a nivel mundial en relación con la técnica de cementación empacada:

- En 1994, Harper y Rapp estudiaron la codeposición simultánea de cromo y silicio en aceros de baja aleación AISI 1018, y aceros austeníticos por la técnica de cementación empacada.[20] Utilizaron una aleación base de 90Cr - 10Si, dos activadores o catalizadores de NaF y NaCl y como material de relleno sílice. Obtuvieron en el acero AISI 1018 un recubrimiento de aproximadamente 150 - 250 micras de espesor con la siguiente composición química: 20 - 35% de Cr y 2 - 4% Si. Después de los ensayos de cementación, a un cupón con el recubrimiento se le realizó pruebas de oxidación - sulfidación y pruebas de erosión - oxidación en aire a 650 y 850°C, obteniendo buena resistencia a la oxidación - sulfidación.

- En 1995, George Bayer, estudio la difusión del aluminio por la técnica de cementación empacada para aumentar la resistencia a la corrosión a alta temperatura de aceros de baja aleación. La difusión produjo sobre la superficie del acero una aleación rica en aluminio, de aproximadamente 50% de Al, que tuvo una buena resistencia a la oxidación, sulfidación, carburización y a la permeación de hidrógeno.[8]

- En 1996, Maldonado y Grubmeier investigaron la modificación de la superficie de un acero 2 ¼Cr - 1Mo por la técnica de difusión para aumentar la resistencia a la oxidación

del acero. Utilizaron una aleación base 10 Al - 50Si, 4NH₄F como activador y alúmina como material de relleno. Después realizaron pruebas de oxidación cíclica y encontraron que la velocidad de oxidación en aire a 600° C disminuye por la formación de una capa protectora de α -Al₂O₃ en lugar de la Fe₂O₃. [37]

- En 1996, Rapp y colaboradores publicaron en Estados Unidos de Norteamérica dos patentes, la número 5,492,727 y la 5,589,220 que llevan el siguiente título “ Method of Depositing Chromium and Silicon on Metal to Form a Diffusion Coating” [33].

- En 1999, Kung y Rapp, estudiaron la codeposición de Cr y Si en aceros de bajo carbono utilizados en calderas industriales, obteniendo sobre la superficie una capa con una composición aproximada de Fe-25Cr-3Si. Ellos mostraron que una mezcla de dos activadores o catalizadores, tales como fluoruros y cloruros, pueden ser usados para depositar cromo y silicio simultáneamente sobre la superficie del acero. Cuando se utilizan dos activadores como en este caso, el silicio se deposita vía fluoruros a temperaturas de 920 °C y a 1150°C se deposita el cromo vía cloruros [28].

1.5 HIPÓTESIS

- Las barreras térmicas de difusión de cromo – aluminio formarán una película protectora sobre la superficie del metal debido a la formación de óxidos estables a alta temperatura, los cuales impiden la interacción directa de los agentes corrosivos, como el oxígeno, protegiendo de esta manera al material metálico.
- El nivel de protección dependerá de la morfología, la homogeneidad y del espesor de la barrera térmica por difusión principalmente. Estas variables van a ser función de la actividad de la mezcla, del tiempo de proceso de cementación empacada y de la temperatura del proceso.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 ACEROS FERRÍTICOS.

Los aceros de baja aleación resistentes a la termofluencia usualmente contienen $\frac{1}{2}\%$ a 1.0% de Molibdeno para mejorar la resistencia al creep y contenidos de Cromo de $\frac{1}{2}\%$ a 9% para mejorar la resistencia a la corrosión, mayor ductilidad y resistencia a la grafitización. Pequeños porcentajes de elementos formadores de carburos como Vanadio, Nibio y Titanio son adiciones para una mayor precipitación y/o refinación de grano.

Los aceros ferríticos de baja aleación son extensamente usados en plantas de refinación, en la industria química y en plantas generadoras de energía en equipos sometidos a presión y alta temperatura como domos y tuberías de calderas acuatubulares, reactores, intercambiadores de calor, etc. La mayor ventaja de estos aceros es su resistencia a la termofluencia y a la corrosión por la presencia de cromo y molibdeno. Su resistencia al creep se debe a dos efectos principales: mayor solución sólida en la matriz ferrítica por el carbono, el cromo y el molibdeno y la fina precipitación de carburos en toda la matriz de la aleación.

2.1.1 Acero 2 $\frac{1}{4}$ Cr –1Mo

El desempeño a alta temperatura de este acero ha sido estudiado más extensamente respecto a otro tipo de aleación por investigadores como G.V. Smith y R. L. Klueh en diversos reportes donde se estudia el comportamiento de este acero en estado recocido, normalizado y revenido y su resistencia al creep.[36]

En términos de aplicación, el acero 2 $\frac{1}{4}$ Cr-1Mo tiene un excelente servicio en diversas industrias como generación de energía eléctrica con combustibles fósiles y nucleares, industria petroquímica y de refinación, donde opera bajo condiciones complejas de esfuerzos y en ambientes corrosivos. Este tipo de acero tiene una mayor resistencia a la oxidación y al creep comparado con el 1 $\frac{1}{4}$ Cr-1/2Mo por su mayor porcentaje de Cr y Mo.

Muestra un excelente desempeño a temperaturas de servicio hasta 650°C sin presencia de hidrógeno y hasta 480°C en ambientes con hidrógeno.[3]

Respecto al tratamiento térmico, su temperatura de austenización es de 900°C y se presenta en estado recocido, normalizado y revenido, o templado y revenido, con diferentes propiedades mecánicas o niveles de esfuerzo. En estado recocido (nivel 1) tiene una microestructura de ferrita-perlita y puede presentar algunas zonas de bainita, siendo usado en tubos de supercalentadores de vapor, cabezales de calderas y tubería sometida a presión de vapor para servicio hasta 650°C. En condición normalizada y revenida (nivel 2), estructura totalmente bainítica, es usado en vasijas sometidas a presión en la industria petroquímica a temperaturas de 480°C, aunque en Europa este tipo de acero es usado en tubería en la industria de energía para servicio hasta 650°C. En estado templado y revenido, también es usado para paredes en recipientes sometidos a presión pero a temperaturas máximas de 480°C en el rango de creep por su susceptibilidad al ataque por hidrógeno. [2]

Para un nivel de esfuerzo dado, la bainita revenida presenta mayor resistencia al creep respecto a una estructura de martensita revenida o ferrita-perlita para temperaturas hasta 565°C y tiempos de 100.000 h. Considerando la vida de ruptura y la velocidad de termofluencia, el material templado y revenido puede resistir mayores esfuerzos que un material recocido. Para largos tiempos de servicio la estructura ferrita-perlita tiene mejor desempeño por su mayor estabilidad estructural por efecto del envejecimiento.

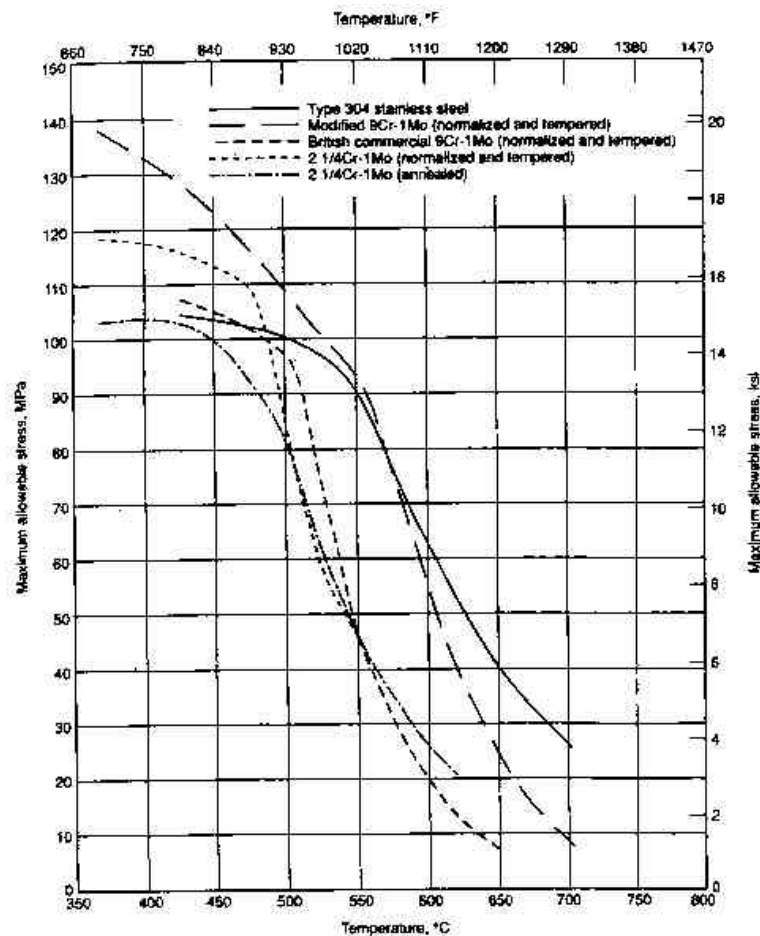
Para mejorar el desempeño de esta aleación se ha desarrollado comercialmente desde la década de los 80s el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado con adiciones de microaleantes como Vanadio, Niobio, Titanio y Boro para aplicaciones en la industria nuclear y en vasijas de presión sometidas a elevada temperatura con mayor resistencia al ataque por hidrógeno comparado con el acero normal y mejores propiedades mecánicas y resistencia al creep a elevada temperatura por efecto principalmente de los finos y estables carburos de vanadio precipitados en la microestructura. [26]

2.1.2 Acero 9Cr-1Mo Modificado.

Para obtener mejor desempeño en condiciones de alta temperatura y presión se han desarrollado algunas aleaciones de Cr – Mo modificado con elementos de aleación como Vanadio, Boro, Niobio y Titanio.

El acero 9Cr-1Mo modificado es una aleación de gran interés porque presenta mayor resistencia a la termofluencia y esfuerzos admisibles superiores a un acero inoxidable (AISI 304) y otros aceros ferríticos hasta temperaturas de 600 °C (1100°F) [4]. Ver Figura 3.

Figura 3. Esfuerzos de diseño admisibles estimados como función de la temperatura para aceros 2 ¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo modificado y acero inoxidable 304.



Las mejores propiedades para este acero modificado han sido determinadas en una estructura de martensita revenida producto de un tratamiento térmico de una austenización inicial a 1040°C por una hora, seguido de un normalizado (precipitación de finas partículas de $(Fe,Cr)_3C$ dentro de las agujas de martensita) y posterior revenido de la martensita por una hora a 760°C (precipitación adicional de carburos y cambios en la estructura de las dislocaciones).[5]

Las pequeñas adiciones de Nb y V en el acero modificado favorecen la formación de carburos de $(Nb,V)C$ durante el revenido y carbonitruros finamente distribuidos de tamaño menor a 0.1 μm . La mayor resistencia de esta aleación se debe a dos factores principales: Primero, las partículas finas precipitadas de carburos $M_{23}C_6$ nucleon en los carburos o nitruros de niobio $Nb(C,N)$ que precipitan en primer instancia durante el tratamiento térmico. Segundo, el vanadio difunde en los carburos $M_{23}C_6$ y retarda su crecimiento durante la exposición a alta temperatura, precipitando en las interfaces de las agujas de martensita como V_4C_3 . Esta fina distribución de carburos $M_{23}C_6$ por efecto del Nb y su crecimiento retardado por efecto del V, proveen estabilidad microestructural incrementado la resistencia del material por largos períodos de tiempo a la temperatura de servicio. En otros aceros ferríticos se observan carburos de mayor tamaño del tipo $M_{23}C_6$, con diámetros menores a 0.5 μm y con elementos como Cr, Fe, V y Mo.

De manera general el acero ferrítico a nivel de laboratorio presenta las siguientes características: [31]

- ❖ Microestructura estable hasta 650°C bajo cargas estáticas de tensión y condiciones de termofluencia.
- ❖ Altos valores de UTS y Y_s desde temperatura ambiente hasta 700°C.
- ❖ Alta resistencia al creep por encima de 550°C
- ❖ Mejores propiedades de impacto por bajas temperaturas de transición y alta absorción de energía.
- ❖ Buena soldabilidad en secciones gruesas y delgadas.
- ❖ Relativa alta conductividad térmica y bajos coeficientes de expansión térmica.
- ❖ Buena resistencia a la corrosión y al agrietamiento en ambientes acuosos y gaseosos.

2.2 CORROSION A ALTA TEMPERATURA.[29]

En los diferentes procesos industriales que se dan a alta temperatura dependiendo del ambiente a que estén siendo sometidos los materiales van a sufrir diferentes mecanismos de daño, tales como:

- Oxidación
- Carburación y metal dusting
- Nitruración
- Corrosión por halógenos
- Sulfidación
- Corrosión por depósitos de sales/cenizas
- Corrosión por sales fundidas
- Corrosión por metales fundidos

Los ambientes son clasificados en términos de la actividad de oxígeno como oxidantes o reductores. Atmósferas oxidantes son ambientes que contienen oxígeno molecular (O_2), tales como aire o combustión atmosférica con exceso de oxígeno libre. La actividad de oxígeno es muy alta y es controlada por la concentración de oxígeno molecular, por lo tanto el principal mecanismo que se observa es la oxidación de los materiales formando una capa sobre éste, la cual puede ser de tipo protector o no; es así como en varias prácticas industriales el material es preoxidado para aumentar su resistencia a la carburación y sulfidación.

Atmósferas reductoras son generalmente producidas por combustiones estequiométricas o condiciones subestequiométricas sin exceso de oxígeno. La actividad del oxígeno es muy baja y es controlada por la relación CO/CO_2 o H_2/H_2O . Las atmósferas reductoras son generalmente más corrosivas para muchos modos de corrosión, tales como sulfidación, carburización, nitruración y corrosión por depósitos de sales y cenizas.

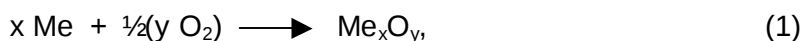
2.2.1 Oxidación a Alta Temperatura

La combinación de metales con el oxígeno es la causa más frecuente de la corrosión de los materiales a temperaturas elevadas (mayor de 400 °C). La oxidación a alta temperatura es llamada también oxidación directa u oxidación seca.

Cuando se combina un metal con un átomo o grupo molecular y pierde electrones, tiene lugar una reacción de oxidación. También se oxida un metal, perdiendo electrones al pasar de una valencia a otra. Por consiguiente, el término oxidación está reservado para la conversión de materiales metálicos a productos oxidados por interacción con un gas o mezcla de gases oxidantes. La oxidación puede conducir a corrosión uniforme, picadura o ataque intergranular, presentando una morfología similar a la de los sistemas acuosos. El ataque intergranular a alta temperatura es un tipo localizado de oxidación interna, que involucra la disolución y difusión de metaloides al interior de la aleación formándose productos de oxidación al interior de la matriz.

Un metal Me , reacciona con el oxígeno u otro gas a alta temperatura a través de las etapas que se muestran en la Figura.4. [23 y 13]

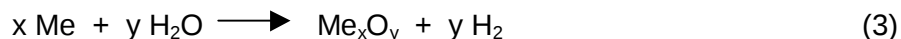
La oxidación del metal debido a la presencia del oxígeno en el aire, esta regida por la siguiente reacción química:



con base a 1 mol de oxígeno queda:



Un metal Me también puede ser oxidado similarmente por cualquier vapor de agua o dióxido de carbono como se muestra en las siguientes reacciones químicas:



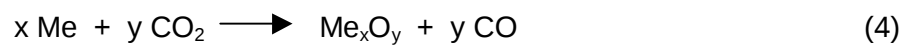
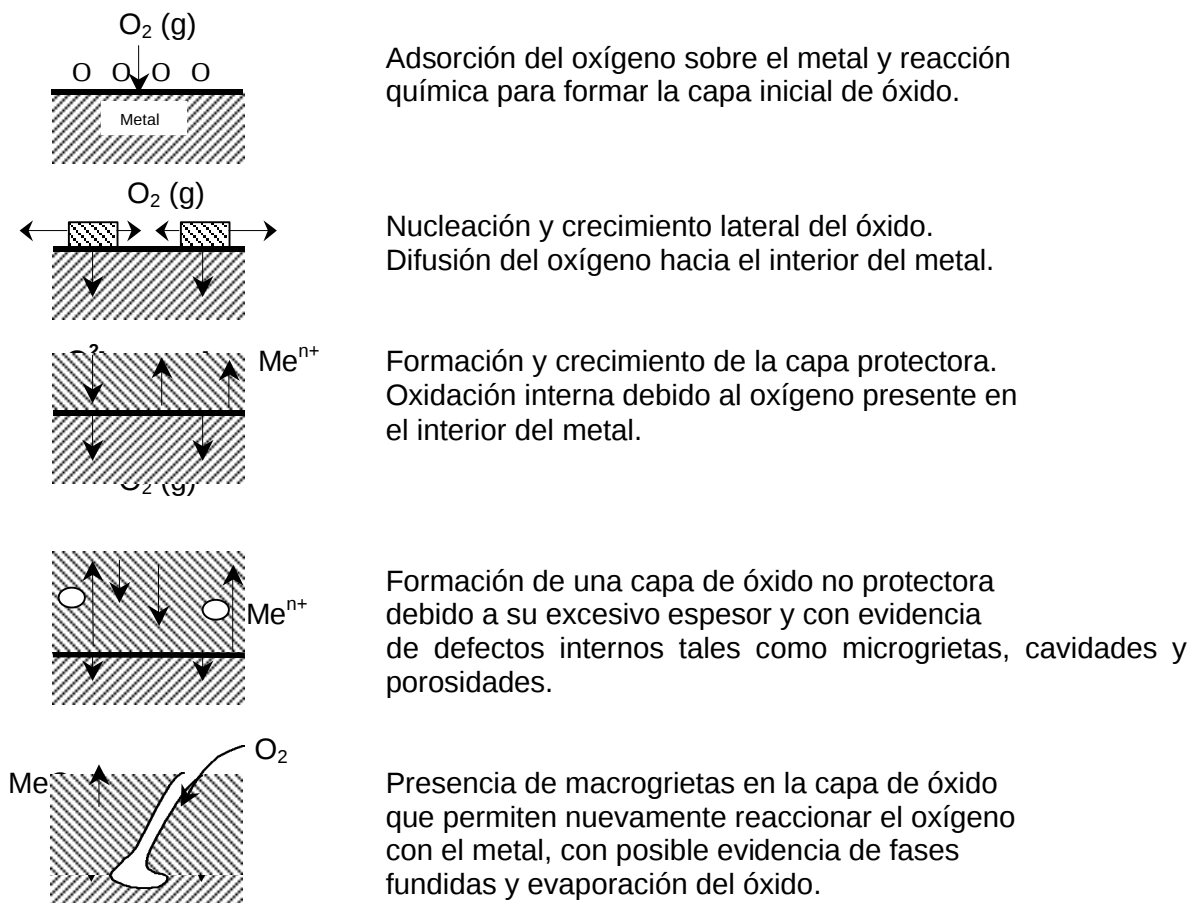


Figura 4. Mecanismo de formación de la capa de óxido en un ambiente oxidante y alta temperatura



Donde el producto de las reacciones Me_xO_y , es una barrera entre el sustrato metálico y el ambiente oxidante. Las propiedades físicas y químicas de la capa de óxido son de suma importancia en la determinación de la velocidad de reacción y de la vida del equipo expuesto a ambientes de oxidación a alta temperatura.

Las reacciones químicas mencionadas anteriormente (2, 3, y 4), están conformadas por una reacción de oxidación del metal y una reacción de reducción del oxígeno representado generalmente por la siguiente forma:

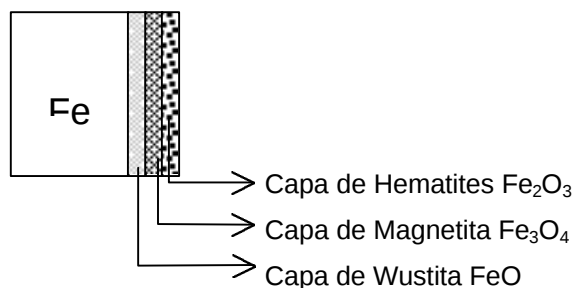


De las anteriores reacciones es razonable suponer que un metal monovalente forme un solo óxido y que un metal polivalente permita la formación de tantos óxidos diferentes como sea el número de sus valencias (z).

Los óxidos metálicos, sulfuros, etc, presentan enlaces iónicos. Un óxido metálico consta de iones metálicos cargados positivamente Me^{+z} y iones de oxígeno O^{2-} cargados negativamente, la suma total de cargas positivas es igual a la suma total de las cargas negativas, por lo que el óxido es eléctricamente neutro. Cada óxido tiene una estructura cristalografica determinada en la que los dos tipos de iones se distribuyen en posiciones específicas.

Para el hierro (metal polivalente) a atmósferas oxidantes y libre de compuestos sulfurados y para temperaturas por encima de 570 °C, se forman varios óxidos. Ver Figura 5

Figura 5. Capas de óxidos presente en el hierro a atmósferas oxidantes.



❖ Tipos de Fallas en Capas de Óxido.

El comportamiento de estas capas depende de factores como la propia elasticidad, plasticidad y adherencia al óxido. Así, para una similar relación de Pilling – Bedworth, un óxido será en realidad protector o no según el grado de deformación que admitan sus parámetros reticulares o según su capacidad para la deformación plástica.

En 1923 Pilling y Bedworth, formularon su celebre regla, que intenta hacer depender el carácter protector de las capas de óxido de la relación, R , entre el volumen de óxido y el volumen de metal consumido en su formación.

$$R = \frac{Wd}{n D w} \quad (5)$$

Donde:

- W : Peso molecular del óxido.
- d : Densidad del metal.
- n : Número de átomos metálicos en la molécula de óxido, por ejemplo 2 para Al_2O_3 .
- D : Densidad del óxido.
- w : Peso atómico del metal puro.

De conformidad con dicha regla, si $R < 1$ el óxido no podrá recubrir por completo el metal, produciéndose óxidos porosos y no protectores; si $R > 1$ el óxido será compacto y estará dotado de buenas propiedades protectoras. Aunque son abundantes las excepciones a esta regla, permite por lo menos formarse una primera idea sobre el probable comportamiento del material expuesto a la oxidación directa a altas temperaturas. En la

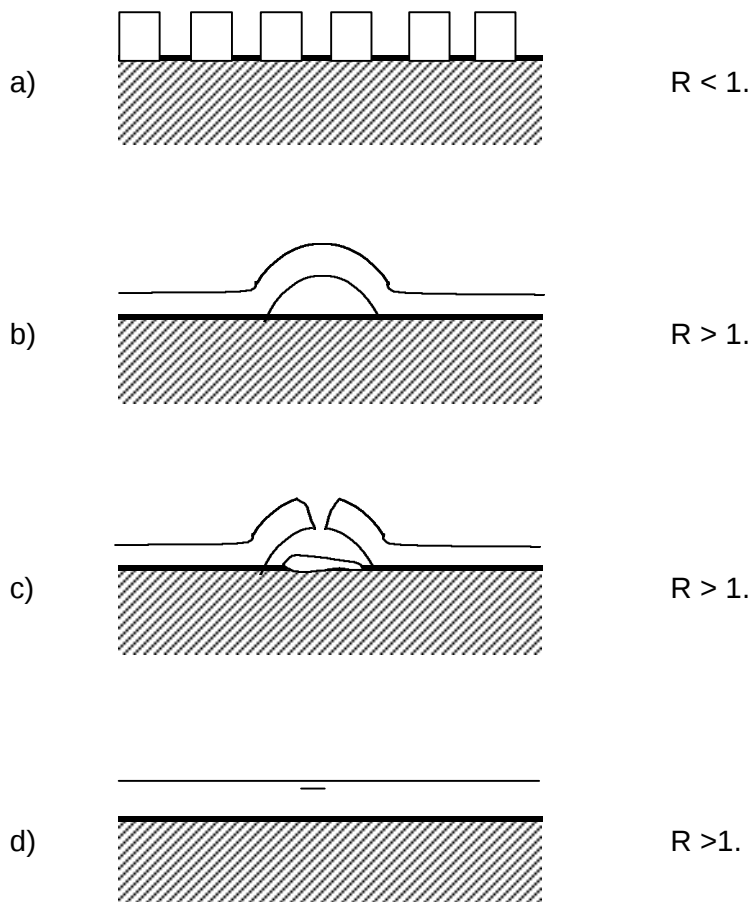
tabla 1 se expone el valor de R para algunos óxidos junto con el carácter de la capa formada, comprobado experimentalmente. Para valores de R muy superiores a la unidad, los óxidos son excesivamente voluminosos y pueden perder su carácter protector a causa de las tensiones internas que tienden a resquebrajarlos y desastillarlos. [23 y 32]

Tabla 1. Relación de Billing – Bedworth para algunos metales.

METAL	ÓXIDO	R	CARACTERITICAS
Aluminio	Al ₂ O ₃	1.28	Protector
Berilio	BeO	1.68	Protector
Cobalto	Co ₂ O ₃	2.40	Protector
Cobre	Cu ₂ O	1.67	Protector
Cromo	Cr ₂ O ₃	2.02	Protector
Hierro	FeO	1.78	Protector
Hierro	Fe ₂ O ₃	2.14	Protector
Molibdeno	MoO ₃	3.27	No Protector
Níquel	NiO	1.70	Protector
Silicio	SiO ₂	2.15	Protector
Tungsteno	WO ₃	3.35	No Protector
Zinc	ZnO	1.58	No Protector

La Figura 6, muestra algunas fallas típicas de las capas de óxido. Primero se representa esquemáticamente el caso (a) de la formación de un óxido con un valor de R inferior a la unidad e insuficientemente elástico, para acoplarse, sin pérdida de continuidad, al substrato metálico; como resultado se produce gran número de poros y grietas. Los otros tres casos corresponden a la formación de óxidos con valores de R muy superiores a la unidad; en (b) las fuerzas de compresión lateral, resultantes de ser mayor el volumen de óxido que el del metal, y la pobre adherencia motivan la formación de ampollas y en (c) la limitada capacidad de deformación plástica provoca, además, la rotura del óxido; en (d), donde se supone una mejor adherencia de la capa con el metal base, pero una débil resistencia mecánica del óxido (cohesión), las fuerzas de cizalladura producen grietas con una inclinación de 45° y el desplazamiento de porciones de capas.

Figura 6 . Representación esquemática de algunas fallas posibles en las capas de óxido.



2.2.1.1 Consideraciones Termodinámicas [29]

Termodinámicamente, es probable la formación de un óxido sobre una superficie metálica cuando el potencial de oxígeno en el ambiente es superior a la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido. Esta presión parcial en equilibrio puede ser determinada a partir del cambio de energía libre estándar (ΔG^0) para la formación del óxido, considerando la reacción:



$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M P_{O_2}} \right) \quad (7)$$

Asumiendo las actividades del metal y del óxido como la unidad, se obtiene:

$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \quad (8)$$

En el caso de un ambiente reductor, el potencial de oxígeno es controlado por alguna de las siguientes relaciones en equilibrio:

a) P_{H_2}/P_{H_2O} . El potencial de oxígeno es determinado por la reacción:

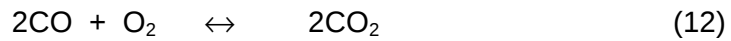


La energía libre estándar de formación y el potencial de oxígeno están determinados por:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} \right) \quad (10)$$

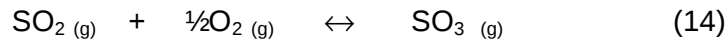
$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \frac{1}{(P_{H_2}/P_{H_2O})^2} \quad (11)$$

b) P_{CO}/P_{CO_2} . El potencial de oxígeno es determinado por la reacción:



$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \frac{1}{(P_{CO}/P_{CO_2})^2} \quad (13)$$

c) P_{SO_2}/P_{SO_3} . El potencial de oxígeno es determinado por la reacción:



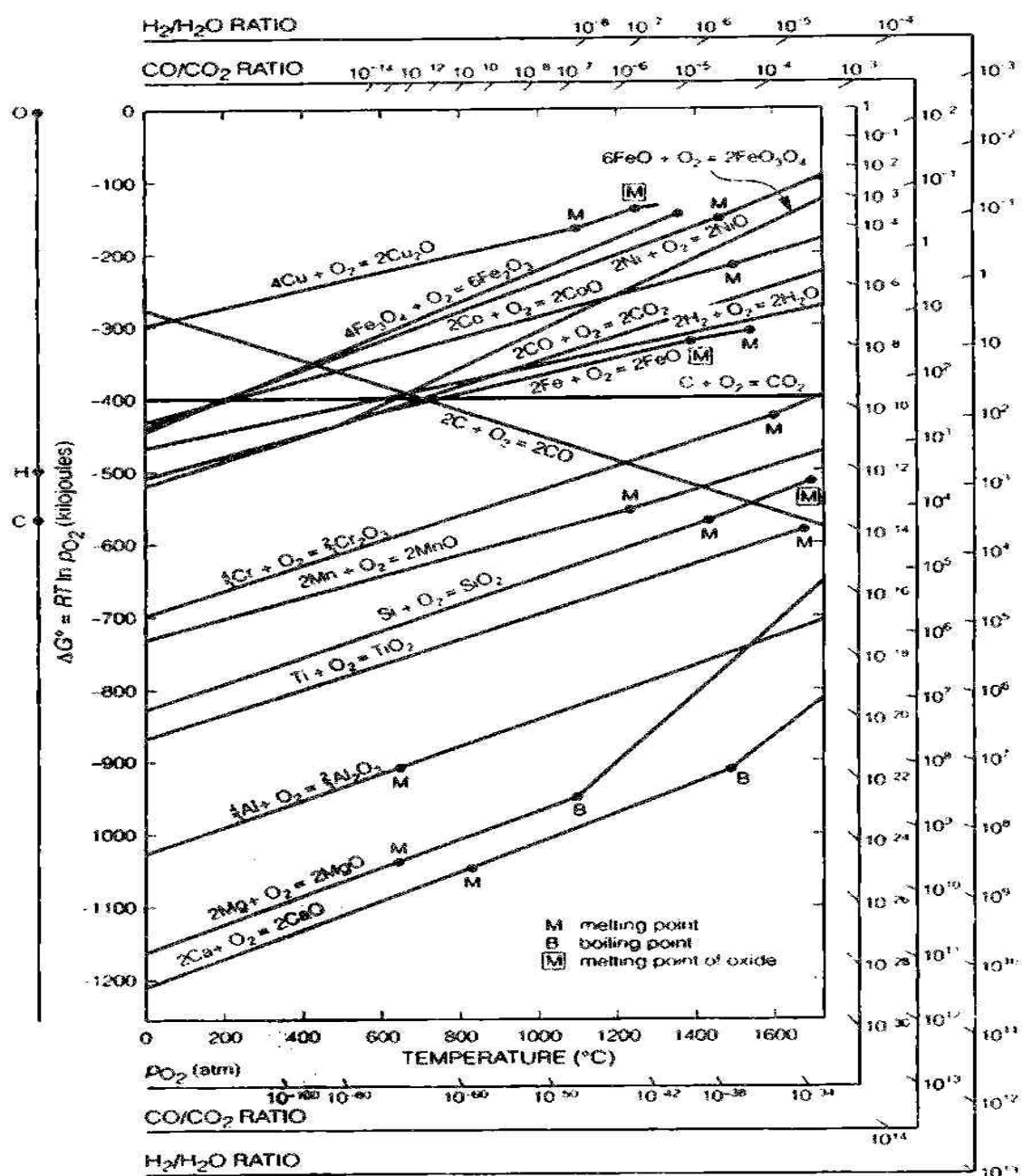
$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^\circ/RT)} \frac{1}{(P_{SO_2}/P_{SO_3})^2} \quad (15)$$

La energía libre estándar de formación para diversos óxidos en función de la temperatura y las correspondientes presiones parciales de oxígeno en el equilibrio con el óxido se resumen en los diagramas de Ellingham/Richardson como se muestra en la Figura 7. A partir de estos diagramas es posible determinar los potenciales de oxígeno en ambientes oxidantes (P_{O_2}) y en ambientes reductores con mezclas de gases (P_{H_2}/P_{H_2O} , P_{CO}/P_{CO_2}).

Los óxidos más estables tienen valores mas negativos de DG° , valores más bajos de P_{O_2} o valores más altos de P_{H_2}/P_{H_2O} y P_{CO}/P_{CO_2} . Esto se explica porque la presión parcial de oxígeno en el equilibrio es inversamente proporcional a las relaciones de H_2/H_2O y CO/CO_2 según las ecuaciones (11), (13) y (15) mostradas anteriormente.

Comparando el potencial de oxígeno en el ambiente gaseoso con la presión parcial de oxígeno en el equilibrio con el óxido evaluado, es posible determinar termodinámicamente si éste es estable o no bajo las condiciones de trabajo.

Figura 7. Diagrama de Ellingham de la energía libre vs. temperatura de la oxidación de metales.



2.2.1.2 Tipos de Leyes que Rigen la Velocidad de Oxidación.

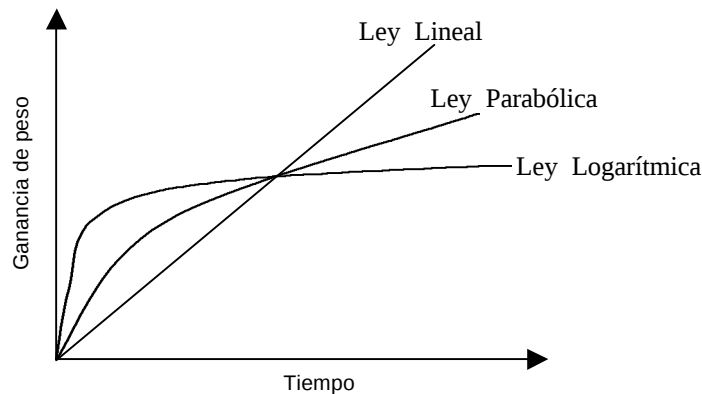
Reviste mayor interés teórico conocer los diferentes tipos de leyes que rigen la velocidad de oxidación para la mayoría de metales y aleaciones.

Numerosos estudios experimentales llevados a cabo han determinado diversas leyes de crecimiento de velocidad, según la clase de material metálico, atmósfera, temperatura, presión y tiempo.

Las tres leyes cinéticas que rigen las velocidades de oxidación se representa en la Figura 8 y se describen a continuación:

Ley Lineal:	$X = K_p T$
Ley Parabólica:	$X^2 = K_p T$
Ley Logarítmica:	$X = K_e \log (aT + 1)$

Figura 8. Leyes cinéticas comúnmente observadas para la oxidación de un metal.
Ganancia de peso Vs Tiempo



La cantidad de metal oxidado en el transcurso del tiempo puede cambiar mucho de una a otra ley, así como la tendencia a disminuir la velocidad de oxidación con el tiempo.

El oxígeno que reaccionó sobre la superficie metálica para formar la capa de óxido, se determina por ganancia de peso en función del tiempo. La ganancia de peso para un determinado tiempo, T, durante la oxidación es proporcional al espesor de la capa de óxido, X, y es comúnmente medido con la balanza Termogravimétrica (TGA).

Ley de velocidad parabólica: La velocidad de oxidación a alta temperatura de muchos metales a menudo siguen la ley de comportamiento parabólico, en la cual el cuadrado del espesor de la capa X, es proporcional al tiempo, T, descrito por la siguiente ecuación:

$$X^2 = K_p T \quad (16)$$

Donde K_p es la conocida constante de velocidad parabólica. El mecanismo de crecimiento parabólico ha sido explicado por Wagner[38], asumiendo que la capa de óxido es compacta y perfectamente adherente y que la migración de iones a través de la capa de óxido es la etapa controlante.

La constante de velocidad parabólica K_p , es generalmente afectada por la presión parcial de oxígeno de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$K_p = C P_{O_2}^{1/n} \quad (17)$$

Donde C es la constante de proporcionalidad y n tiene dos sentidos dependiendo del tipo de capa de óxido formada: es negativo para óxidos tipo n y positivo para óxidos tipo p.

Ley de velocidad lineal: Este comportamiento ha sido observado cuando el potencial oxidante del ambiente es relativamente bajo, es decir presiones bajas de oxígeno en un vacío parcial o también para presiones parciales bajas de oxígeno disuelto en gas inerte y mezclas de CO y CO₂. Las superficies metálicas que presentan capas de óxidos con

comportamiento lineal, son capas que no van a proteger al material del ambiente oxidante. El comportamiento lineal esta representado por la siguiente ecuación:

$$X = K_p T \quad (18)$$

Una ley de velocidad cúbica o parabólica puede transformarse abruptamente en una cinética lineal no protectora. Esto sucede cuando la película de óxido sufre transformaciones físicas o químicas que permitan realzar la difusión.

Ley de velocidad logarítmica: El comportamiento de la velocidad logarítmica es el más protector para los metales. A menudo a temperaturas más bajas, la velocidad de oxidación es inversamente proporcional al tiempo, T:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_e}{T} \text{ integrando queda:}$$

$$X = K_e \log (aT + 1) \quad (19)$$

Donde K_e y a son constantes.

La oxidación logarítmica usualmente obedece para capas relativamente delgadas a bajas temperaturas. Las capas de óxidos de espesor considerable y a alta temperatura obedecen al comportamiento de la cinética parabólica.

2.3 INGENIERÍA DE SUPERFICIES

2.3.1 Aspectos Generales

Mucho antes de que se conociera la Ingeniería de Superficies como tal, la industria empleaba ya un gran número de técnicas clásicas de recubrimiento: cromado, anodizado,

dorado, etc. En su mayor parte siguen siendo ampliamente usadas y si en algún caso se cuestiona su empleo suele ser por motivos medioambientales (por ejemplo el cromado).

Con independencia de estas técnicas clásicas, los progresos en ciencia de materiales y en las tecnologías de vacío han permitido en las dos últimas décadas, el desarrollo de procesos avanzados de recubrimiento cuyas características comunes son:

- ❖ Capas finas o muy delgadas con espesor controlado.
- ❖ Variada composición de los recubrimientos, desde metales y aleaciones hasta cerámicas.
- ❖ Optimización de las propiedades deseadas (adherencia, dureza, inercia química, parámetros ópticos, eléctricos o magnéticos).

En consecuencia, estas tecnologías de recubrimiento conocidas como *PVD*, *CVD*, *thermal spray*, etc., se han hecho indispensables en la mayor parte de sectores industriales, empezando por los más avanzados: componentes electrónicos, superconductores, industria óptica, industria aeronáutica, herramientas extraduras, catalizadores, implantes, instrumental médico, etc.

Las técnicas de deposición incluyen la electrodeposición tradicional, los métodos químicos de recubrimientos por conversión, así como las técnicas modernas como el rociado térmico (*thermal spray*), la deposición física de vapores PDV y la deposición química de vapores CVD.

Cada día las exigencias de los procesos industriales requieren que los diversos materiales utilizados para la fabricación de equipos deben poseer adecuadas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, además de una buena transferencia térmica [37 y 14]; pero en muchos casos estos materiales no están disponibles fácilmente y los costos de los mismos son prohibitivos para la economía del proceso.

En forma general existen cuatro grandes métodos que pueden ser utilizados para prevenir los fenómenos de corrosión a alta temperatura. [1]

1. Cambios en el ambiente o condiciones de operación.
2. Cambio o selección de apropiados materiales.
3. Adaptaciones de diseño.
4. Aplicaciones de recubrimientos del tipo cerámico o metálico.

2.3.2 Tratamientos de superficie.

Los tratamientos de superficie pueden ser clasificados en cinco grandes grupos: tratamientos mecánicos, tratamientos térmicos, tratamientos de difusión, tratamientos químicos y la implantación iónica.

A continuación se revisan los aspectos básicos de algunos tratamientos de superficie, para este caso no se mencionan los tratamientos mecánicos y los térmicos que han tenido un gran desarrollo a nivel metalúrgico.

2.3.2.1. Tratamientos de difusión termoquímica. [8 y 9]

Los tratamientos termoquímicos incluyen normalmente la difusión de un elemento o compuesto en la superficie del metal bajo la acción del calor. Dentro de este grupo se clasifica varios tratamientos que involucran la difusión de no metales y la de metales, la cual puede ser realizada bajo atmósferas específicas (gas, sólido, líquido), en el vacío o con ayuda de plasma.

Este tipo de recubrimiento ofrece una buena solución con mínimas modificaciones de diseño y a costos adecuados. Los elementos más comúnmente depositados por difusión comprenden el aluminio, cromo y silicio, mediante un método llamado cementación empacada [30], estos elementos presentes en adecuados porcentajes dan a la aleación una efectiva resistencia a la corrosión [20].

Los elementos como el aluminio, el cromo y el silicio promueven la formación de óxidos estables termodinámicamente y mecánicamente a bajas presiones parciales de oxígeno, los

cuales suministran una fuerte barrera al ataque a alta temperatura por especies gaseosas, líquidas o sólidas presentes en el ambiente. Estos óxidos presentan una cinética de crecimiento muy lenta y así protegen el material por largos períodos de tiempo sin una gran pérdida de material.

Para formar un óxido estable se requieren contenidos del 5% de aluminio, 18 al 25% de cromo y 3% de silicio. El óxido formado por el aluminio es muy estable sobre un amplio rango de temperaturas y presiones de oxígeno, mientras que el cromo a temperaturas superiores a 950 °C forma un óxido volátil de CrO_3 que puede causar una severa pérdida de material. El silicio puede formar un óxido volátil de SiO a bajas presiones parciales de oxígeno.

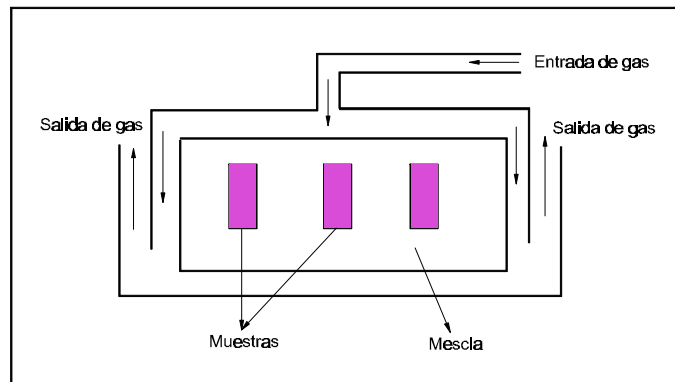
Los recubrimientos por difusión se realizan calentando el componente a ser tratado en contacto con el metal de recubrimiento en polvo en una atmósfera inerte (difusión en estado sólido), o en una atmósfera con un compuesto volátil (deposición en fase gaseosa o deposición química de vapor CVD). El método más empleado es la difusión en estado sólido mediante el proceso de cementación empacada.

Los recubrimientos por difusión no cambian las propiedades mecánicas del material base a alta temperatura, donde todo tipo de acero y aleaciones pueden ser recubiertas con esta técnica.

2.3.2.1.1 Cementación empacada.

Este proceso consiste en sumergir el material a recubrir en una mezcla (pack) de tres compuestos básicos: un material inerte de relleno (alúmina - sílice), una aleación que contiene los elementos de interés a depositar en la superficie y un activador o catalizador de la reacción (sales como el NaCl , NaF entre otras). La Figura 9 muestra una representación esquemática de un proceso de cementación empacada.

Figura 9. Representación esquemática de un proceso de cementación empacada



Existen dos clases de cementación empacada, de baja y alta actividad. El proceso de alta actividad contiene una alta fracción del elemento a depositar, se realiza a menor temperatura ($650 - 815^{\circ}\text{C}$) y requiere un tratamiento térmico posterior a mayor temperatura en una atmósfera inerte para completar la difusión y obtener la concentración deseada. El proceso con baja actividad contiene una menor fracción del elemento a depositar y se realiza a mayor temperatura ($815- 1150^{\circ}\text{C}$) sin posterior tratamiento térmico.

Cuando el elemento es depositado sobre la superficie, ocurre difusión en estado sólido hacia el sustrato metálico. Los elementos más comunes a depositar son aluminio (aluminizado), cromo (cromizado) y silicio (siliconizado). Además, puede depositarse una combinación de estos elementos para mejorar las propiedades del recubrimiento.

Algunos de los aspectos más relevantes para cada elemento son:

a. Base aluminio (aluminizing). La difusión de aluminio en aleaciones inició su desarrollo desde 1911. Varios métodos de difusión son comercialmente empleados para el aluminio, especialmente deposición química por vapor (CVD) para pequeños componentes y la cementación empacada para procesos de mayor escala.

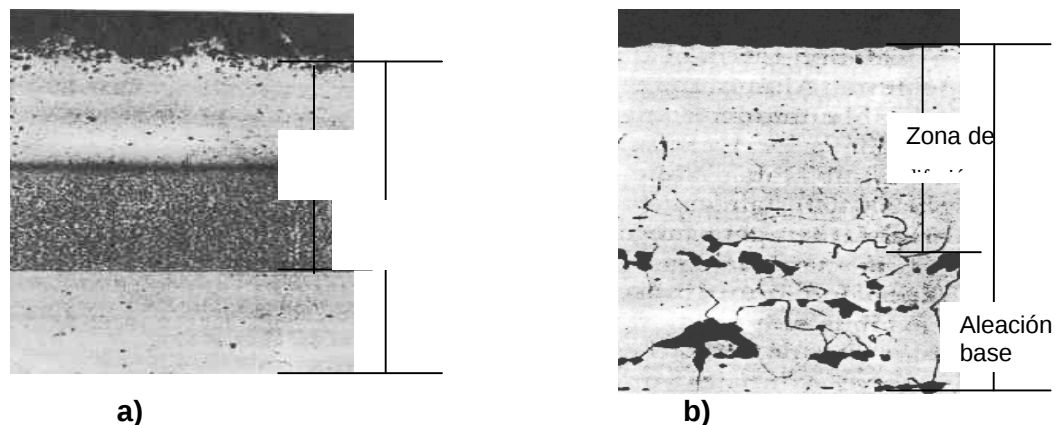
Varios métodos de dos etapas son aplicados y consisten en una deposición inicial de una capa pura de aluminio seguida de un tratamiento térmico de difusión. Estos métodos

incluyen rociado térmico, baño en caliente (hot dipping) y recubrimiento por slurry. Estos métodos son aplicables a gran escala pero son más dispendiosos respecto a la cementación empacada.

La difusión de aluminio crea una aleación con un gradiente de composición en la superficie del sustrato (material base). La morfología del depósito depende del tipo de aleación base. Así, la aleación formada en la superficie de aceros al carbono y aceros ferríticos de baja aleación consiste en una fase o solución sólida rica en aluminio con una zona de difusión que contiene entre 30 y 35% en peso de aluminio. En el caso de aceros inoxidables austeníticos se distinguen dos bandas de difusión, una externa rica en aluminio (30-35%) y una zona de interdifusión con áreas oscuras ricas en Ni-Al y claras ricas en Fe-Al. Ver Figura 10. [8]

b. Base cromo (chromizing). Consiste en la difusión de cromo en la superficie de aceros al carbono, cromo molibdeno y austeníticos. Puede ser aplicado con las mismas técnicas que la difusión del aluminio. Cuando el cromo difunde en aceros de medio y alto carbono, se forman carburos de cromo en la superficie y en el sustrato puede resultar una decarburación lo cual genera degradación de las propiedades mecánicas y de la soldabilidad del sustrato metálico. La decarburación superficial del acero es particularmente dañina para la fatiga. También se forman granos columnares a través de la capa de difusión que puede causar potenciales zonas de corrosión.

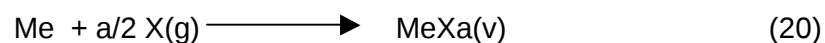
Figura 10. Perfiles de difusión de aluminio en diferentes aleaciones base. a) Aceros inoxidables austeníticos, b) Acero cromo molibdeno.



c. Base cromo – silicio. El silicio adicionado a los procesos base cromo reduce la formación de la capa superficial rica en carburos de cromo y se obtiene una zona de difusión más homogénea, al actuar como estabilizador de la ferrita. Reduce la decarburación del sustrato (del 20 al 50%) al disminuir la afinidad entre el cromo y el carbono y la presencia de granos columnares. El contenido de silicio está entre 1 y 3% para una buena resistencia a la corrosión, porcentajes mayores afectan la soldabilidad. También el silicio se combina con el aluminio para obtener igualmente mejores propiedades mecánicas en depósitos sobre aleaciones cromo molibdeno, con un comportamiento similar a los depósitos base cromo – silicio.

El proceso de cementación empacada está limitado por dos procesos de difusión en serie: [13]. En el primero, por la difusión gaseosa de la especie volátil hacia el sustrato para la cual, la velocidad está controlada por la diferencia entre la presión parcial de cada especie gaseosa en el horno y la interfase sustrato – mezcla (pack) y en el segundo, por la difusión de las especies hacia el interior del sustrato sólido como función de la profundidad del recubrimiento y la concentración en la superficie del elemento a recubrir.

Durante el proceso de cementación empacada los elementos reactivos a depositar reaccionan con el activador o activadores utilizados de acuerdo con la reacción principal:[10]

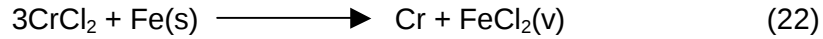


Para este caso Me corresponde a Cr o Al y X es Cl utilizando como activadores del proceso sales de NaCl y AlCl₃.

Sobre la superficie del material a recubrir se pueden presentar dos tipos de reacciones. Una reacción de disociación, en la cual existe sobre la superficie un desprendimiento del elemento a difundir como se muestra a continuación:



Una reacción de desplazamiento donde existe pérdida generalmente de Fe(s) desde el sustrato hacia el medio gaseoso de acuerdo con la siguiente reacción:



La presión parcial del haluro metálico formado será función de dos variables, de la actividad del componente en la aleación y de la presión de vapor del haluro como se ilustra en las siguientes ecuaciones:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left[\frac{P_{\text{MeXa}}}{a_{\text{Me}} * P_{\text{X}_2}^{a/2}} \right] \quad (23)$$

$$P_{\text{MeXa}} = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left[\frac{1}{a_{\text{Me}} * P_{\text{X}_2}^{a/2}} \right] \quad (24)$$

Para los cálculos termodinámicos se considera que el material de relleno, polvos de Al_2O_3 , son extremadamente estables y que no reaccionan significativamente con los componentes del proceso de cementación.

La Figura 11 [27] muestra las presiones parciales de las especies gaseosas en una mezcla usando NaCl como activador y Ar puro, en función de la temperatura. Debido a su estabilidad termodinámica alta (ΔG de formación más negativo), las presiones parciales de los cloruros de Aluminio son de mayor orden de magnitud que los cloruros de Cromo y Silicio. La presión de vapor de aluminio atómico a cualquier temperatura es relativamente más baja comparada con la presión de los cloruros de Aluminio. La presión parcial baja del aluminio dicta que el transporte del Aluminio desde la mezcla al sustrato puede ser gobernada por la difusión de sus especies de cloruros antes que una deposición directa vía Al(v) .

Cuando se utiliza AlCl_3 como activador se tiene que la sal es inestable por encima del calentamiento y se descompone completamente a elevada temperatura. La

descomposición del AlCl_3 resulta en rápidas reacciones entre el activador y la aleación madre para generar altas presiones parciales iniciales de haluros metálicos.

La Figura 12 muestra las presiones parciales calculadas de varias especies vapor para una mezcla activada con AlCl_3 a una presión de una atmósfera. Comparado con la mezcla activada con NaCl mostrada en la Figura 13, las presiones parciales de los cloruros metálicos son en general de 2 o 3 órdenes de magnitud mayores. Además, tanto el CrCl_2 y SiCl_2 en el sistema exhiben presiones parciales significativas para el transporte de Cr y Si. En efecto, las presiones parciales de CrCl_2 y SiCl_2 son solamente 4 órdenes de magnitud más bajas que para el AlCl .

Figura 11. Presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas en una mezcla que contiene Al, Cr y Si y como activador NaCl .

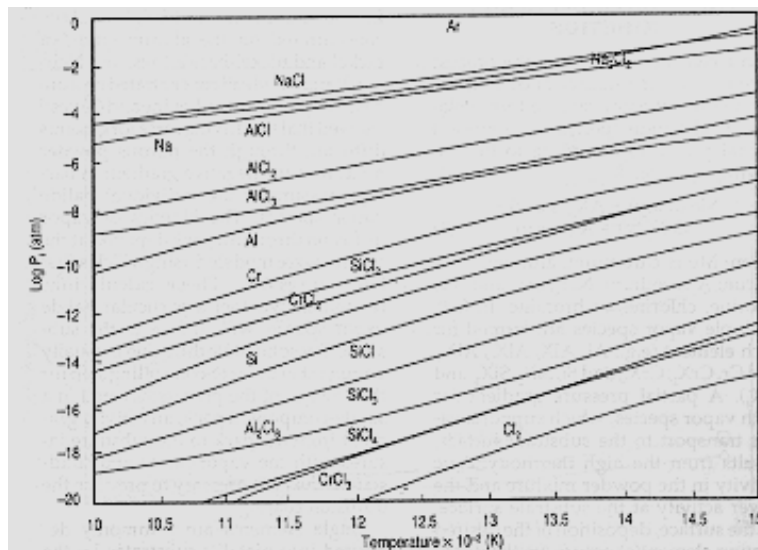
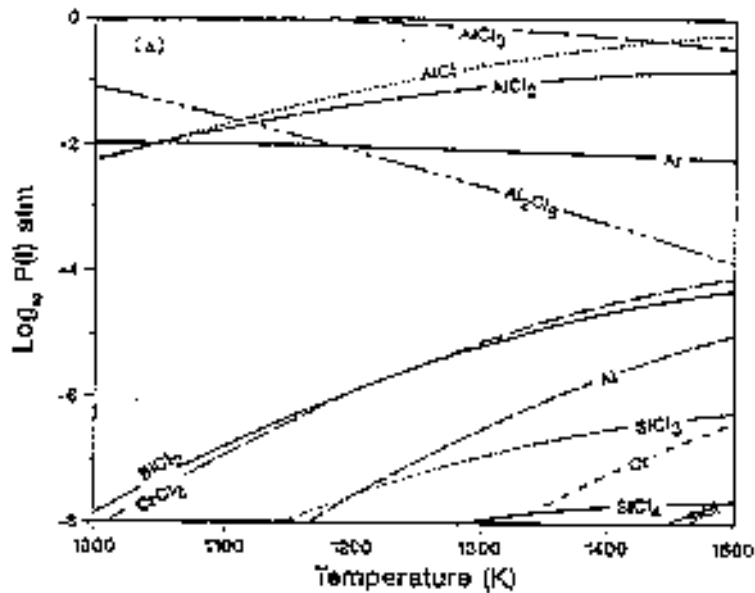


Figura 12. Presiones parciales de equilibrio de las especies gaseosas en una mezcla que contiene Al, Cr y Si y como activador AlCl_3 .



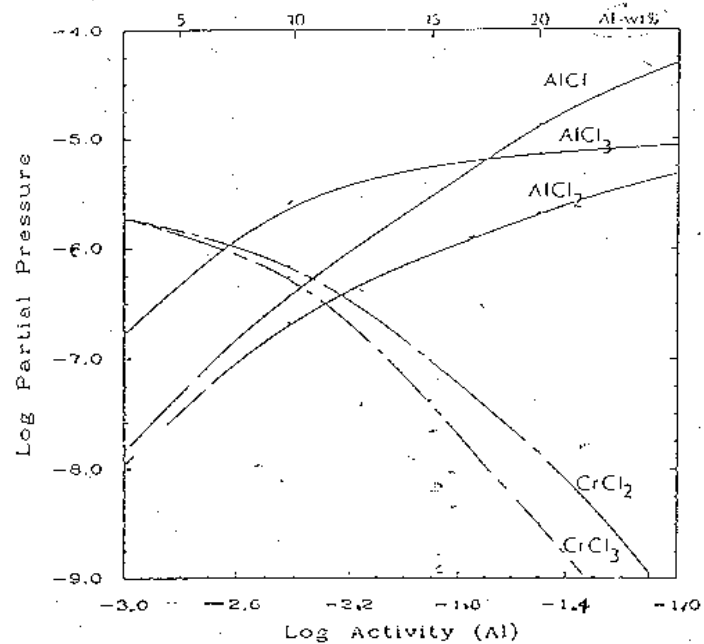
Harpper y Rapp [19] presentan en la Figura 13 la presión parcial de los haluros metálicos en función de la actividad y concentración de Aluminio en una aleación madre de Cr – Al activada con NaCl. Se observa que para concentraciones comprendidas entre el 13 al 16 % de Al las presiones parciales de los Cloruros de Aluminio son similares a las presiones de los Cloruros de Cromo, mientras para concentraciones inferiores del 10 % de Al las presiones parciales de los Cloruros de Cromo son superiores a las de los Cloruros de Aluminio.

Algunas de las composiciones y temperaturas típicas de los procesos de cementación empacada se relacionan en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición y temperaturas típicas de procesos de cementación empacada.

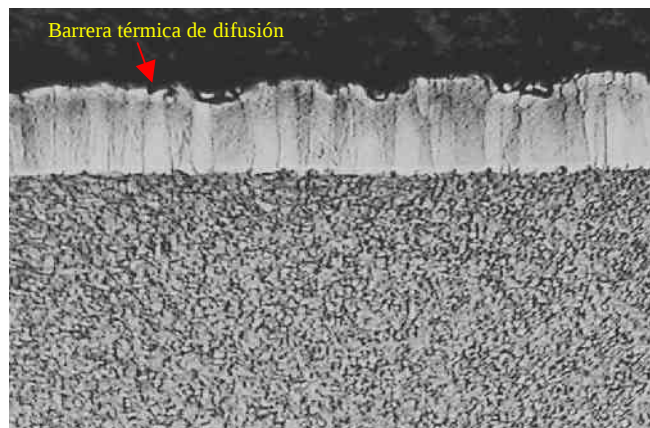
Recubrimiento	Composición mezcla	Temperatura °C
Al	Al_2O_3 - 2.2 Al - 1.2 NaF	900 - 100
Cr	Al_2O_3 - 48Cr - 4 NH_4Cl	850 - 1050
Ti	77Ti - 3 NH_4Cl - bal TiO_2	850 - 1050
Si	Al_2O_3 - 5Si - 3 NH_4Cl	850 - 1050

Figura 13. Presiones parciales de las especies gaseosas en función de la actividad de aluminio en una aleación Cr – Al. Temperatura de 1273 °K.



La Figura 14 muestra una barrera térmica obtenida por difusión por medio de la técnica de cementación empacada; en la figura se observa la morfología de granos columnares de la barrera.

Figura 14. Barrera térmica de difusión, de granos columnares, en un acero de baja aleación. Ataque químico Nital 2%. 50X .



♦ **Ventajas y limitaciones de la cementación empacada.**

Los procesos de recubrimiento por difusión mediante cementación empacada tienen diversas ventajas comparadas con otras técnicas para producir recubrimientos resistentes a alta temperatura, algunos de ellos se destacan a continuación:

- Equipos sencillos y de bajo costo.
- No es necesario tratamiento posterior.
- Aplicabilidad sobre diferentes tipos de aleaciones base hierro, níquel, cobalto.
- Permite recubrir piezas de gran tamaño y diferentes formas.
- Buen control de la composición y microestructura del recubrimiento.

Algunas limitaciones inherentes al proceso de cementación empacada son:

- Pobre transferencia de calor entre la mezcla de componentes y el sustrato.
- Transporte irregular de masa del catalizador a través de la mezcla.

3. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de la investigación “Efecto de la barreras térmicas obtenidas por difusión de Cr – Al sobre la resistencia a la oxidación de Aleaciones ferríticas 2 ¼ Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo modificado”, se realizó un continuo proceso de revisión bibliográfica con el objeto de definir el desarrollo experimental que permitiera cumplir con los objetivos de esta investigación.

Esta investigación estuvo constituida por dos etapas básicas:

- Realización del proceso de cementación para obtener las barreras térmicas
- Realización de los ensayos de oxidación isotérmica.

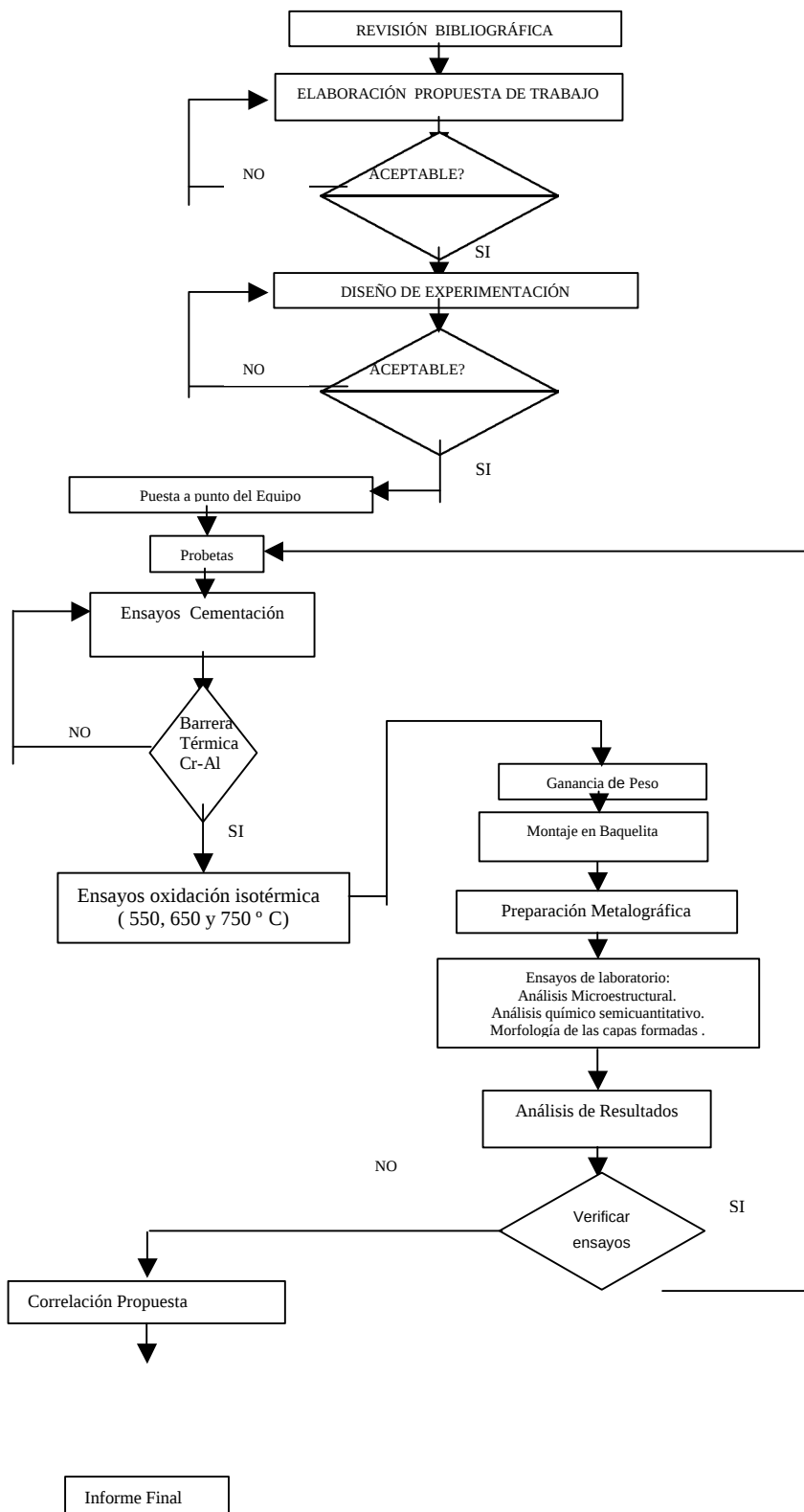
Posteriormente se realizó el análisis de las probetas con y sin barrera térmica por medio de las técnicas de Microscopia óptica y Microscopia Electrónica de barrido SEM.

Por último, la etapa de análisis de resultados obtenidos para cada temperatura de trabajo propuesta en el diseño experimental.

La Figura 15 corresponde al diagrama de flujo general utilizado para la investigación.

A continuación se describe detalladamente cada una de las diferentes etapas utilizadas durante el desarrollo de la investigación.

Figura 15. Diagrama del flujo de actividades principales.



3.1 Revisión Bibliográfica.

La recopilación bibliográfica de información técnica pertinente al tema de la investigación se llevó a cabo durante gran parte de la investigación haciendo uso de las siguientes fuentes de información:

- Libros de conocimiento básico y aplicaciones especiales.
- Bases de Datos: Compendex, Applied Science, Chemical Abstract entre otras, disponibles en las instalaciones de la Universidad Industrial de Santander - UIS y el Instituto Colombiano del Petróleo – ICP.
- Revistas nacionales e internacionales disponible en la Universidad Industrial de Santander y el Instituto Colombiano del petróleo.
- Normas Técnicas.
- Conferencias, cursos.
- Internet.
- Tesis de Maestrías relacionadas con el tema.

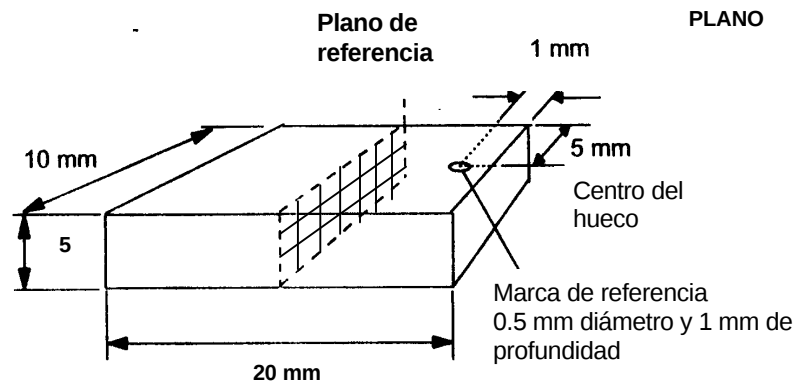
3.2 Adquisición de Material.

Para el desarrollo de las pruebas se cuenta con material nuevo (sin tiempo de operación o servicio) de tubería de aceros ferríticos 2 ¼Cr – 1Mo y 9 Cr modificado ASTM A-335, de cual se fabricaron probetas de 20X10X 5 mm como se muestra en la Figura 16.

Las probetas fueron preparadas con un acabado superficial hasta lija 600 o mecanizado con rugosidad inferior a 3.2 mm Ra (125 μpulg).

Antes de los ensayos, las probetas fueron limpiadas con agua y detergente, luego desengrasadas con un disolvente (etanol) y por último se les realizó una limpieza en un baño ultrasónico utilizando acetona grado analítica.

Figura 16. Representación esquemática de las probetas utilizadas.



3.3 Caracterización del material.

Antes de realizar las pruebas preliminares y finales de la investigación se realizó la caracterización completa del material utilizado para fabricación de las probetas, con el propósito de evitar conclusiones erradas por composición o elementos fuera de especificaciones.

Los ensayos a realizados para caracterizar el material fueron:

- Análisis químico
- Análisis metalográfico
- Ensayos mecánicos
- Tensión a temperatura ambiente
- Dureza

3.4 Equipos Utilizados.

En los ensayos de cementación empacada para obtener las barreras térmicas por difusión de Cr – Al y posteriormente para la realización de los ensayos de oxidación estática se

utilizaron hornos con atmósferas controladas de gases definida previamente. En la Figura 17 se muestran los hornos utilizados.

Figura 17. Horno Horizontal marca Thermolyne 79500.



Los ensayos se realizaron en un horno horizontal, el cual se encuentra ubicado en las instalaciones del laboratorio de Corrosión a alta temperatura del ICP. El horno utilizado consta de un reactor interno, entrada y salida de gases, manómetro, controlador de temperatura y presión, flujómetros respectivamente calibrados y dispositivos para el precalentamiento de gases reactivos.

Otros equipos que se utilizaron durante el desarrollo de la investigación se enuncian a continuación:

- ❖ Equipo básico para el montaje y preparación de probetas para análisis metalográfico.
- ❖ Microscopio óptico de platina invertida.
- ❖ Microscopio electrónico de barrido SEM – EDAX.

3.5 Ensayos de Cementación empacada.

Las barras térmicas de difusión de Cr y Al se realizaron por medio del proceso de cementación empacada utilizando los siguientes componentes:

- Óxido de aluminio – Al_2O_3 como material inerte.
- Polvos finos de alta pureza de Cr y Al como elementos a difundir.
- Sales de NaCl y AlCl_3 como activadores del proceso.

La mezcla que se definió después de varios ensayos preliminares fue la siguiente:

% Cr: 21.50

% Al: 1.25

% NaCl: 1.25

% AlCl_3 : 1.0

% Al_2O_3 : 75.0

Una vez preparada la mezcla esta fue homogenizada en un molino de bolas cerámica por un tiempo de 24 horas, posteriormente la mezcla fue precalentada por un periodo de 2 horas a una temperatura de 150 °C para retirar posible humedad; seguido se realizó el empaquetamiento de la mezcla y las probetas a cementar en un cilindro cerámico y posterior sellado del mismo.

El proceso de cementación empacada se realizó en dos etapas, la primera etapa a una temperatura de 900 °C con un tiempo de sostenimiento de 5 horas y la segunda etapa a una temperatura de 1100 °C, y un tiempo de sostenimiento de 19 horas, para un total de 24 horas de difusión.

3.6 Ensayos de Oxidación estática.

Con el propósito de analizar la resistencia a la oxidación de las barreras térmicas de los aceros utilizados en este estudio se llevaron a cabo varios ensayos de oxidación a alta temperatura en un horno tipo horizontal, teniendo en cuenta las siguientes variables.

Como variables independientes se tomaron la temperatura y el tiempo y como variables dependientes la ganancia de peso y la composición de las capas. La composición de la mezcla oxidante se dejó constante por considerarla representativa de la composición promedio de los gases de combustión en muchos procesos industriales.

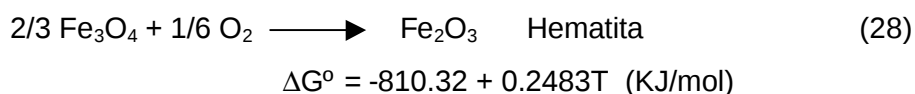
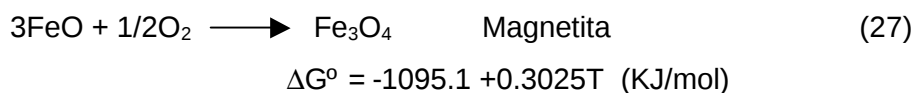
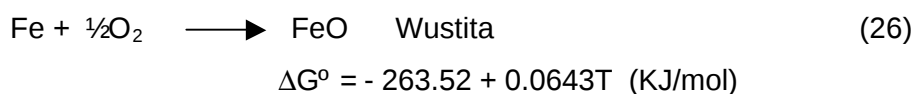
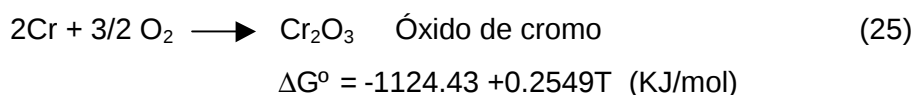
3.6.1 Temperatura.

La temperatura es considerada por varios investigadores como una de las variables más importantes. Se ha comprobado que, en general existe incremento en la corrosión con el aumento de la temperatura. Para el presente estudio se tomaron intervalos de temperatura relacionados con las condiciones de operación de las unidades de refinación del petróleo. Las temperaturas de ensayo estuvieron entre 550 y 750 °C.

3.6.2 Atmósfera oxidante.

Con el objeto de llegar a simular en gran medida una atmósfera industrial se decidió trabajar con una atmósfera gaseosa multicomponente compuesta por CO_2 - CO - O_2 - $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ – N_2 . El gas analizado no contiene agua o su presencia es mínima, debido a que al

preparar ésta, fue difícil garantizar la estabilidad del $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ en la mezcla a las condiciones solicitadas (temperatura ambiente). Con una composición gaseosa del 10% CO_2 , 6% O_2 , 2% CO , 10 ppm máximo de $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ y balance con N_2 y de acuerdo con los diagramas de estabilidad de fases, se tiene la certeza que a temperaturas superiores a 550 °C las reacciones del Fe y el Cr para formar óxidos en el intervalo de temperaturas de 700 a 1300 °K son las siguientes:



Termodinámicamente, de los óxidos de hierro, la Wustita, FeO es el que se forma inicialmente y dependiendo de la presión parcial del oxígeno en equilibrio, en la superficie de FeO se forman óxidos de hierro con mayor grado de oxidación como Fe_2O_3 y Fe_3O_4 a expensas del primero.

3.6.3 Tiempo de exposición.

De acuerdo con la búsqueda bibliográfica se evidenció que en los estudios de oxidación, la velocidad de ataque inicial en las probetas es alta, por lo tanto se consideran tiempos de exposición de 1, 10, 50, 100 y 300 horas.

Una vez definida las variables independientes y dependientes se realizó el diseño experimental para los ensayos de oxidación estática, el cual se presenta en la Tabla 3.

3.7 Técnicas de Análisis y Medición.

La caracterización de la barrera térmica obtenida por difusión de Cr y Al se caracterizó por la técnica de metalografía óptica, evaluando el espesor de la capa, la homogeneidad de la misma, la morfología de las fases, la interfase capa sustrato y posibles cambios microestructurales inducidos por el proceso de cementación empacada.

Las probetas utilizadas para el análisis fueron preparadas de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-3 y posteriormente fueron atacadas químicamente con reactivos como Nital y Villela's de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-407.

Tabla 3. Diseño de la experimentación.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Numero de Muestras	Ensayos a realizar
550	1	2	1. Gravimetría discontinua. 2.Caracterización microestructural. 3.Caracterización morfológica de las capas de óxidos y posibles daños de la barrera térmica.
	10	2	
	50	2	
	100	2	
	300	2	
650	1	2	1.Gravimetría discontinua. 2.Caracterización microestructural. 3.Caracterización morfológica de las capas de óxidos.
	10	2	
	50	2	
	100	2	
	300	2	
750	1	2	1.Gravimetría discontinua. 2.Caracterización microestructural. 3.Caracterización morfológica de la capa de óxidos.
	10	2	
	50	2	
	100	2	
	300	2	

La caracterización química de las barreras se realizó de manera cualitativa por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido SEM – EDX , realizando análisis puntuales cada 50 μm para determinar los perfiles de concentración de los diferentes elementos, en especial Cr y Al, con el propósito de evaluar la variación del peso Vs profundidad.

El efecto de las barreras térmicas de difusión sobre la resistencia a la oxidación de los aceros ferríticos contemplados en este estudio se realizó mediante la técnica de gravimétrica discontinua obteniendo lecturas de ganancia de peso. Este análisis se realizó bajo las siguientes normas:

- ASTM G-54 – 1996. “ Standard Practice form Simple Static Oxidation Testing”.
- JIS Z 2281 – 1993. “Test Method for Continuos Oxidation Test at Elevated Temperatures form Metallic Materials”
- European Federation of Corrosion Publications – 1995. “ Guidelines form Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion”.

La morfología de las capas de óxidos y su composición puntual se caracterizaron mediante ensayos de metalografía óptica y microscopía electrónica de barrido SEM – EDX.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

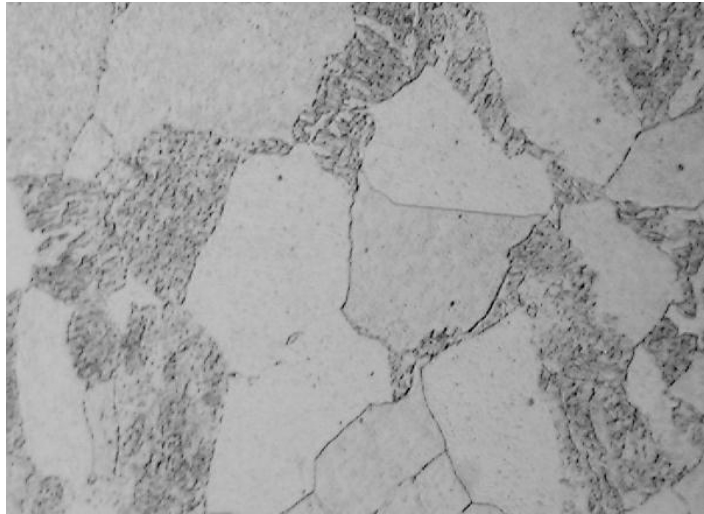
La primera etapa del desarrollo experimental fue la caracterización de los aceros ferríticos 2 ¼ Cr–1Mo y 9Cr–1Mo modificado. La composición química de estos aceros fue determinada por medio de la técnica de espectrometría de emisión óptica – EEO y los resultados promedios obtenidos además de los rangos establecidos por la norma ASTM A-335 para Gr P91 y P22 se reportan en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados de Composición química.

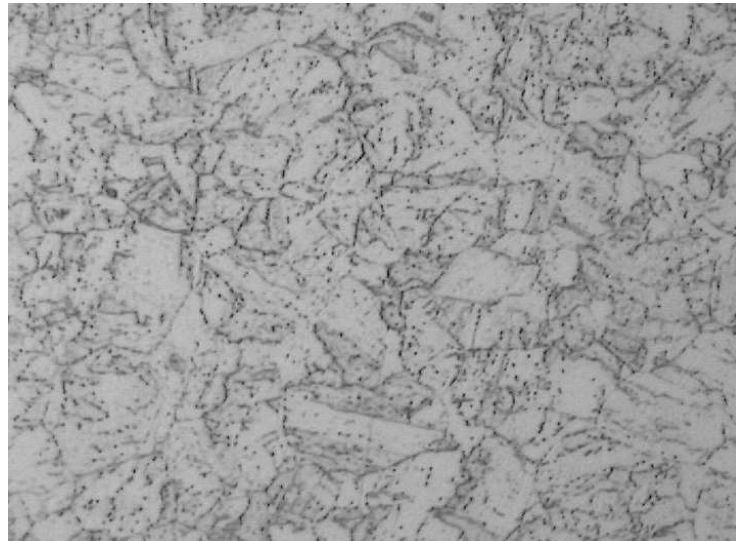
Elemento	2 1/4Cr – 1Mo	9Cr – 1 Mo modificado	ASTM A –335 Gr P91	ASTM A – 335 Gr P22
C	0.071	0.094	0.08 – 0.12	0.05 – 0.15
Mn	0.465	0.431	0.30 – 0.60	0.30 – 0.60
P	0.019	0.016	0.020 max	0.025 max
S	0.015	0.006	0.010 max	0.025 max
Si	0.215	0.370	0.20 –0.50	0.50
Cu	0.123	0.020	----	----
Ni	0.128	0.077	0.40 max	----
Cr	2.194	8.618	8.0 – 9.50	1.90 – 2.60
Mo	0.912	0.965	0.85 – 1.05	0.87 – 1.13
V	0.010	0.204	0.18 – 0.25	
Al	0.005	0.029	0.04 max	
Nb	0.004	0.086	0.06 – 0.10	
Ti	0.003	0.009	----	
Co	0.015	0.019	----	
Sn	0.012	0.006	----	
Fe	Balance	Balance	Balance	

La Figura 18 muestra la microestructura de los aceros 2 ¼ Cr–1Mo y 9Cr–1Mo modificado en su estado inicial, la cual esta constituida por granos de ferrita y perlita con una dureza promedio de 164 ± 1 HB para el acero 2 ¼ Cr – 1Mo y una microestructura bainitiica con precipitación de carburos con una dureza promedio de 212 ± 1 HB para el acero 9Cr – 1Mo modificado, que es normal para este acero en estado recocido.

Figura 18. Microfotografía a 500X del acero ferríticos 2 ¼Cr – 1Mo y Fe-9Cr-1Mo modificado a cero horas de exposición. Ataque químico Nital 2% y Vilella's. 500X



2 ¼Cr – 1Mo

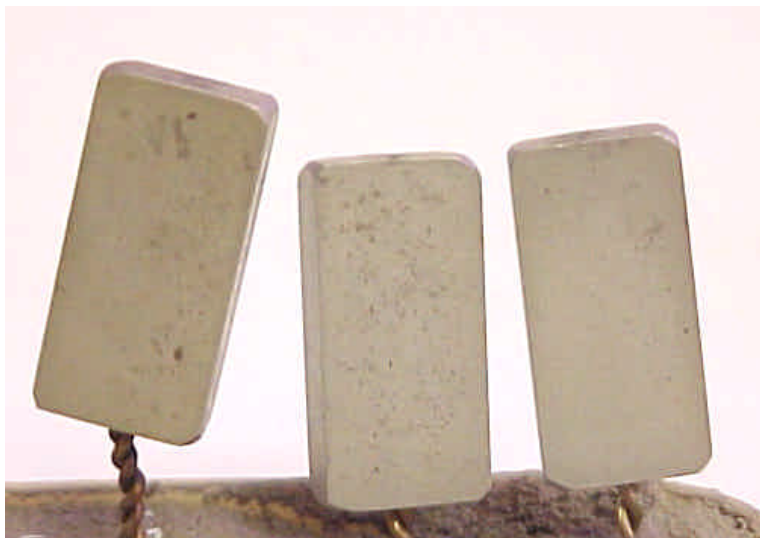


9Cr – 1Mo modificado

4.1 ENSAYOS DE CEMENTACION EMPACADA.

La Figura 19 muestra una vista general del estado de las probetas después del proceso de cementación empacada. Se observa a simple vista que la muestra presenta sobre toda la periferia una capa homogénea de color gris plateado.

Figura 19. Estado de las probetas después del proceso de cementación empacada.

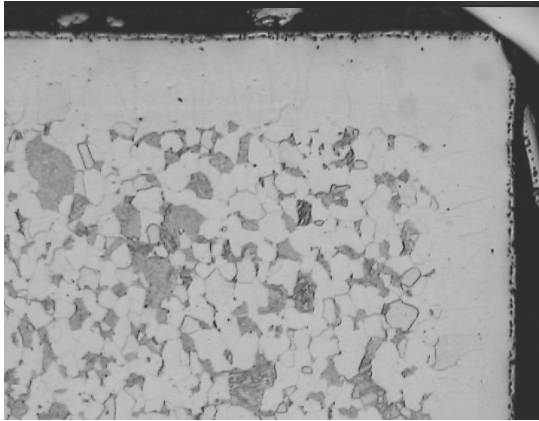


4.1.1 Microscopio Óptico.

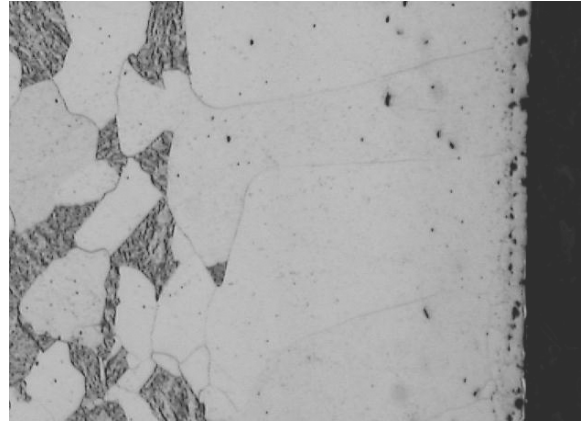
En los dos aceros utilizados se obtuvieron barreras térmicas de difusión de espesores variables comprendidos entre 250 – 400 micras con una morfología de granos columnares sin evidencias de agrietamiento en la capa, principalmente en las esquinas de las probetas, ni presencia de poros en la interfase metal - barrera. Las Figuras 20 y 21 muestran la morfología de las barreras obtenidas en los dos aceros ferríticos en estudio.

En las barreras se observó presencia de puntos de tonalidad oscura distribuidos de manera aleatoria.

Figura 20. Acero 2 1/4Cr – 1Mo. Morfología de granos columnares en la barrera térmica obtenida. Ataque químico Nital 2%.

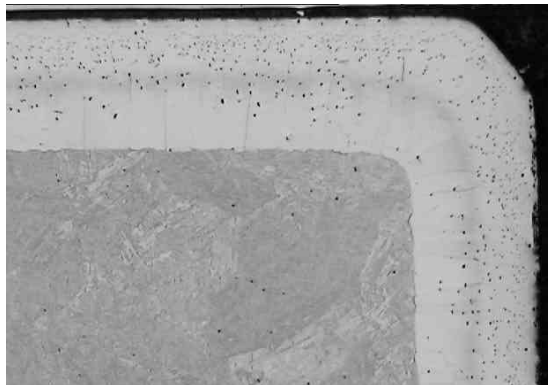


50X.

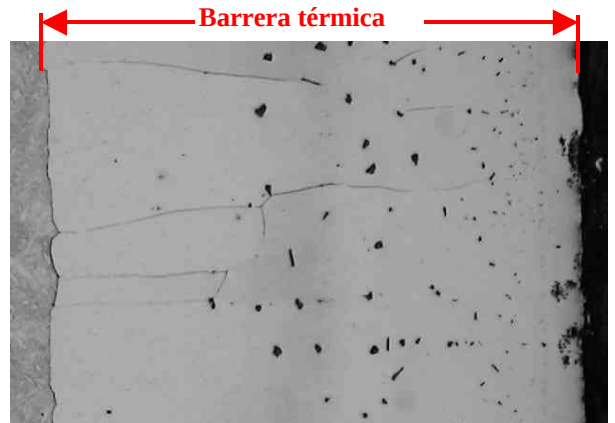


100X

Figura 21. Acero 9Cr – 1Mo modificado. Morfología de granos columnares de la barrera térmica obtenida. Ataque químico Nital 2%.



50X



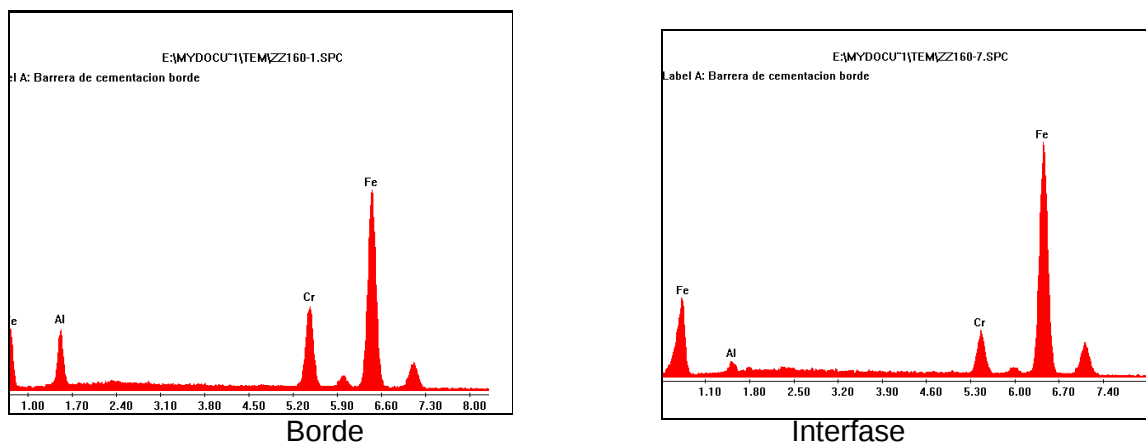
100X

Las características microestructurales de los aceros ferríticos en estudio presentaron variación después del proceso de cementación empacada, observándose en el acero 2 ¼ Cr – 1Mo un ligero aumento en el tamaño de grano comparado con el tamaño original y una dureza de 177 ± 1 HB. El acero 9Cr – 1Mo presentó una microestructura martensítica con una dureza promedio de 400 ± 2 HB.

4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido SEM-EDX.

La Figura 22 muestra los espectros obtenidos en el borde de la barrera y en la interfase barrera – metal base. De acuerdo con los espectros obtenidos se identificó en la barrera térmica presencia de Cr y Al, además según la altura y el ancho de los picos de los espectros se observa una disminución de la concentración de Cr y Al desde el borde hacia la interfase barrera – metal.

Figura 22. Espectros obtenidos en el borde y interfase barrera – metal.
Acero. 9Cr – 1Mo modificado



En las probetas de 9Cr – 1Mo modificado se obtuvieron en el borde de la barrera concentraciones de Cr del orden del 18% y de Al del orden de 7.8 %, mientras que en el acero 2 ¼Cr – 1Mo se obtuvieron concentraciones del orden de 9% de Cr y 6.2% de Al. Las Figuras 23 y 24 muestran de manera gráfica los perfiles de concentración obtenidos de Cr y Al en la barrera térmica para 2 ¼Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo modificado respectivamente..

Figura 23. Perfiles de concentración de Cr y Al en la barrera térmica de las probetas de 9Cr – 1Mo modificado.

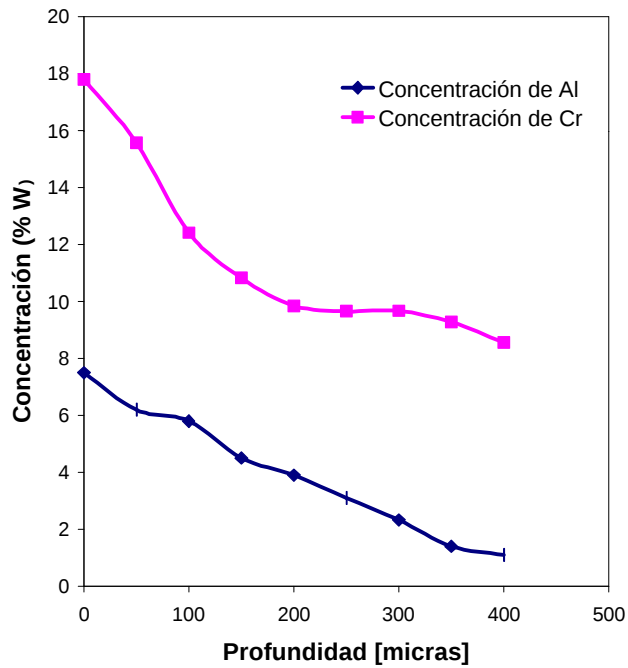
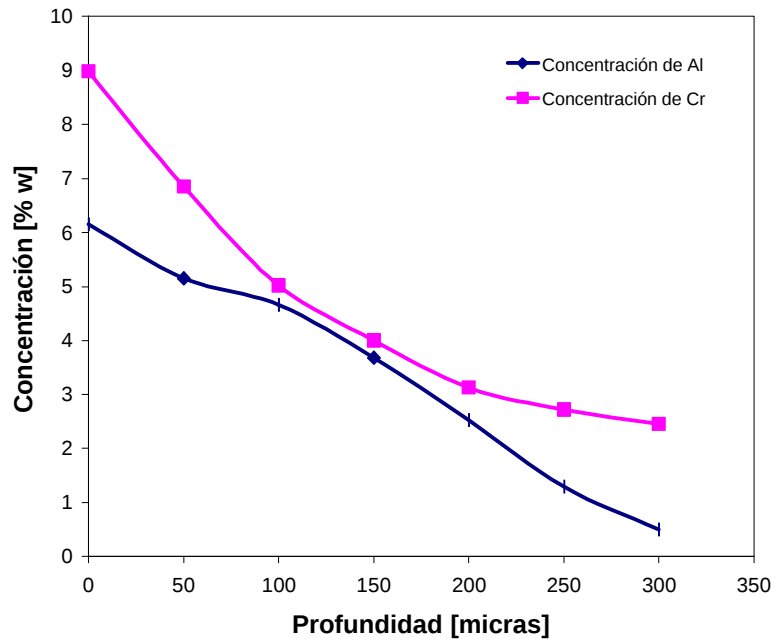


Figura 24. Perfiles de Concentración de Cr y Al en las probetas de 2 ¼Cr – 1 Mo.



4.2 RESULTADOS ENSAYOS DE OXIDACIÓN ESTÁTICA.

4.2.1 Ganancia de peso.

Los resultados gravimétricos discontinuos de los ensayos de oxidación estática para los aceros 9Cr - 1Mo modificado y 2 ¼ Cr – 1Mo con y sin barrera térmica a 550, 650 y 750°C a presión atmosférica se relacionan en las Tablas 5 y 6.

Tabla 5. Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes tiempos de exposición a 550, 650 y 750°C para el acero 9Cr – 1Mo modificado

Tiempo Exposición (h)	Ganancia de peso 550°C (mg/cm ²)		Ganancia de peso 650°C (mg/cm ²)		Ganancia de peso 750°C (mg/cm ²)	
	Desnuda	Barrera	Desnuda	Barrera	Desnuda	Barrera
1	0.030	0.0180	0.0280	0.0250	0.0680	0.0450
10	0.150	0.0650	0.1864	0.0997	0.3100	0.1000
50	0.815	0.0900	0.9624	0.1090	1.1800	0.1120
100	1.370	0.1470	1.1496	0.2500	1.6800	0.2180
300	1.830	0.3120	2.2000	0.3400	2.8000	0.3590

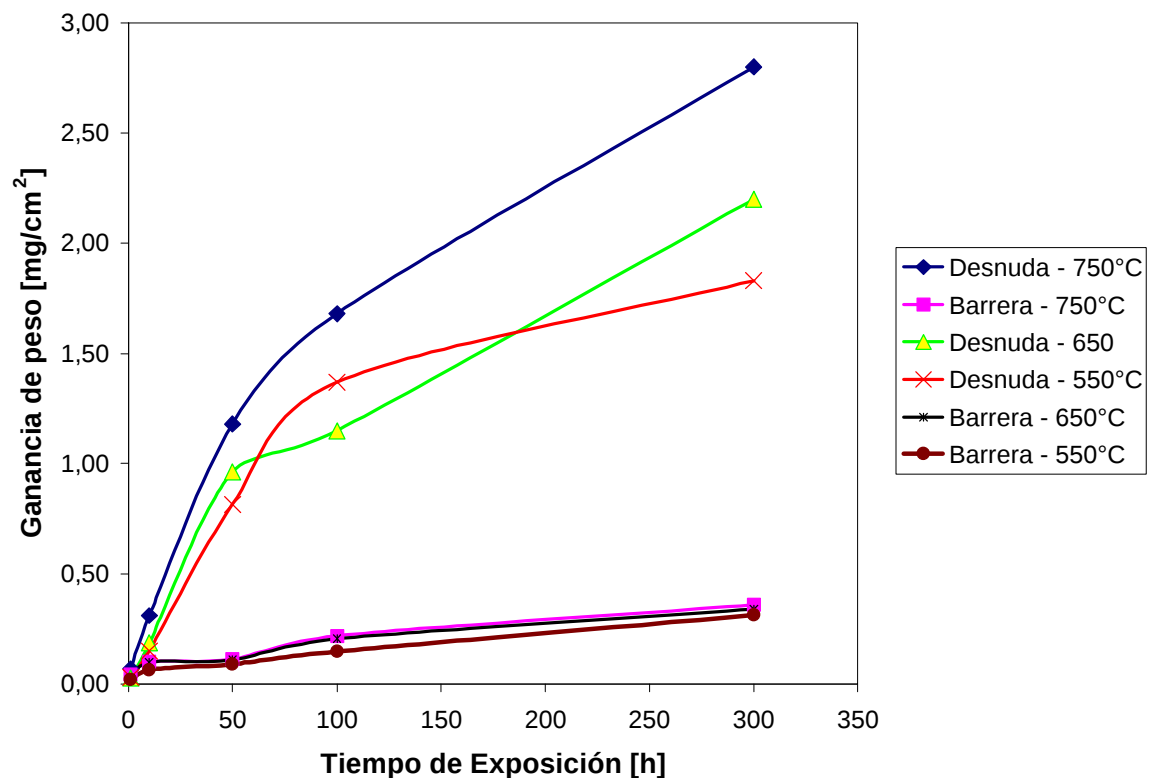
Tabla 6. Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes tiempos de exposición a 550,650 y 750°C para el acero 2 1/4Cr – 1Mo.

Tiempo Exposición (h)	Ganancia de peso 550°C (mg/cm ²)		Ganancia de peso 650°C (mg/cm ²)		Ganancia de peso 750°C (mg/cm ²)	
	Desnuda	Barrera	Desnuda	Barrera	Desnuda	Barrera
1	0.0574	0.0527	0.2722	0.0877	0.9453	0.0700
10	0.1577	0.1060	0.3524	0.1299	12.110	0.2500
50	0.8670	0.1306	0.8824	0.3154	25.800	0.3800
100	1.4463	0.2734	2.2646	0.5591	45.300	0.5637
300	2.6230	0.3407	8.1196	0.6200	65.110	0.7033

En la Figura 25 se aprecia la variación de la ganancia de peso en mg/cm² Vs tiempo de exposición en horas de las probetas de acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica, donde se observa un comportamiento tipo parabólico en ganancia de peso similar para las probetas con barrera térmica a las tres temperaturas de ensayo y un

comportamiento de tipo parabólico a 550 y 750°C para las probetas sin barrera térmica y paralineal para los ensayos a 650 °C.

Figura 25. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición a 550, 650 y 750°C del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica, en una atmósfera oxidante (CO-CO₂-O₂-N₂).



En la Figura 26 se aprecia la variación de la ganancia de peso en mg/cm² Vs tiempo de exposición en horas de las probetas con y sin barrera térmica del acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo para las temperaturas de 550 y 650°C. Se observa que las probetas con barrera térmica presentan un comportamiento de ganancia de peso tipo parabólico similar para las dos temperaturas, mientras las probetas desnudas presentan un comportamiento de tipo parabólico para 550 °C y de tipo paralineal para la temperatura de 650 °C.

La Figura 27 muestra la variación de la ganancia de peso en mg/cm^2 Vs tiempo de exposición en horas de las probetas de acero ferrítico $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$ con y sin barrera térmica para la temperatura de exposición de 750°C . Se observa tanto en las probetas con barrera térmica como desnudas un comportamiento de ganancia de peso tipo parabólico.

Figura 26. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición a 550 y 650°C del acero ferrítico $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$ modificado con y sin barrera térmica, en una atmósfera oxidante ($\text{CO}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{N}_2$).

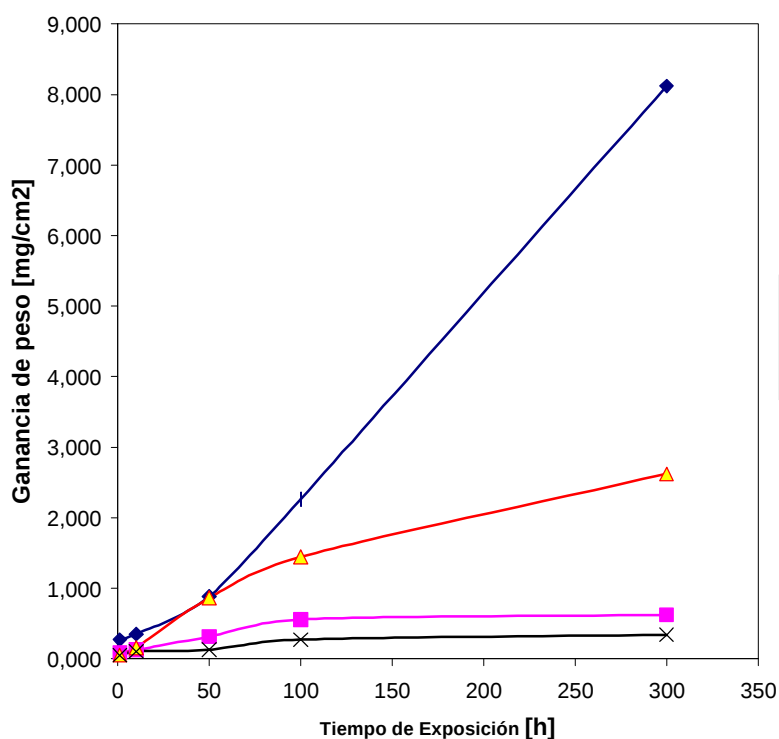
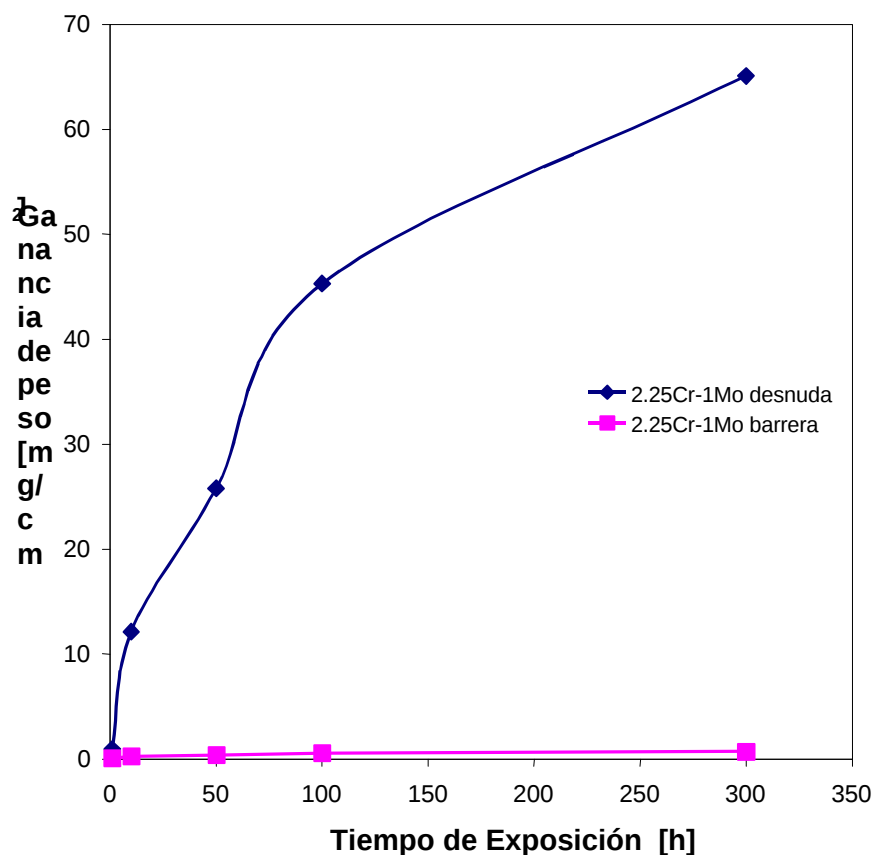


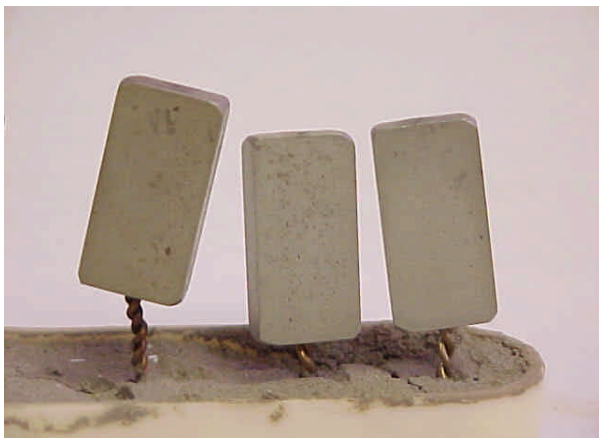
Figura 27. Ganancia de peso Vs tiempo de exposición a 750 °C del acero ferrítico 2 1/4Cr – 1Mo modificado con y sin barrera térmica, en una atmósfera oxidante (CO-CO₂-O₂-N₂).



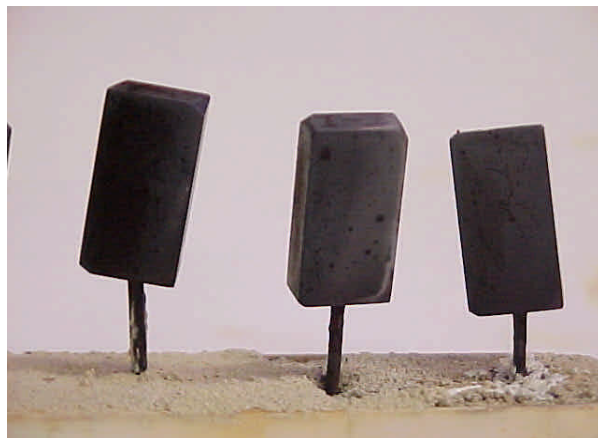
4.2.2 Estado final de las probetas

Las imágenes de las probetas a diferentes tiempos de exposición revelan la formación de una capa de óxido en las probetas sin barrera térmica, la cual a medida que el tiempo de exposición aumenta se hace mayor llegando en algunos casos a observarse desprendimiento de esta capa. En las probetas con barrera térmica a medida que la temperatura y el tiempo de exposición aumentaron se observó un cambio de tonalidad como se muestra en las Figuras 28, 29 y 30.

Figura 28. Imágenes de probetas con y sin barrera térmica de acero 2 ¼Cr – 1Mo expuestas 1 hora y 300 horas a 550 °C, en atmósfera oxidante (CO-CO₂-O₂ – N₂)

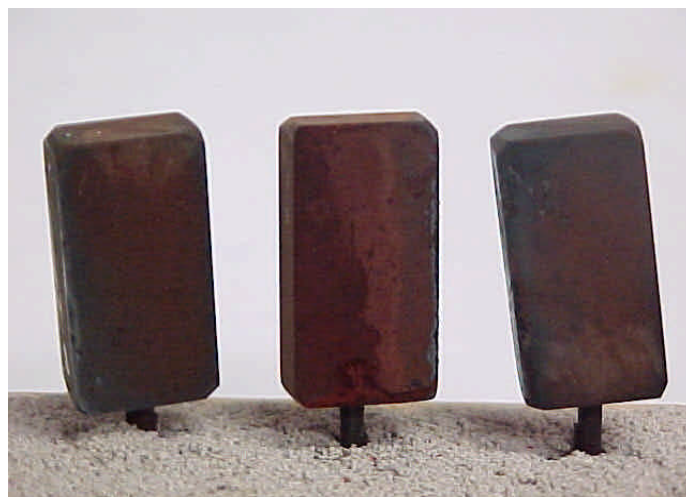


Barrera térmica



Desnudas

1 hora de exposición

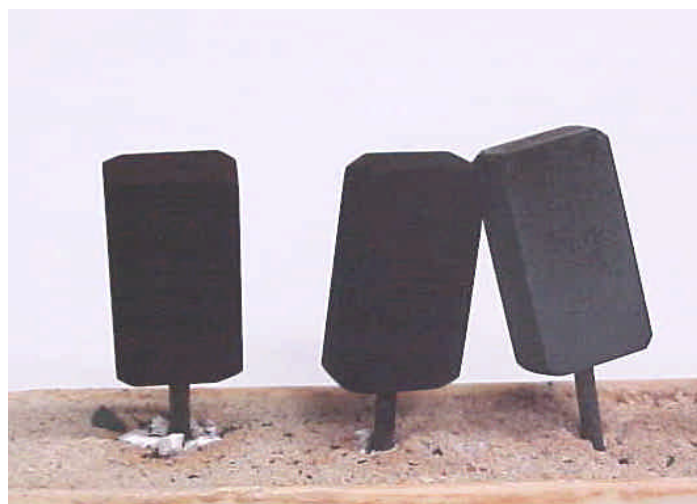


300 horas de exposición

Figura 29. Imágenes de probetas con y sin barrera térmica de acero 9Cr – 1Mo modificado expuestas a 1 hora y 300 horas a 6500 °C, en atmósfera oxidante ($\text{CO-CO}_2\text{-O}_2\text{ - N}_2$)

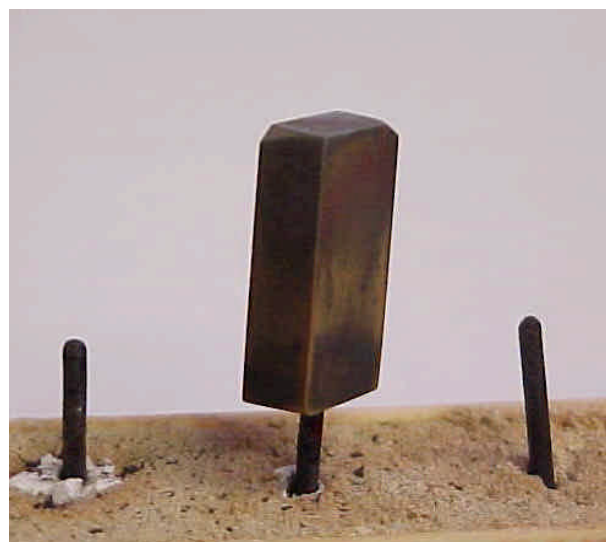


Barrera térmica



Desnudas

1 hora de exposición

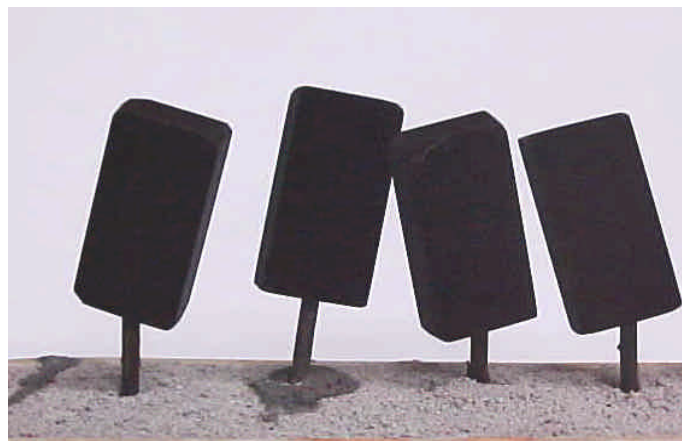


300 horas de exposición

Figura 30. Imágenes de probetas con y sin barrera térmica de acero 2 ¼Cr – 1Mo expuestas 1 hora y 300 horas a 750 °C, en atmósfera oxidante (CO-CO₂-O₂ – N₂)

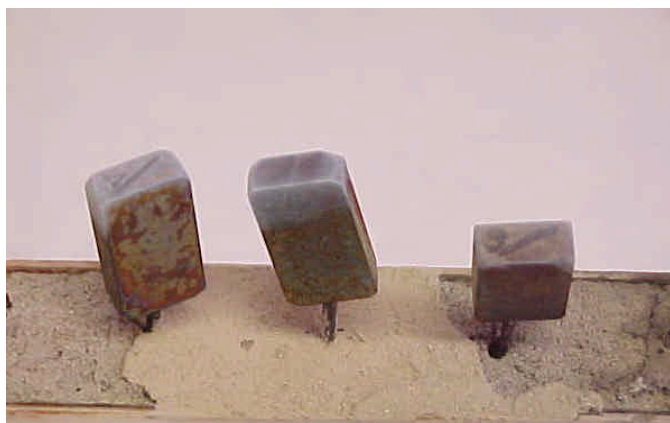


Barrera térmica

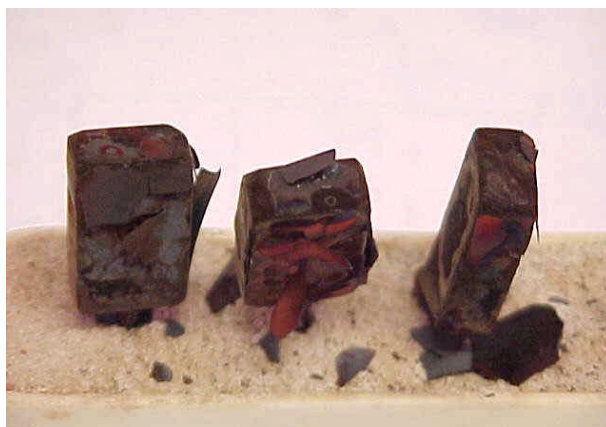


Desnudas

1 hora de exposición



Barrera térmica



Desnudas

300 horas de exposición

4.2.3 Microscopía óptica.

Las imágenes obtenidas en el microscopio óptico muestran de manera general para las tres temperaturas de exposición 550, 650 y 750°C, el estado de la barrera térmica después del proceso de oxidación y las diferentes capas de óxidos formados sobre la superficie externa de las probetas sin barrera.

4.2.3.1 Temperatura de exposición 550 °C.

La Figura 31 muestra el estado de las probetas de 9 Cr–1Mo modificado con barrera térmica después del ensayo de oxidación a 550 °C. Se observa presencia de una capa compacta sin evidencias de daño a 1, 10, 50 y 100 horas de exposición a 300 horas se observó evidencias de daños en imperfecciones de la barrera.

El acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 550 °C en la mezcla oxidante presentó: a 1h de exposición presencia de nódulos de óxidos, a 10, 50 y 100 horas de exposición una capa compacta y homogénea sin evidencias de daños como grietas y/o poros y a 300 horas una capa de mayor espesor con presencia de defectos tipo grietas y sin evidencias de oxidación interna del material como se muestra en la Figura 32.

Las probetas de acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo con barrera térmica expuestas a 550 °C en la mezcla oxidante presentaron una capa con presencia de formación de óxidos en la zonas donde esta capa no es compacta como se muestra en la Figura 33.

En las probetas del acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo sin barrera térmica, desnudo, expuestas a 550 °C se observó presencia de una capa homogénea compacta a 50 horas de exposición, a 100h esta capa presente un mayor espesor y defectos tipo poros, a 300 horas se observó evidencias de oxidación interna y presencia de una capa compacta como se muestra en la Figura 34.

Figura 31. Acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 550 °C en una mezcla oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). Ataque químico Nital 2%, 200X.

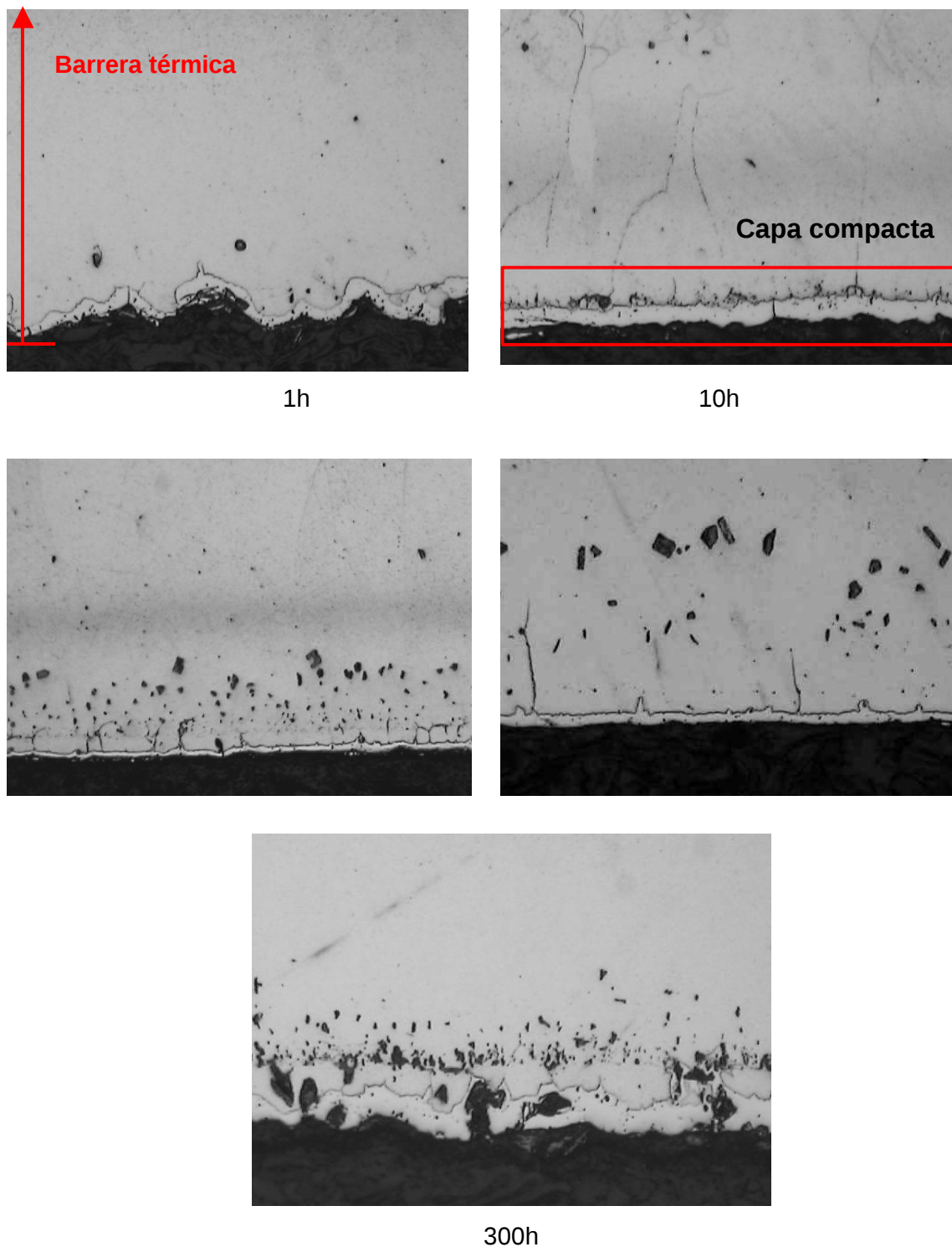
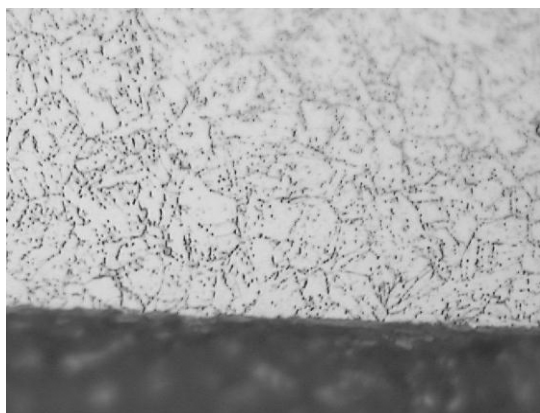
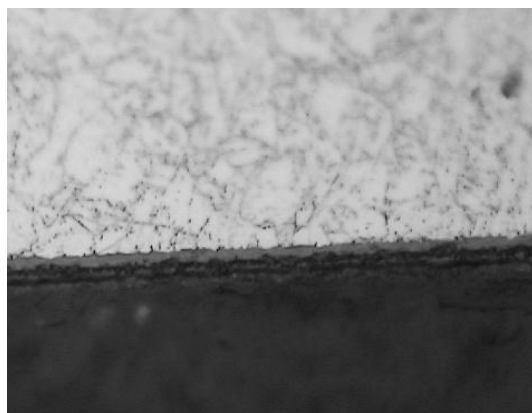


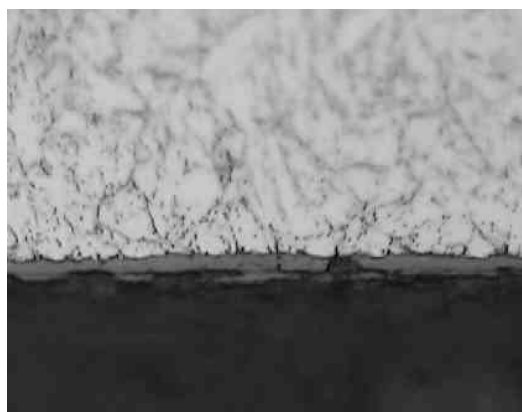
Figura 32. Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 550 °C en una mezcla oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). Ataque químico Nital 2%, 200X.



1h



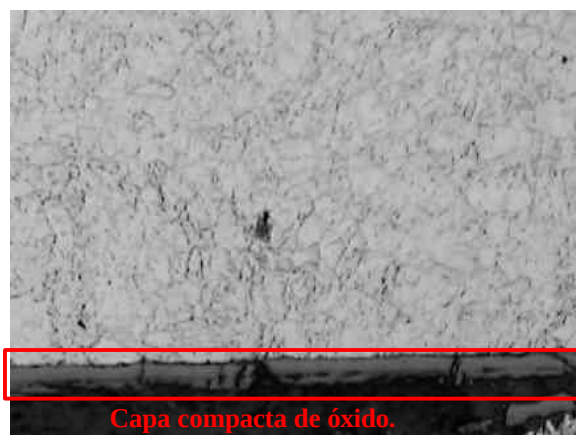
10h



50h



100h



300h

Figura 33. Acero 2 ¼Cr - 1Mo con barrera térmica expuesto a 550 °C en una mezcla oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). Ataque químico Nital 2%, 200X

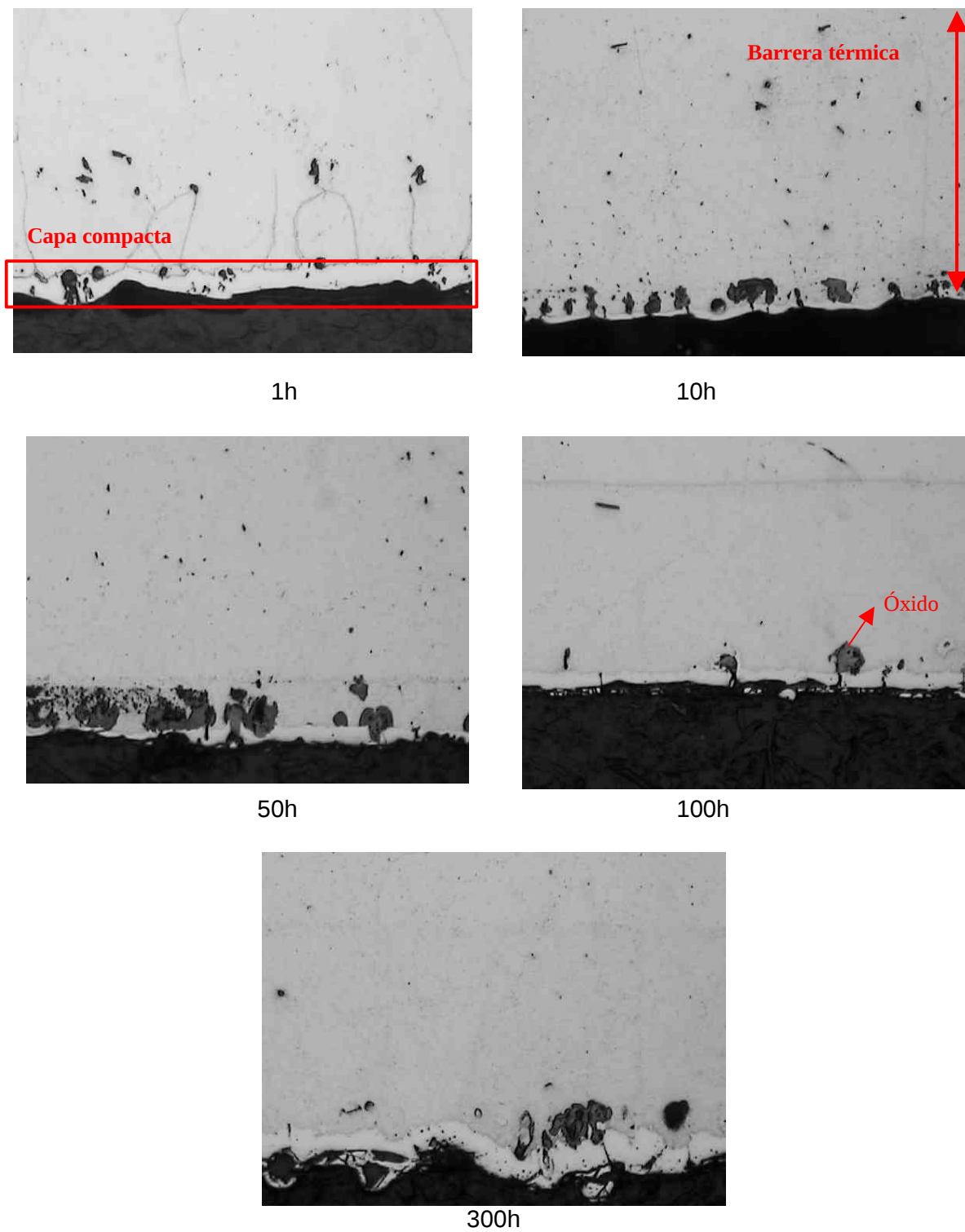
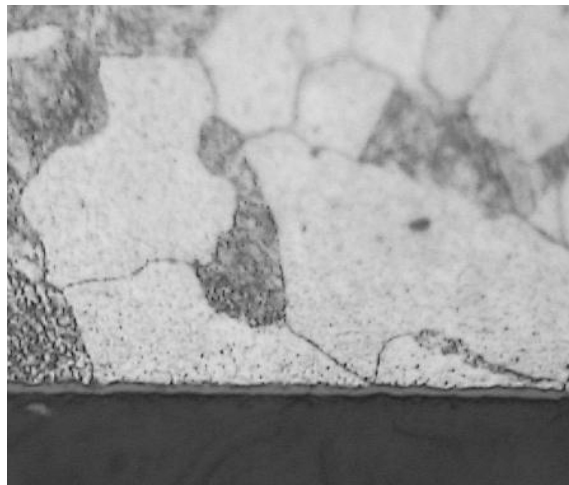
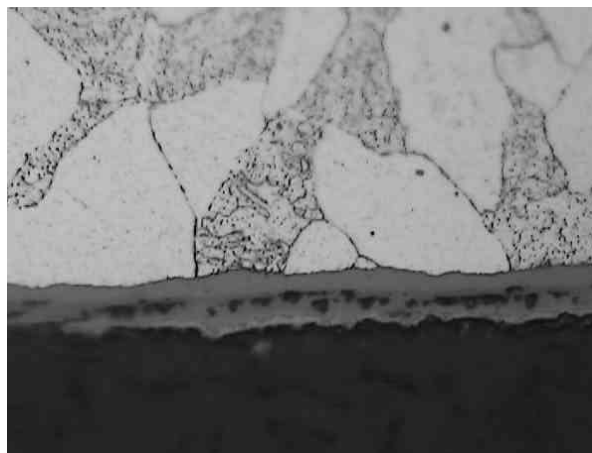


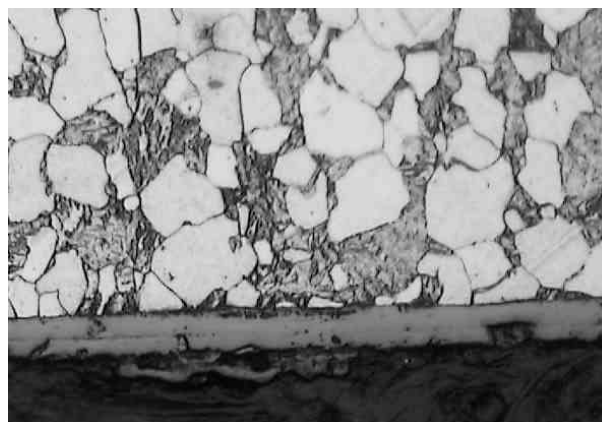
Figura 34. Acero 2 ¼Cr - 1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 550 °C en una mezcla oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). Ataque químico Nital 2%, 200X



50h



100h



300h

4.2.3.2 Temperatura de exposición 650 °C.

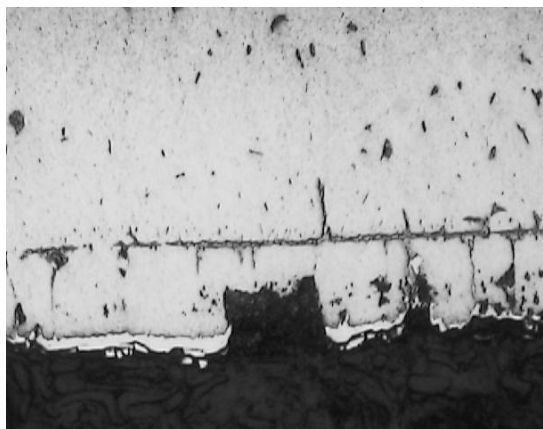
La Figura 35 muestra el estado de las probetas de 9 Cr – 1Mo modificado con barrera térmica expuestas en la mezcla oxidante a 650 °C. Se observó para los diferentes tiempos de exposición, 1h, 10, 50 , 100 y 300 horas, presencia de una capa sobre la periferia de las probetas, que se hace mas gruesa a medida que aumenta el tiempo de exposición. Esta capa fue homogénea y compacta para las 10, 50 y 100 horas de exposición a 300 horas evidenció zonas discontinuas sin presencia de capa, sin embargo no hay evidencias de formación de óxidos.

El acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 650 °C en la mezcla oxidante presentó: a 1 y 10 horas de exposición una capa protectora compacta y homogénea. A medida que aumenta el tiempo de exposición, 50, 100 y 300 horas se observó crecimiento de las capas de óxidos, las cuales dejan de ser protectoras debido a la presencia de defectos tipo poros, grietas y desprendimiento de la capa en ciertas zonas. Ver Figura 36.

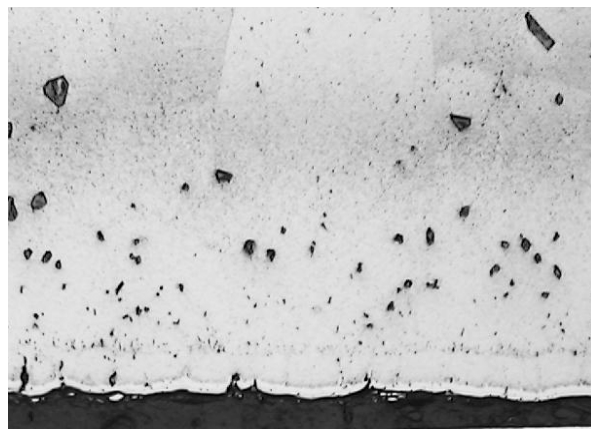
Las probetas de acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo con barrera térmica expuestas a 650 °C en la mezcla oxidante presentaron sobre la periferia una capa con formación de óxidos en zonas donde esta capa exhibe defectos y/o discontinuidades, que fueron independientes del tiempo de exposición. Ver Figura 37.

El acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo sin barrera térmica expuesto en la mezcla oxidante a 650 °C presentó para 1 y 10 horas de exposición formación de una capa compacta protectora sin presencia de defectos. Para 50, 100 y 300 horas de exposición se observó presencia de varias capas superpuestas con defectos tipo poros y grietas como se muestra en la Figura 38.

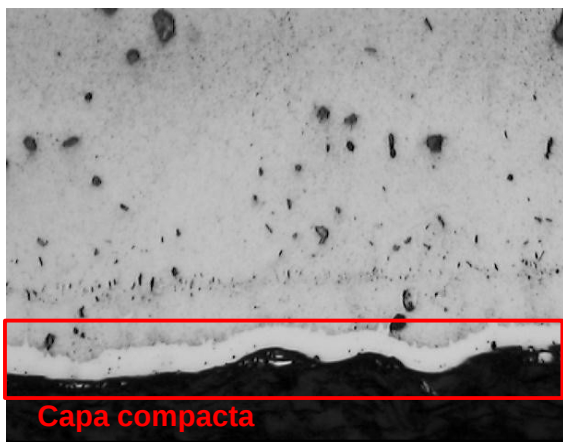
Figura 35. Acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 650 °C en una mezcla oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). Ataque químico Nital 2%, 200X.



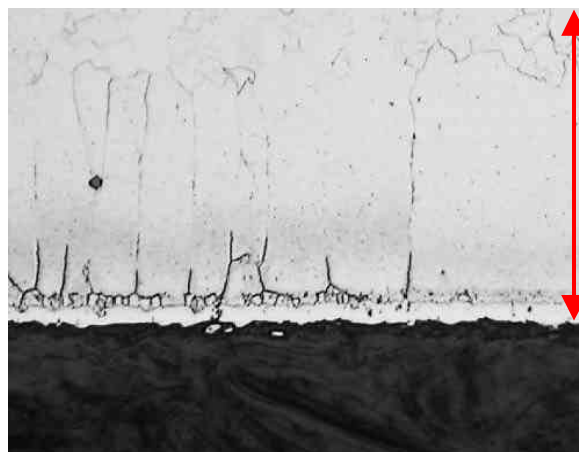
1h



10h

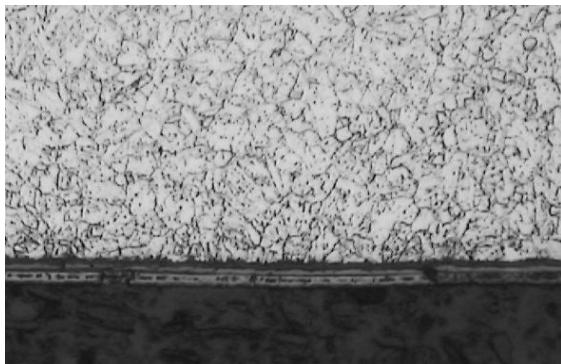


Capa compacta

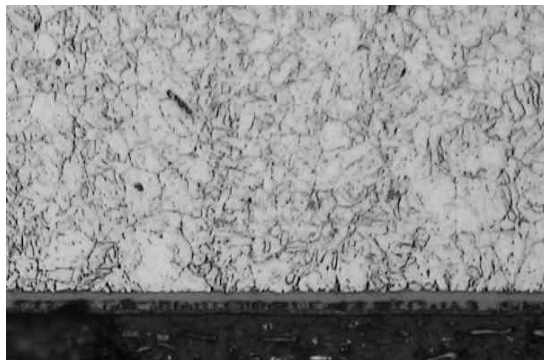


300h

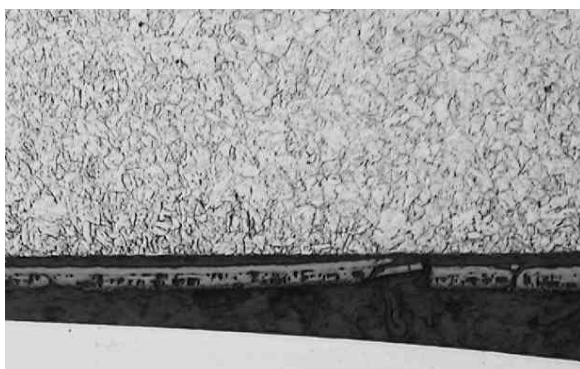
Figura 36. Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 650 °C en una mezcla oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). Ataque químico Nital 2%, 200X.



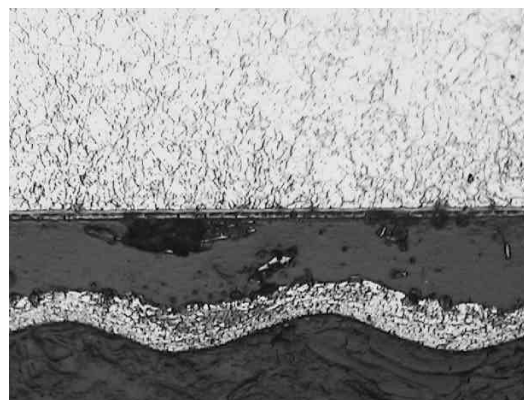
1h



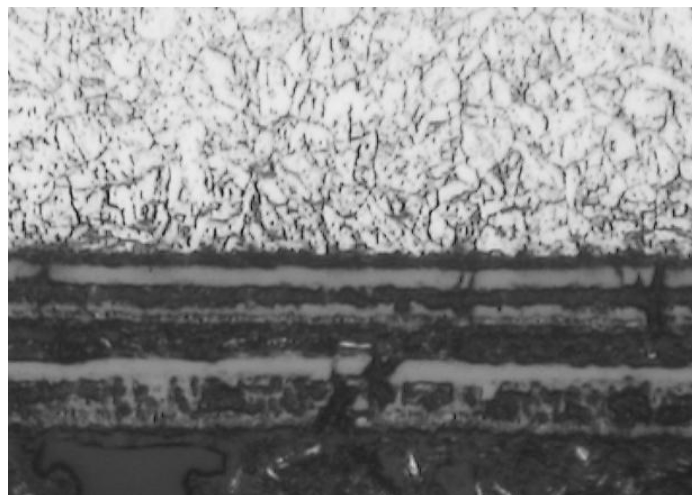
10h



50h



100h



300h

Figura 37. Acero 2 ¼Cr – 1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 650 °C en una mezcla oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.

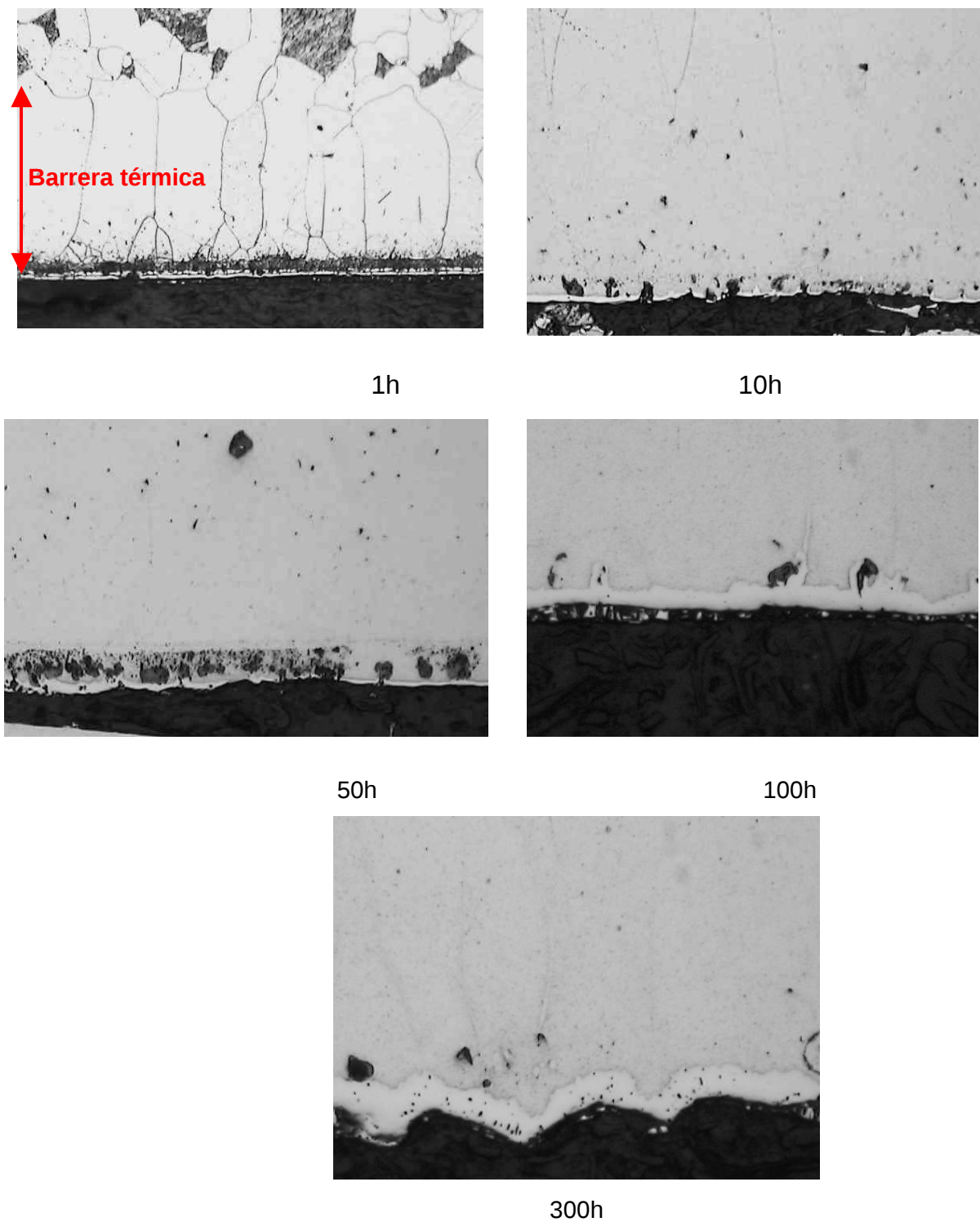
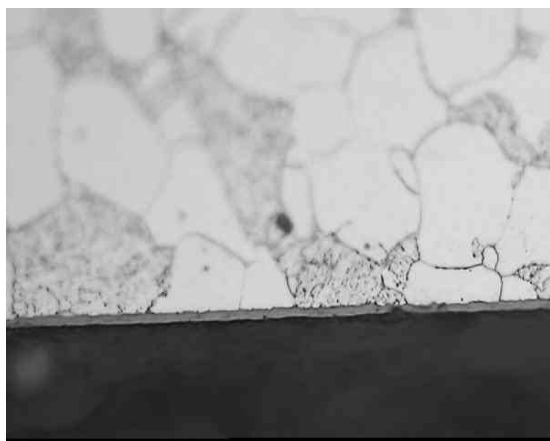
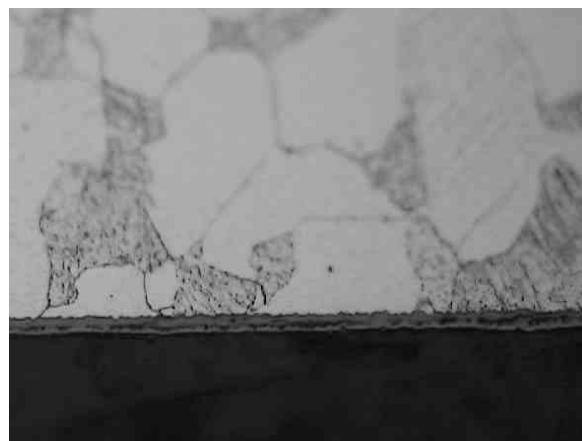


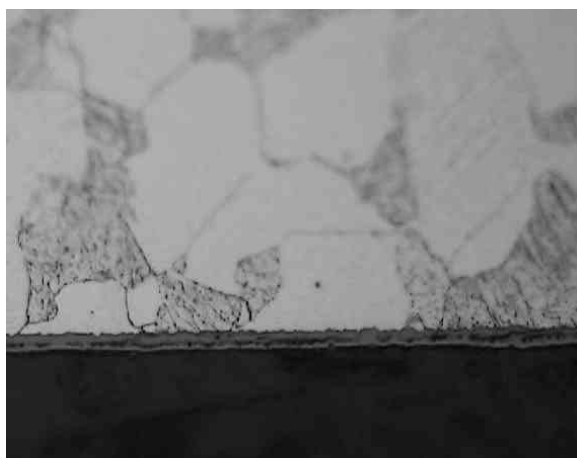
Figura 38. Acero 2 ¼Cr - 1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 650 °C en una mezcla oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). Ataque químico Nital, 200X.



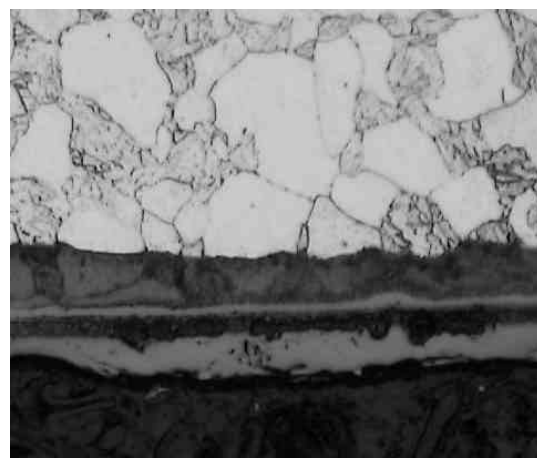
1h



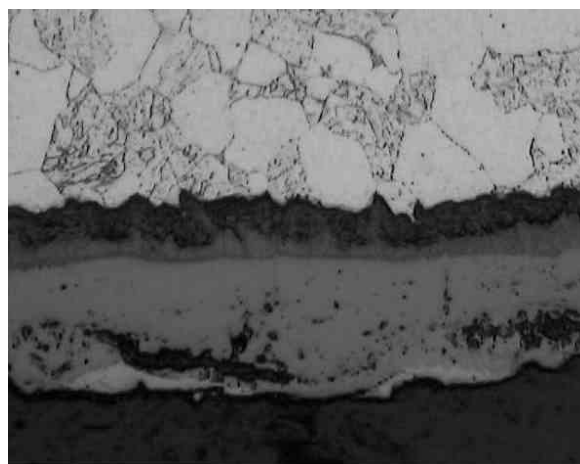
10h



50h



100h



300h

4.2.3.3 Temperatura de Exposición – 750 °C.

La Figura 39 muestra el estado de las probetas de 9 Cr – 1Mo modificada con barrera térmica expuestas en la mezcla oxidante a 750 °C . Se observó sobre la barrera formación de una capa igual a la observada en las probetas expuestas a 550 y 650 °C.

El acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 750 °C en la mezcla oxidante presentó: a 1 hora de exposición nódulos, a 10 horas de exposición crecimiento lateral del óxido, a 50 horas presencia de una capa homogénea de óxido sin evidencias de oxidación interna del material y a 100 y 300 horas de exposición evidencias de oxidación interna con presencia de varias capas superpuestas con defectos tipo poros y grietas. El metal base presentó, para 300 horas de exposición, una zona adyacente al óxido con menor precipitación de carburos comparada con el resto de la probeta (zona desnuda) como se muestra en la Figura 40.

Las probetas de acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo con barrera térmica expuestas a 750 °C en la mezcla oxidante presentaron sobre la periferia una capa uniforme sobre la barrera con formación de óxido en las zonas de defectos de la capa como se muestra en la Figura 41.

El acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo sin barrera térmica expuesto en la mezcla oxidante a 750 °C presentó para 1 hora de exposición una capa no protectora con defectos tipo grietas, posteriormente se observó para 10, 50, 100 y 300 horas de exposición crecimiento de las capas de óxidos formadas con presencia de defectos tipo poros y grietas y desprendimiento de la misma como consecuencia del gran tamaño de las capas y de los esfuerzos de compresión. Ver Figura 42.

Figura 39. Acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica expuesto a 750 °C en una mezcla oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). Ataque químico Nital 2%, 200X.

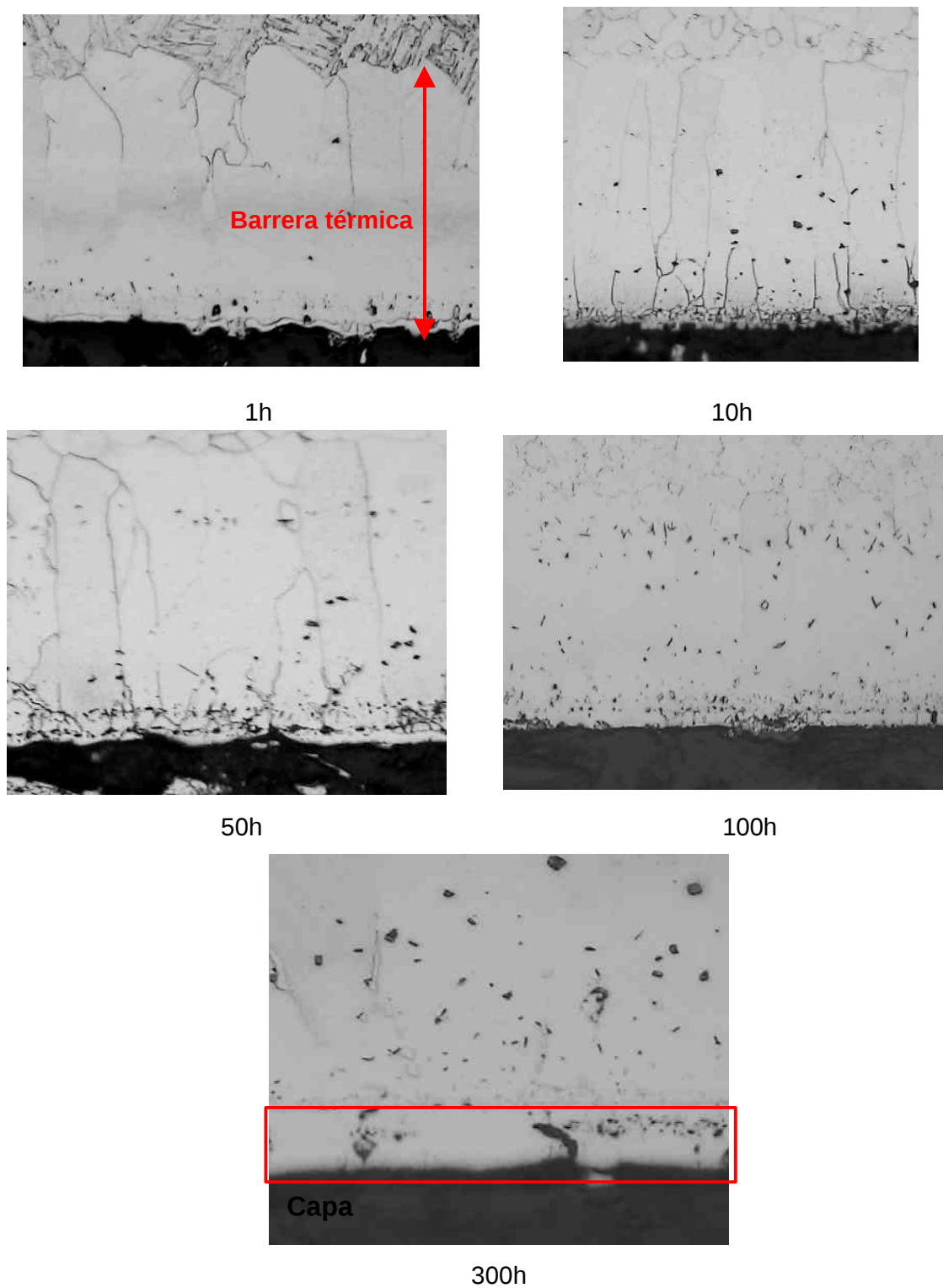
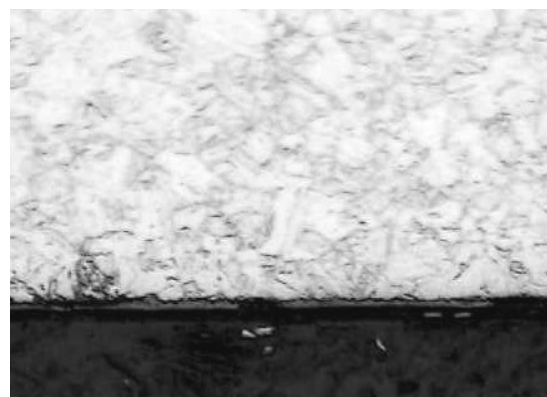


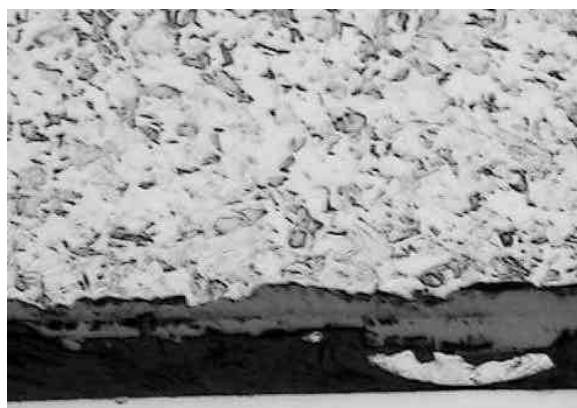
Figura 40. Acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 750 °C en una mezcla oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). Ataque químico Nital 2%, 200X.



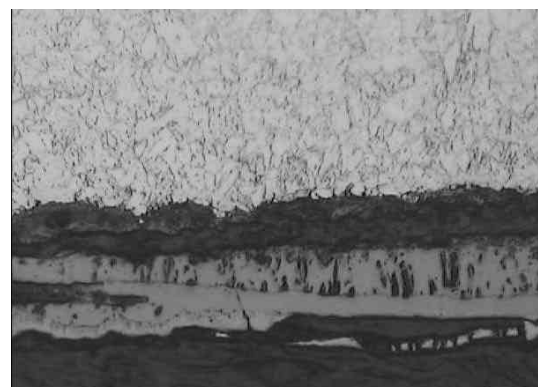
1h



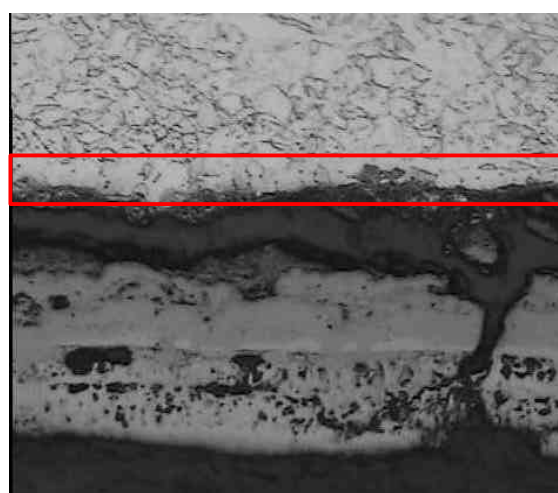
10h



50h



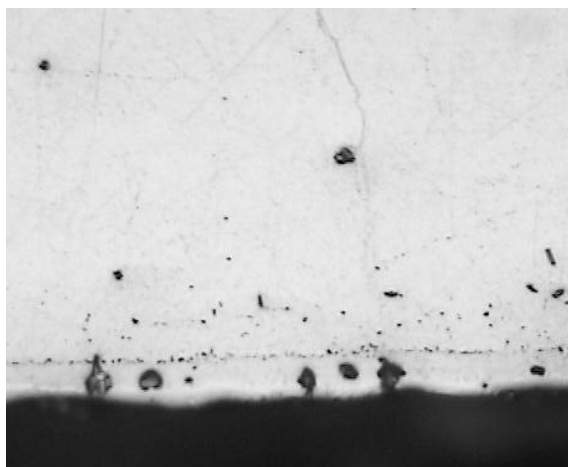
100h



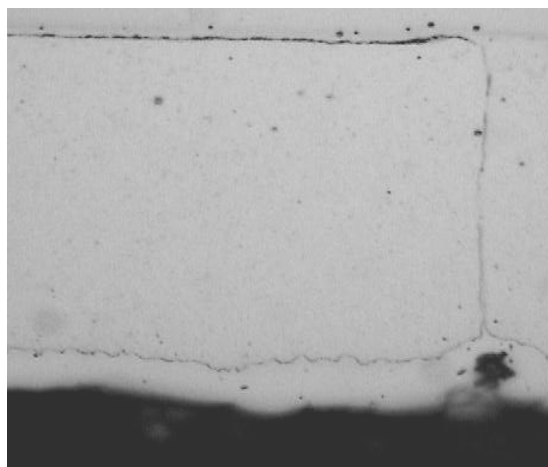
300h

→ Capa desnuda

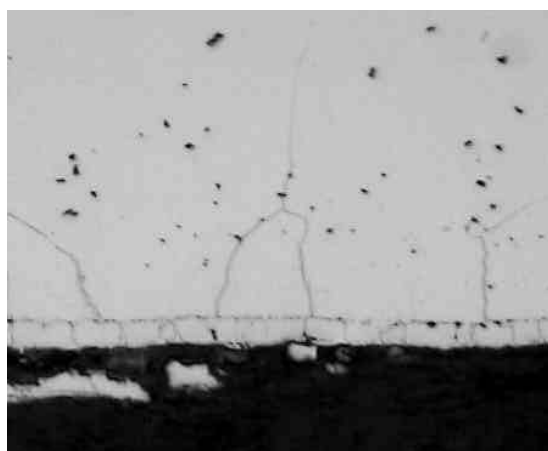
Figura 41. Acero 2 1/4Cr-1Mo modificado con barrera térmica, expuesto a 750 °C en una mezcla oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). Ataque químico Nital 2%, 200X.



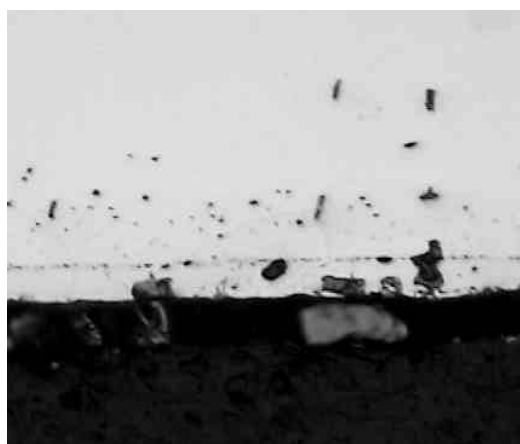
1h



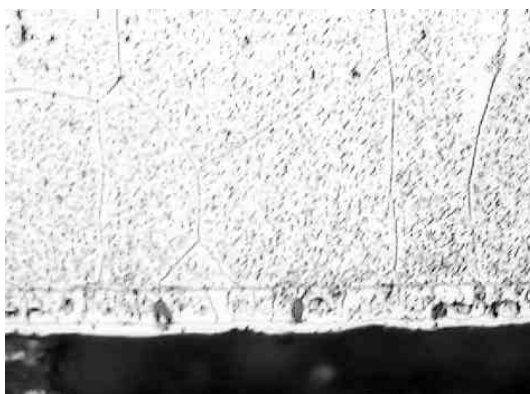
10h



50h

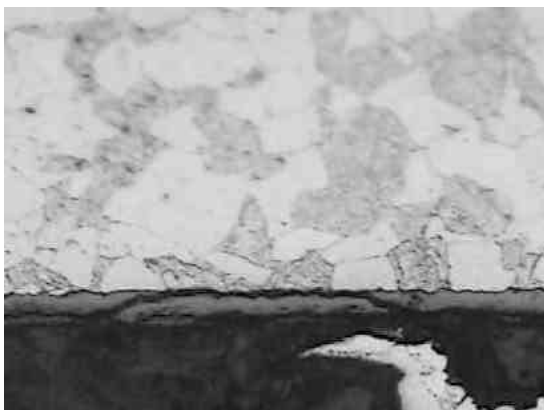


100h

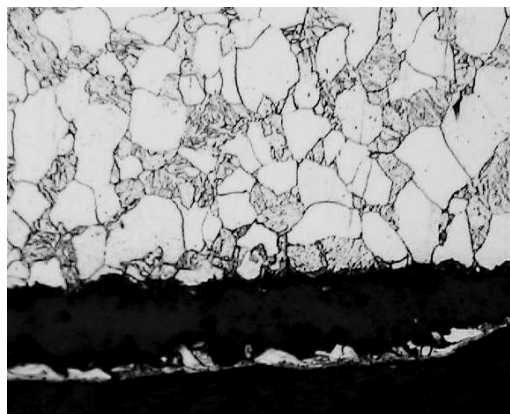


300h

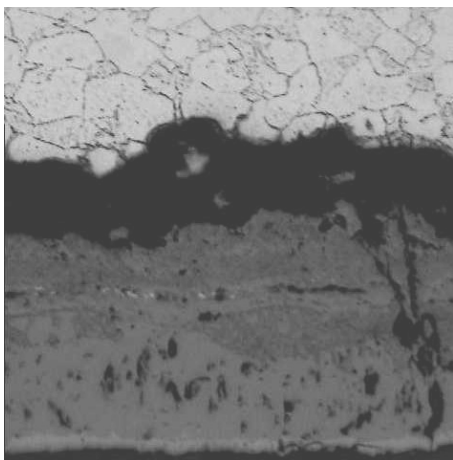
Figura 42. Acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica expuesto a 750 °C en una mezcla oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). Ataque químico Nital 2%.



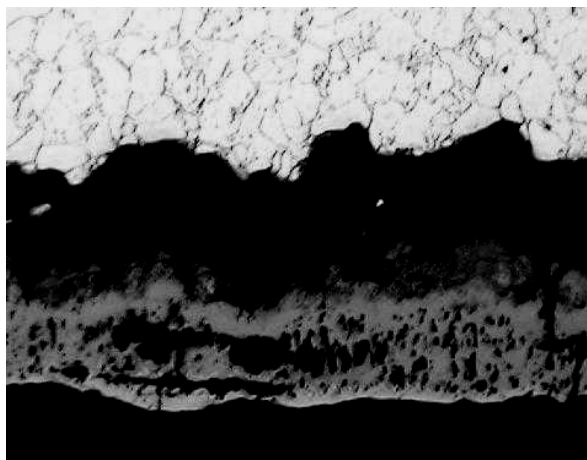
1h (200X)



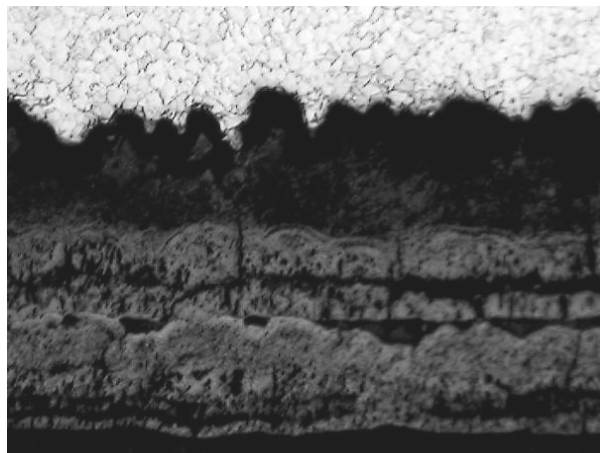
10h (100X)



50h (100X)



100h (100X)



300h (50X)

4.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido–SEM.

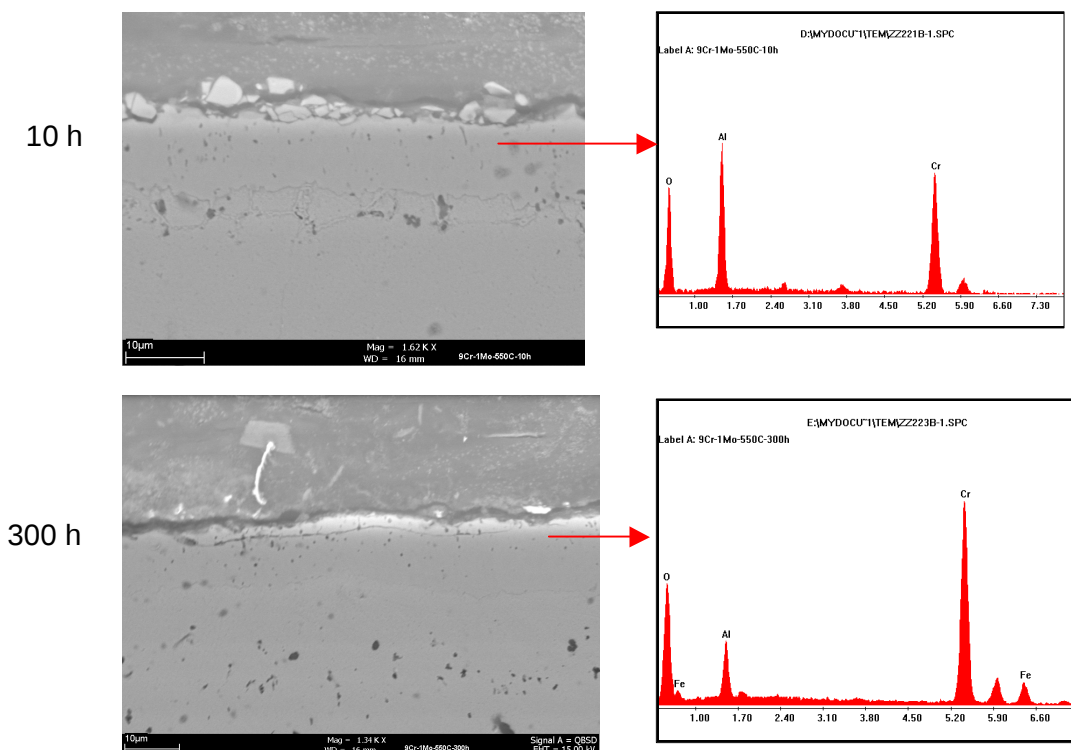
Los resultados más relevantes obtenidos por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de barrido SEM-EDX para las tres temperaturas de exposición se presentan a continuación.

4.2.4.1 Temperatura 550° C.

- **Acero 9Cr – 1Mo modificado.**

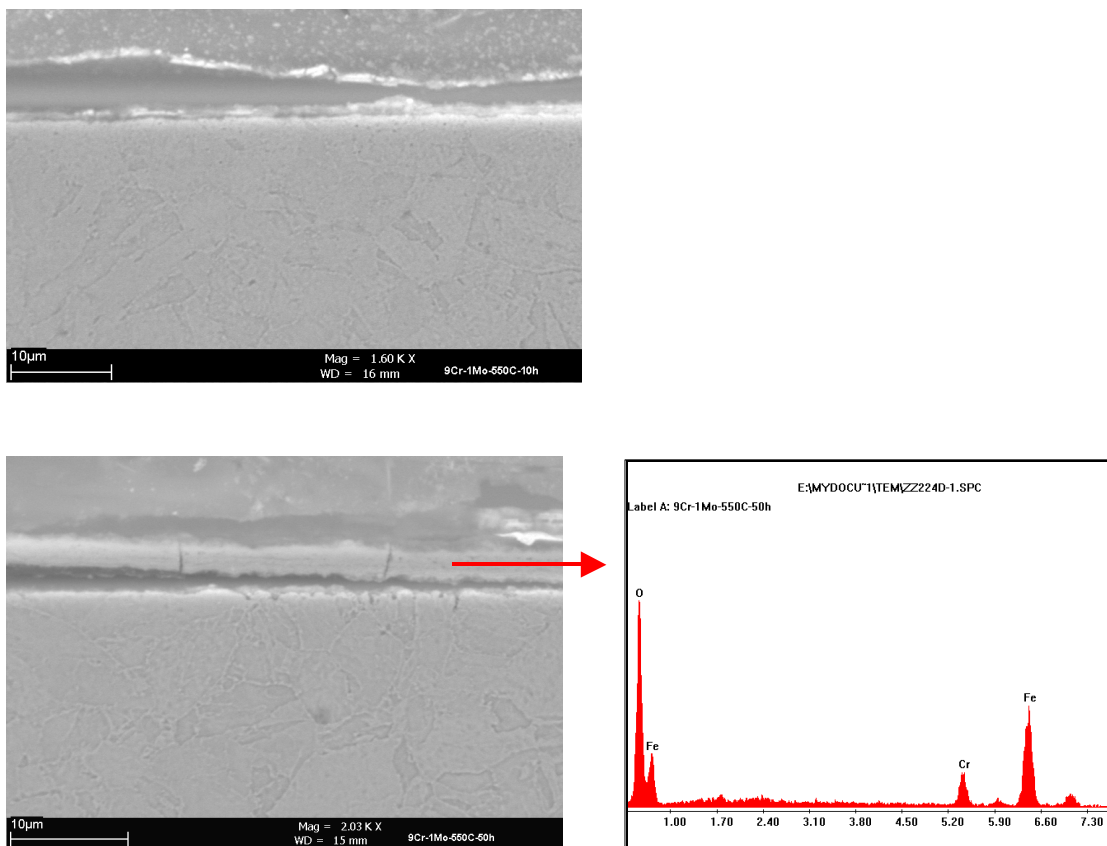
Para los diferentes tiempos de exposición, 1, 10, 50, 100 y 300 horas, las probetas con barrera térmica presentaron sobre la superficie una capa compacta y homogénea sin evidencias de daño. La capa corresponde óxidos de cromo y aluminio de acuerdo a los espectros tomados sobre dicha capa. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 43.

Figura 43. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 10 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 750 °C.



El acero 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica presentó para la primera hora de exposición núcleos de óxidos. Para 10 horas de exposición se observó una capa compacta sin presencia de defectos, la cual aumenta de espesor de pared y evidencia defectos tipo grietas para las 50 horas de exposición como se muestra en la Figura 44, de acuerdo a su espectro la capa corresponde a un óxido de Cromo y de Hierro.

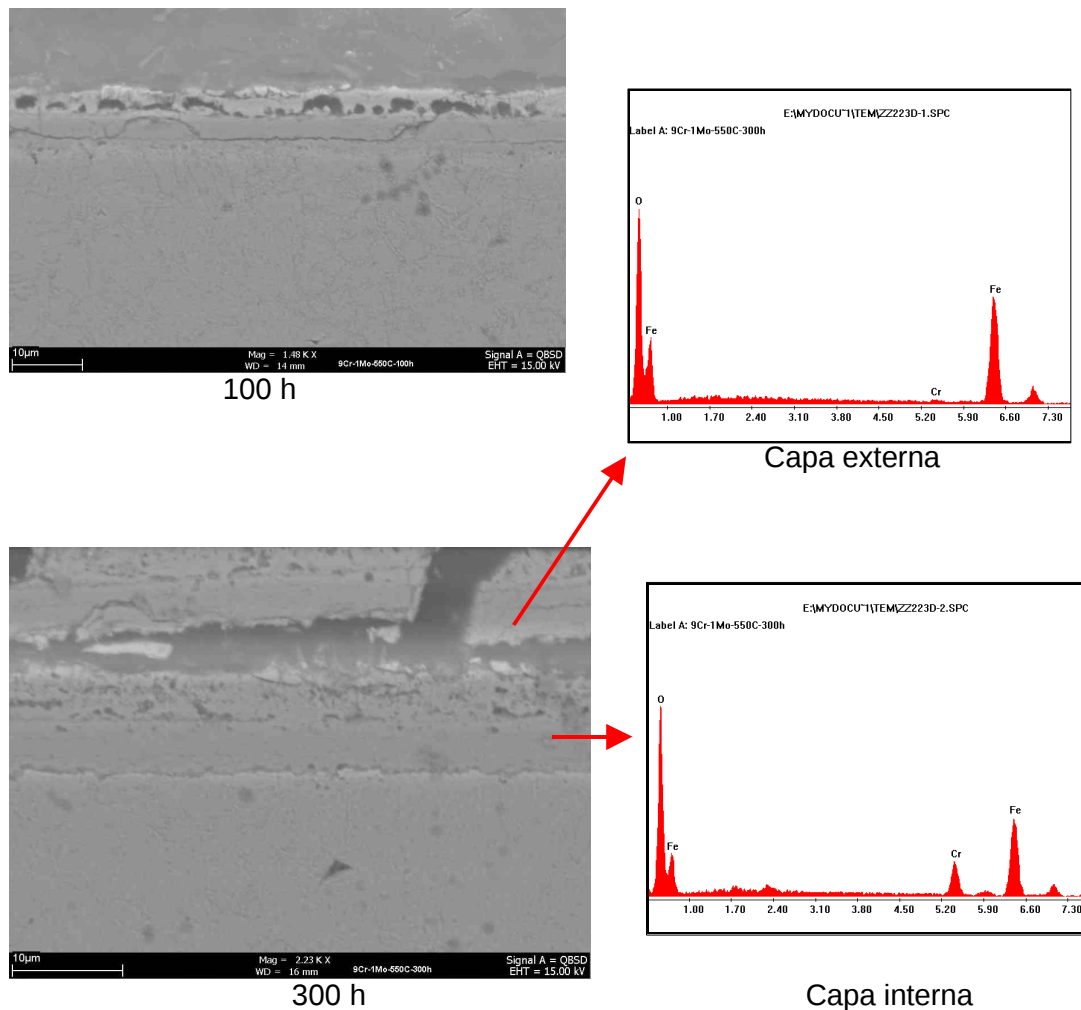
Figura 44. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). a 550°C



Para mayores tiempos de exposición, 100 y 300 horas, morfológicamente se observan dos capas de óxidos con un mayor espesor tanto de la capa interna como la capa externa, la capa interna esta bien adherida al metal y poco adherida a la capa externa. La capa externa se caracteriza por presentar sobre todo el espesor defectos tipo poros y grietas

que facilitan la difusión del oxígeno hacia la capa interna como se muestra en la Figura 45. Según los espectros obtenidos en la capa interna y externa, se observa que la capa interna está compuesta por óxidos de cromo y de hierro, mientras la capa externa está compuesta principalmente por óxidos de hierro.

Figura 45. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 100 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). a 550°C



La composición de las capas de óxidos obtenidas en las probetas de 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica para los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Tabla 7.

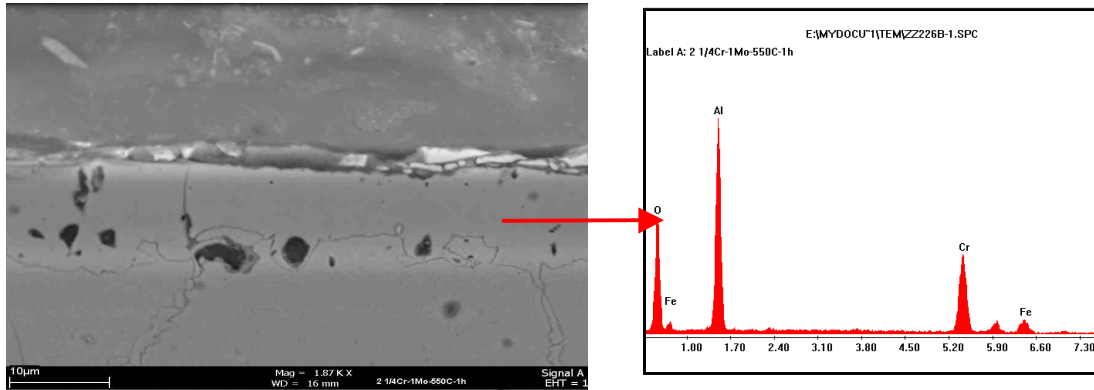
Tabla 7. Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero 9Cr – 1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂).a 550° C.

Tiempo de Exposición (h)	Tipo de Capa	% Atómico O	% Atómico Cr	% Atómico Fe
1	Nódulos	----	-----	-----
10	Capa	88.91	2.48	8.61
50	Capa	88.84	2.24	8.92
100	Interna	89.16	2.71	8.13
	Externa	88.92	0.16	10.92
300	Interna	89.16	2.54	8.30
	Externa	89.53	0.19	10.28

- **Acero 2 ¼ Cr – 1Mo.**

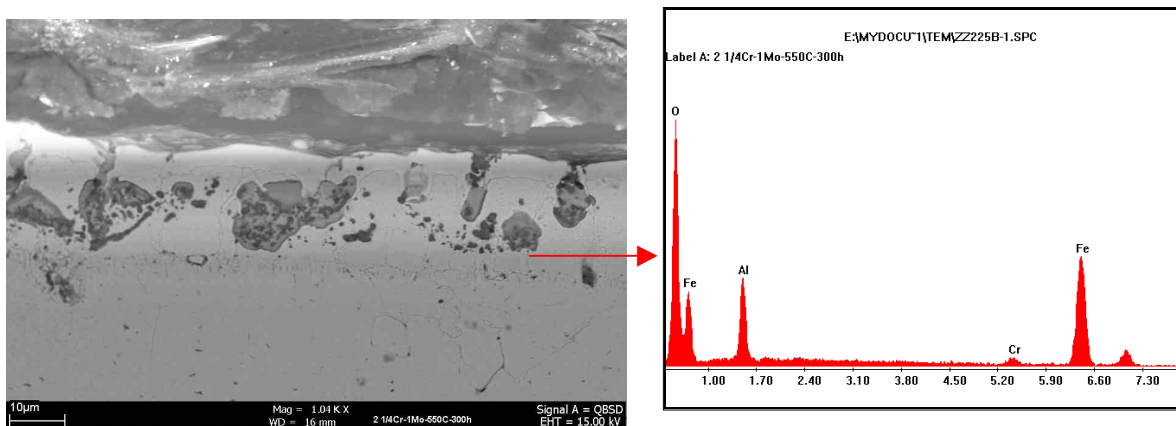
Las probetas con barrera térmica desde las primeras horas de exposición. presentaron una capa homogénea con presencia de defectos tipo poros. Esta capa corresponde a un óxido de Aluminio y cromo de acuerdo con picos obtenidos en el espectro tomado en dicha zona. Para los tiempos de exposición de 1, 10 y 50 horas no se evidencias daños en la barrera principalmente en la zona de defectos como se muestra en la Figura 46.

Figura 46. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr - 1Mo con barrera térmica después de 1 hora de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 550 °C.



Para 300 horas de exposición la barrera térmica presentó desde las primeras horas de exposición deterioro en forma de oxidación localizada en las zonas con defectos observadas como se muestra en la Figura 47. Los óxidos formados corresponden principalmente a un óxido de aluminio y en menor proporción a un óxido de cromo como se observó en el espectro obtenido.

Figura 47. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr - 1Mo con barrera térmica después de 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 550 °C.



El acero 2 ¼Cr – 1Mo sin barrera térmica presentó para las primera hora de exposición presencia de nódulos de óxidos, para las 10 y 50 horas de exposición se observó la formación de una capa compacta y homogénea como se muestra en la Figura 48. La capa esta compuesta principalmente por óxidos de hierro en mayor proporción y en menor por óxidos de cromo de acuerdo con los picos y alturas de los mismos del espectro obtenido.

Para mayores tiempos de exposición, 100 y 300 horas, morfológicamente se observan dos capas de óxidos, donde la capa interna esta bien adherida al metal y no evidencia defectos tipo grietas ni poros. La capa externa no se observa adherida a la capa interna y presenta defectos tipo poros y grietas como se muestra en la Figura 49. Según los espectros obtenidos en la capa interna y externa, se observa que la cantidad de óxidos de cromo es mayor en la capa interna que la externa.

Figura 48. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 550 °C

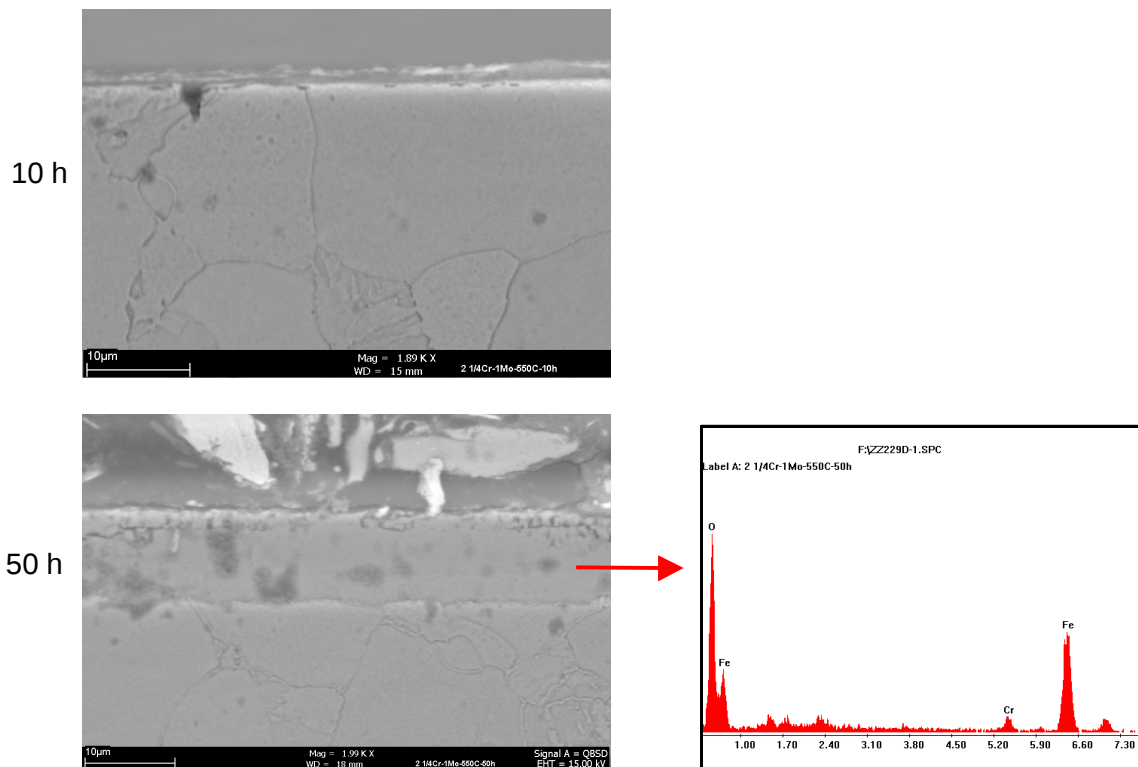
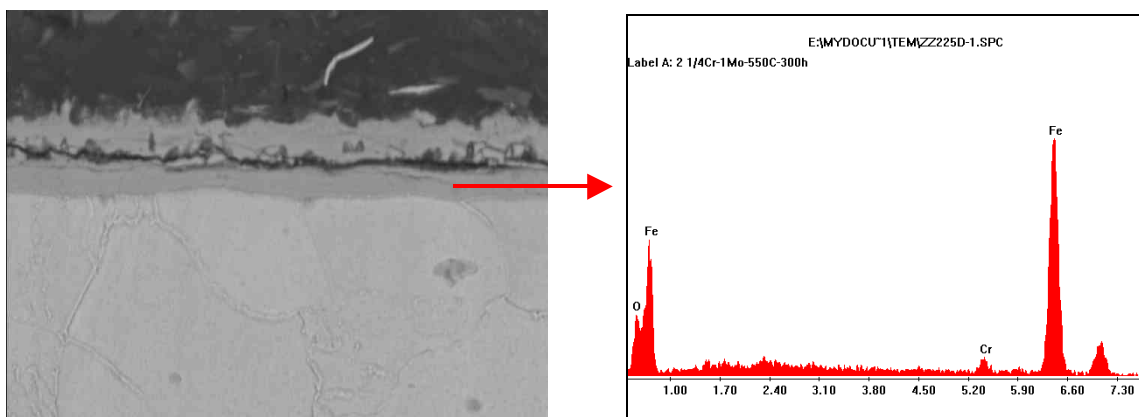


Figura 49. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 550 °C



La composición de las capas de óxidos obtenidas en las probetas de 2 ¼Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica para los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de la composición de las diferentes capas de óxidos formados en el acero 2 ¼Cr – 1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂).a 550°C.

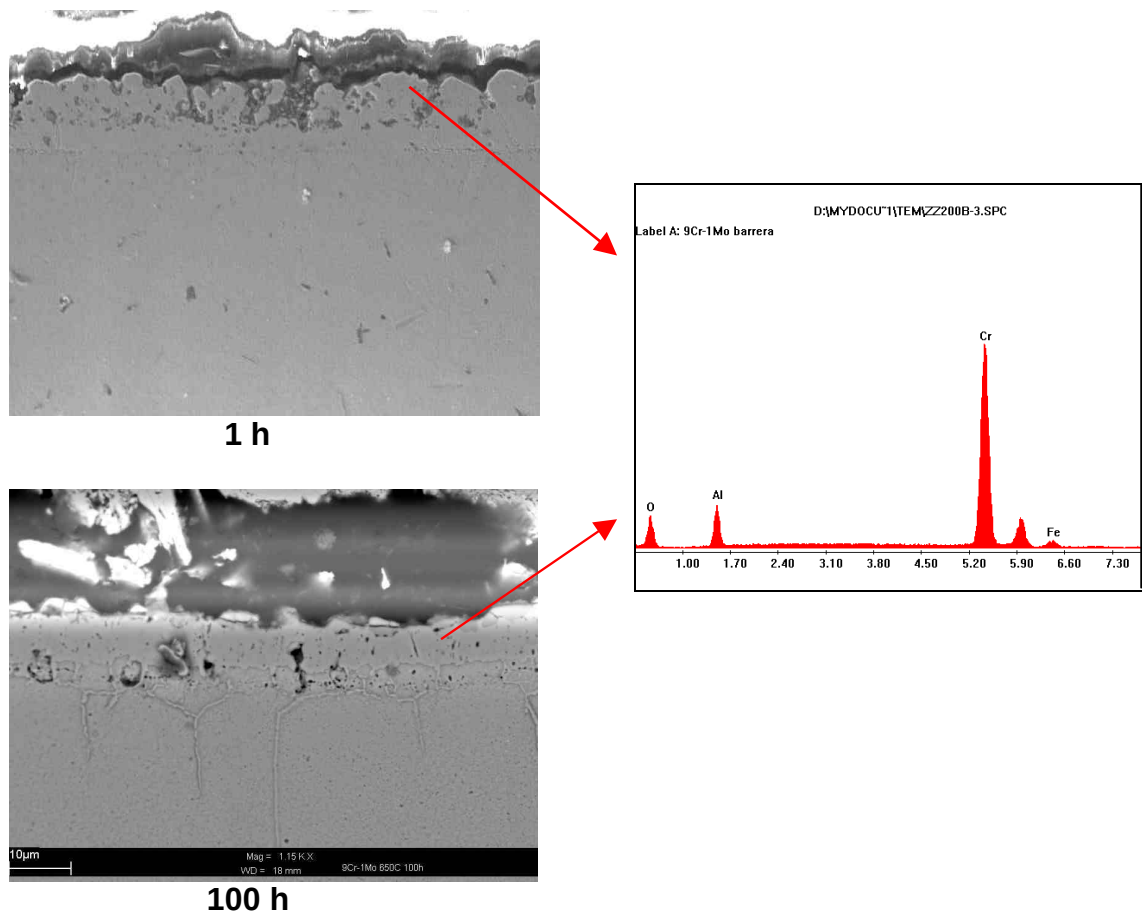
Tiempo de exposición (h)	Tipo de capa	% Atómico de O	% Atómico de Cr	% Atómico de Fe
1	nódulos	73.18	1.14	25.68
10	capa	89.09	1.11	9.80
50	capa	89.14	0.94	9.92
100	Interna	91.07	0.77	8.16
	Externa	89.84	----	10.16
300	Interna	64.15	1.38	34.47
	Externa	88.46	----	11.54

4.2.4.2 Temperatura 650° C.

- **Acero 9Cr – 1Mo modificado.**

Las probetas con barrera térmica presentaron para los diferentes tiempos de exposición, 1, 10, 50, 100 y 300 horas, una capa compacta con evidencias de deterioro en las imperfecciones (discontinuidades) de la capa como se muestra en la Figura 50. De acuerdo con los espectros tomados por medio de la técnica EDAX, esta capa corresponde a un óxido de cromo y aluminio.

Figura 50. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 1 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 650 °C.



En el acero 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica se observó para la primera hora de exposición una capa de óxido con evidencia de poros en la parte externa del capa. Para 10, 50, 100 y 300 horas de exposición morfológicamente se observan dos capas de óxidos, la capa externa presente defectos tipo grietas y poros y no se observó bien adherida a la capa interna como se muestra en la Figura 51.

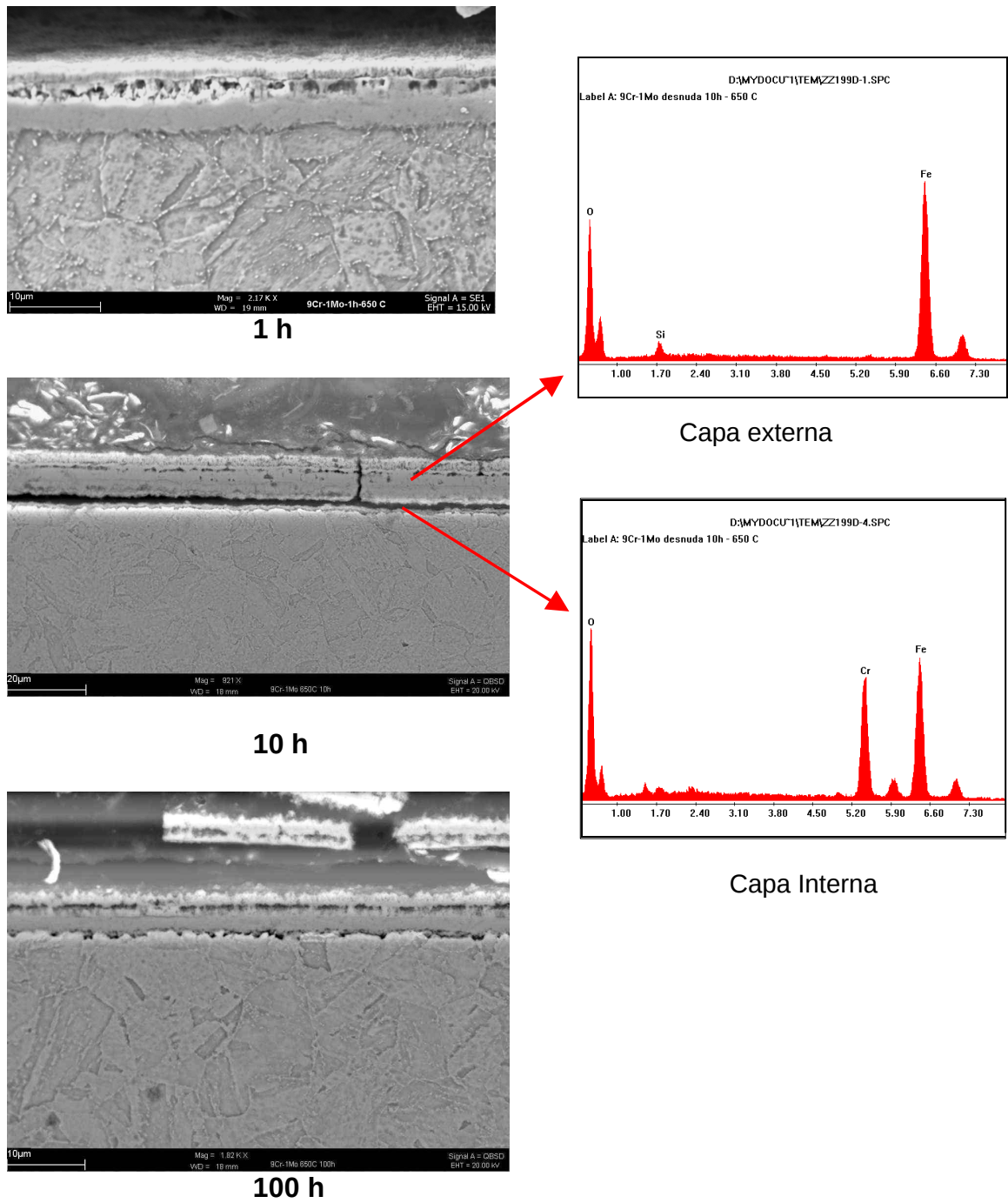
Los espectros tomados sobre la capa de óxido externa como interno indican que la capa de óxido interno esta constituido principalmente por un óxido de cromo y hierro y, mientras la capa externa esta compuesta por óxidos de hierro.

La composición de las capas de óxidos obtenidas en las probetas de 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica para los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Tabla 9.

Tabla 9. Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero 9Cr – 1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂).a 650°C.

Tiempo de Exposición (h)	Tipo de Capa	% Atómico O	% Atómico Cr	% Atómico Fe
1	Capa	87.31	2.53	10.16
10	Interna	62.0	13.97	24.03
	Externa	63.82	-----	36.0
50	Interna	89.26	2.41	8.32
	Externa	89.79	-----	10.21
100	Interna	63.31	9.48	27.21
	Externa	65.54	-----	34.46
300	Interna	64.56	12.62	22.82
	Externa	67.0	-----	32.70

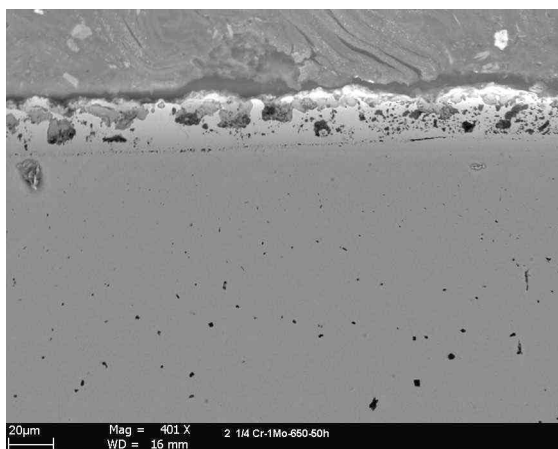
Figura 51. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). a 650°C



- **Acero 2 ¼ Cr – 1Mo.**

Para los diferentes tiempos de exposición 1, 10, 50, 100 y 300 horas, se observó en las probetas con barrera térmica una capa sobre toda la periferia con algunas zonas con imperfecciones, en las cuales se evidencia formación de óxidos de tonalidad oscura como se muestra en la Figura 52. La capa presente en la superficie de la barrera corresponde a un óxido de cromo y aluminio de acuerdo con los picos de los espectros obtenidos en dicha capa.

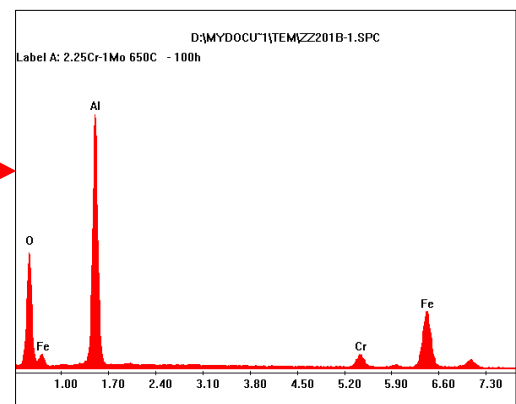
Figura 52. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 50 y 100 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 650 °C.



50 horas



100 horas



El acero 2 ¼ Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica expuesto en la mezcla oxidante presentó para 1 y 10 horas de exposición una capa compacta de carácter protector sin presencia de defectos. Para mayores tiempos de exposición, 50, 100 y 300 horas morfológicamente se observó dos capas de óxidos con desprendimiento de la capa de óxido para las 300 horas de exposición como se muestra en la Figura 53.

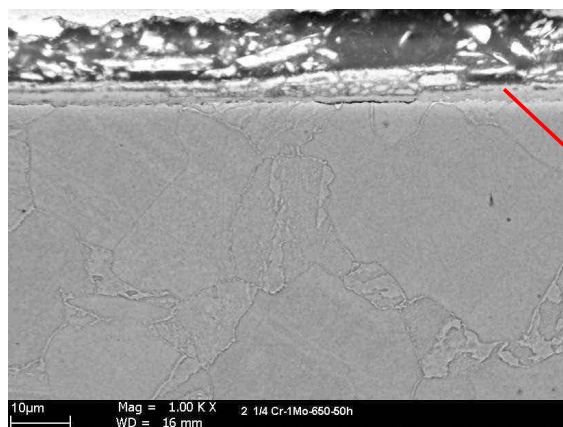
De acuerdo con los espectros tomados sobre las diferentes capas de óxidos, para 1 y 10 horas de exposición esta compuesta por óxidos de hierro y de cromo. Cuando se presentan dos capas de óxidos se observó que la capa externa de óxido esta constituida en su gran proporción por óxidos de hierro y la capa interna presenta una mayor concentración de cromo comparada con la capa externa de acuerdo con la altura de los picos obtenidos en los espectros.

La composición de las capas de óxidos obtenidas en las probetas de 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica para los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Tabla 10.

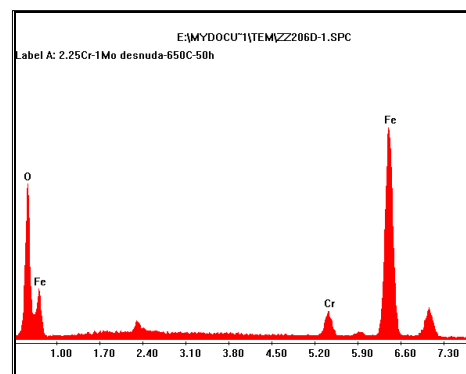
Tabla 10. Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero 2 ¼Cr – 1Mo sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂) a 650°C.

Tiempo de Exposición (h)	Tipo de Capa	% Atómico O	% Atómico Cr	% Atómico Fe
1	Capa	55.63	0.63	43.74
10	Capa	68.94	25.3	5.76
50	Interna	79.33	1.43	19.24
	Externa	82.84	-----	17.16
100	Interna	87.46	0.75	11.79
	Externa	89.33	-----	10.67
300	Interna	87.85	0.99	11.16
	Externa	89.08	0.68	10.24

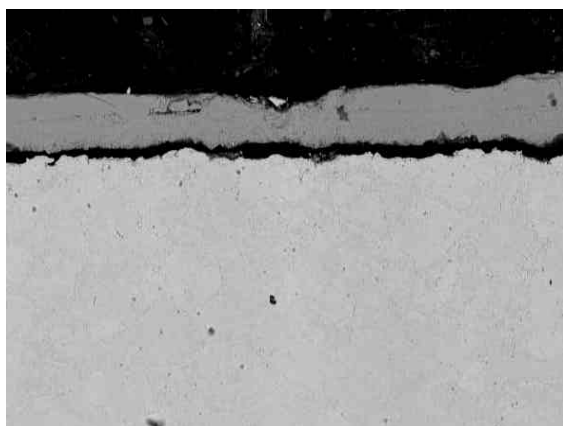
Figura 53. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 2 ¼Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 50, 100 y 300 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 650 °C



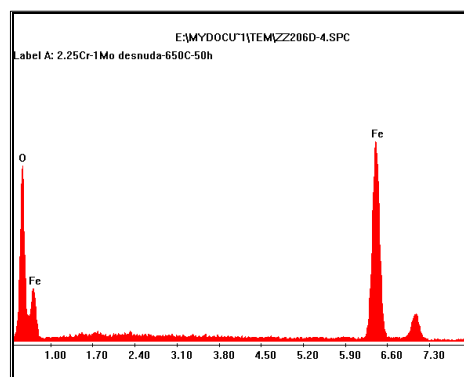
50 h



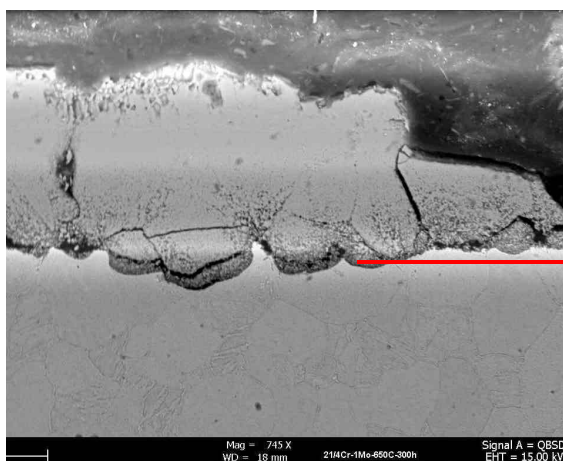
Capa Interna



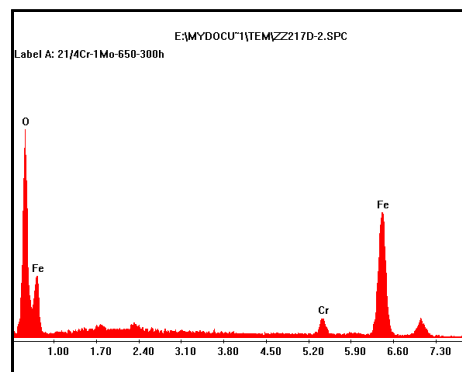
100 h



Capa externa



300 h



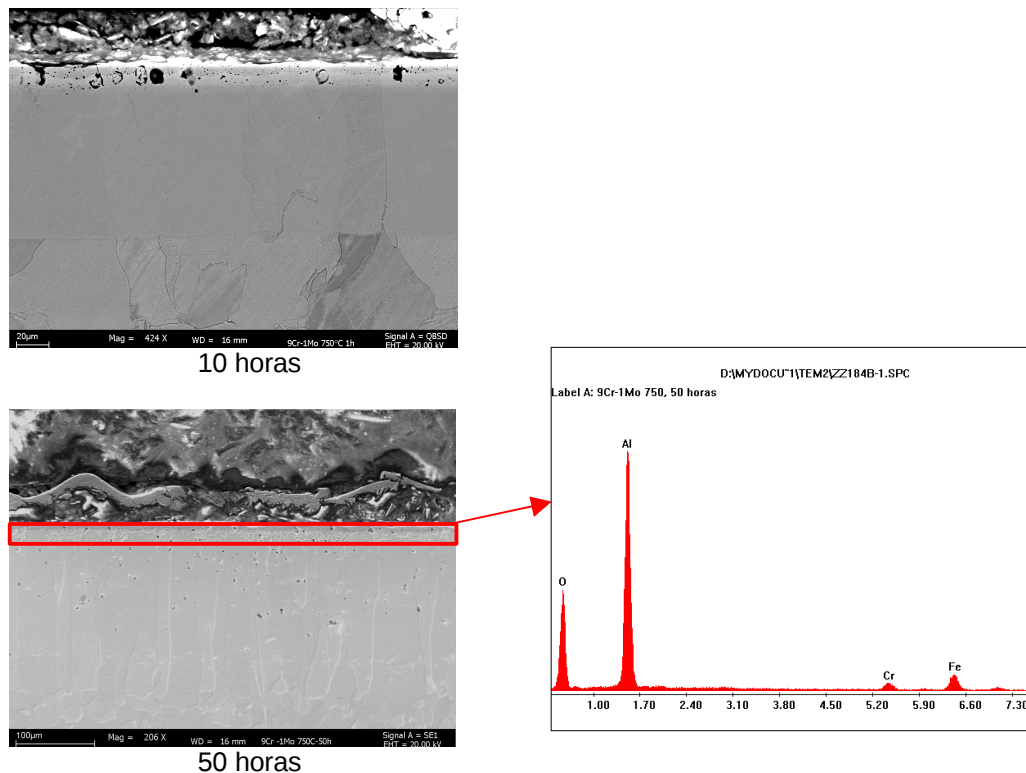
Capa interna

4.2.4.3 Temperatura 750° C.

- **Acero 9Cr – 1Mo modificado.**

Las probetas con barrera térmica presentaron sobre la superficie una capa compacta y homogénea desde las primeras horas de exposición correspondiente a un óxido de aluminio principalmente y en menor proporción a óxido de cromo como lo indica los espectros tomados sobre esta capa, ver Figura 54.

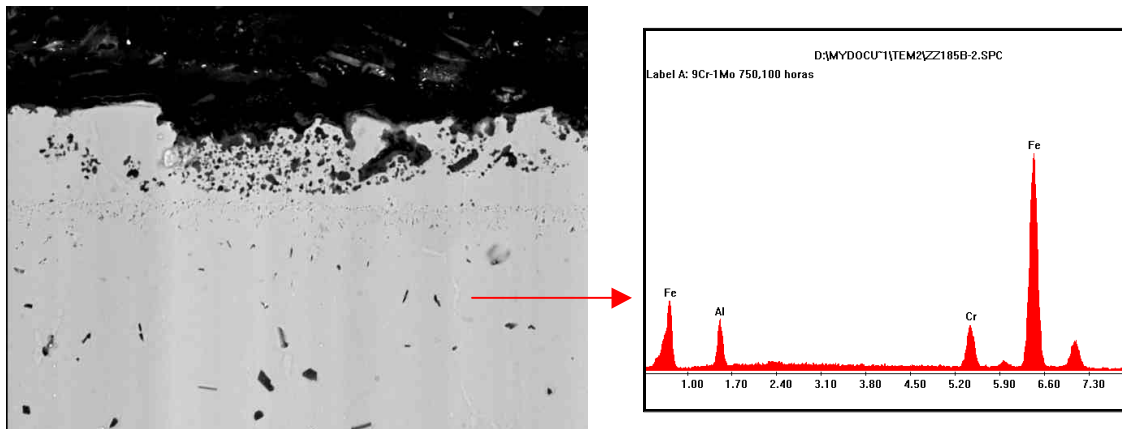
Figura 54. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 10 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 750 °C.



A tiempos de exposición mayores, 300 horas, la barrera térmica presentó leve deterioro en zonas con imperfecciones, tales como vacíos o poros. De acuerdo con los espectros tomados en el interior de la barrera, para los diferentes tiempos de exposición, no se

evidencio oxidación interna de la barrera ni del metal base como se muestra en a Figura 55.

Figura 55. Sección transversal y su correspondiente espectro en el interior de la barrera térmica - acero 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica después de 100 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). a 750 °C.



El acero 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica presentó para la primera hora de exposición núcleos de óxidos de espesor variable. Para 10 horas de exposición se observó en varias zonas de la probeta presencia de una capa no compacta, ni bien adherida al metal como se muestra en la Figura 56. De acuerdo al espectro que se muestra en la Figura, la capa corresponde a un óxido de cromo y de hierro.

Para mayores tiempos de exposición, (50, 100 y 300 horas), morfológicamente se observó dos capas de óxidos, donde la capa interna esta bien adherida al metal y poco adherida a la capa externa. La capa externa se caracteriza por presentar sobre todo el espesor defectos tipo poros y grietas como se muestra en la Figura 57. Según los espectros obtenidos en la capa interna y externa, se observó que la capa interna esta compuesta por óxidos de cromo y de hierro, mientras la capa externa esta compuesta principalmente por óxidos de hierro.

Figura 56. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 10 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). a 750°C

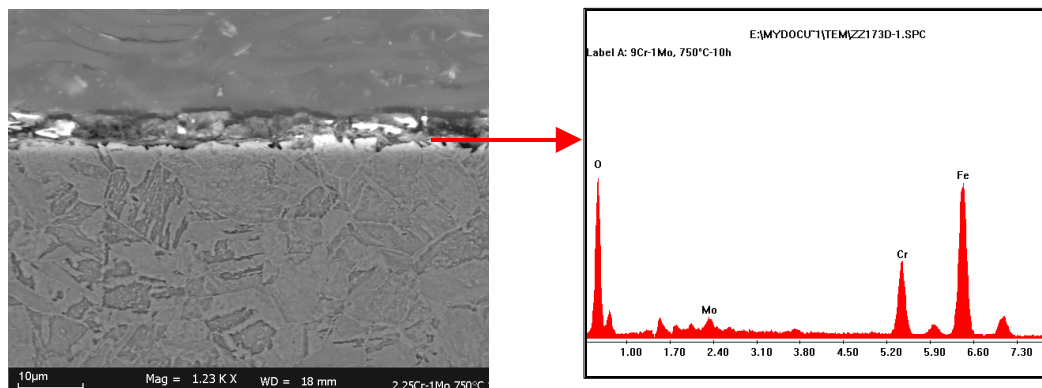
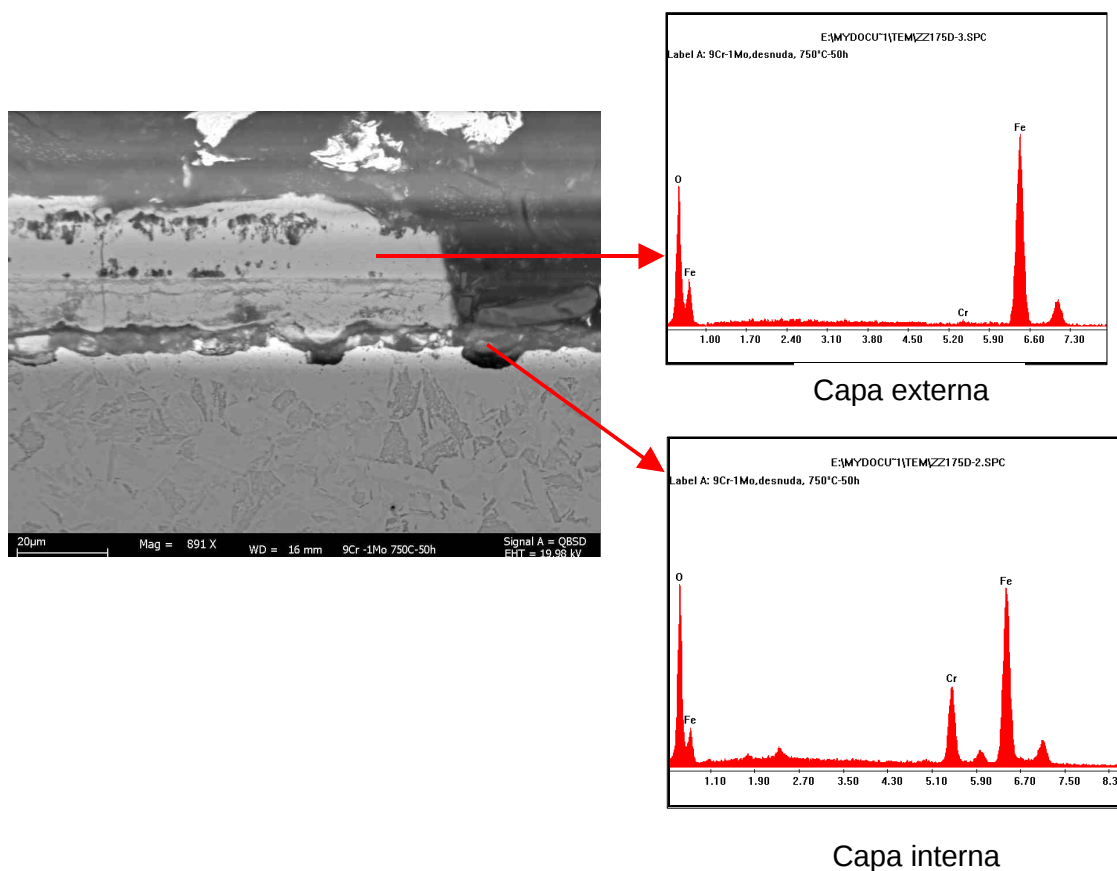


Figura 57. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica después de 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2). a 750°C



La composición de las capas de óxidos obtenidas en las probetas de 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica para los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos a 750° C para los diferentes tiempos de exposición del acero 9Cr – 1Mo sin barrera térmica en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂).

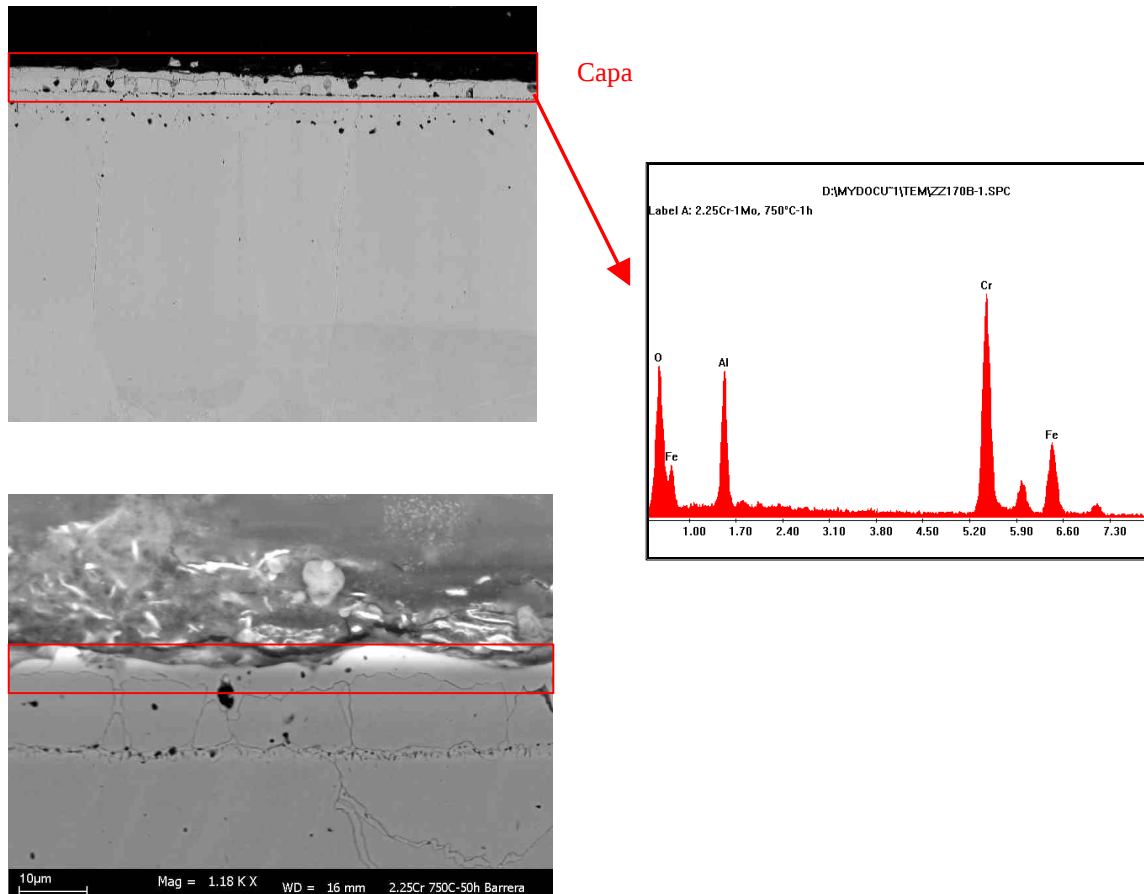
Tiempo de Exposición (h)	Tipo de capa	% Atómico O	% Atómico Cr	% Atómico Fe
1	Nódulos	-----	-----	----
10	Capa	65.83	7.77	26.4
50	Interna	64.95	7.84	27.2
	Externa	63.30	0.42	36.28
100	Interna	7.24	19.76	10
	Externa	70.46	-----	29.54
300	Interna	54.62	6.16	39.21
	Externa	46.39	4.98	48.64

- **Acero 2 ¼ Cr – 1Mo.**

En las probetas con barrera térmica se observó para las primeras horas de exposición, 1, 10 y 50 horas, una capa compacta y homogénea sin evidencias de daño o deterioro de la barra. La capa corresponde a un óxido de aluminio y de cromo principalmente de acuerdo con los espectro tomados sobre esta. Ver Figura 58.

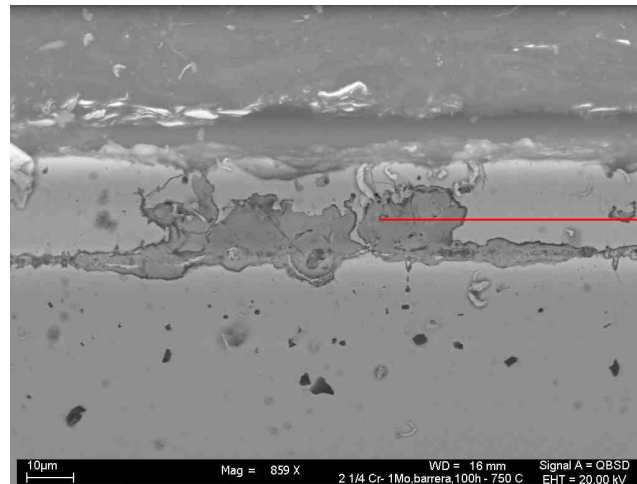
Para mayores tiempos de exposición 100 y 300 horas se observó oxidación localizada sobre la barrera. Los óxidos se formaron en zonas de imperfecciones de la barrera como poros y microgrietas. No se observó que la oxidación se propagará hacia el interior del metal base. La Figura 59 muestra las zonas de la barrera que presentaron oxidación.

Figura 58. Sección transversal y su correspondiente espectro de la capa formada sobre el acero 2 ¼Cr - 1Mo con barrera térmica después de 1 y 50 horas de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 750 °C.



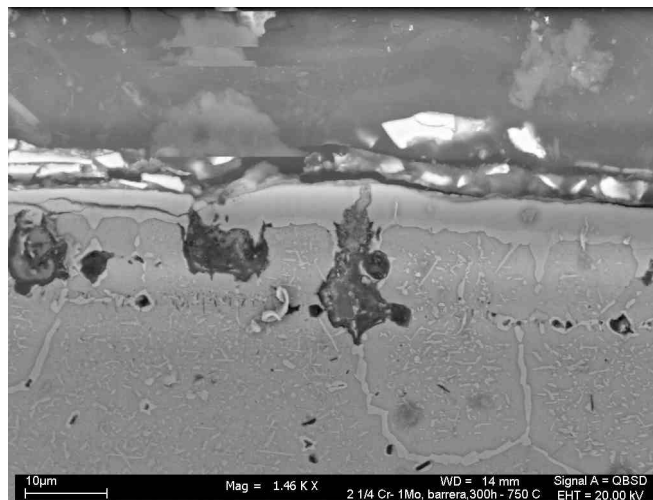
El acero 2 ¼ Cr – 1Mo sin barrera térmica presentó para las primeras horas de exposición, 1 y 10, una capa de óxido de carácter no protectora ya que no se encuentra adherida al metal base y muestra grietas que facilitan la oxidación del meta, además se observó núcleos de oxidación interna. De acuerdo con los espectros tomados sobre la capa formada para 1 y 10 horas de exposición indican que esta capa corresponde principalmente a óxidos de hierro y en menor proporción a óxidos de cromo y molibdeno, de acuerdo con la altura de los picos obtenidos. Ver Figura 60.

Figura 59. Sección transversal del acero 2 ¼Cr - 1Mo con barrera térmica después de 100 y 300 horas de exposición en una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 750 °C.



Óxidos formados en la barrera.

100 horas de exposición



300 horas de exposición

Para mayores tiempos de exposición, 50, 100 y 300 horas, morfológicamente se observan dos capas de óxidos, donde la capa interna esta bien adherida al metal y presenta una apariencia porosa. La capa externa se caracteriza por presentar sobre todo el espesor defectos tipo grietas como se muestra en la Figura 61. Según los espectros obtenidos en la capa interna y externa, se observó que la cantidad de óxidos de cromo es mayor en la capa interna que en la capa externa y los óxidos de hierro es mayor en la capa externa que en la interna.

Figura 60. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica después de 1 hora de exposición en atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 750 °C

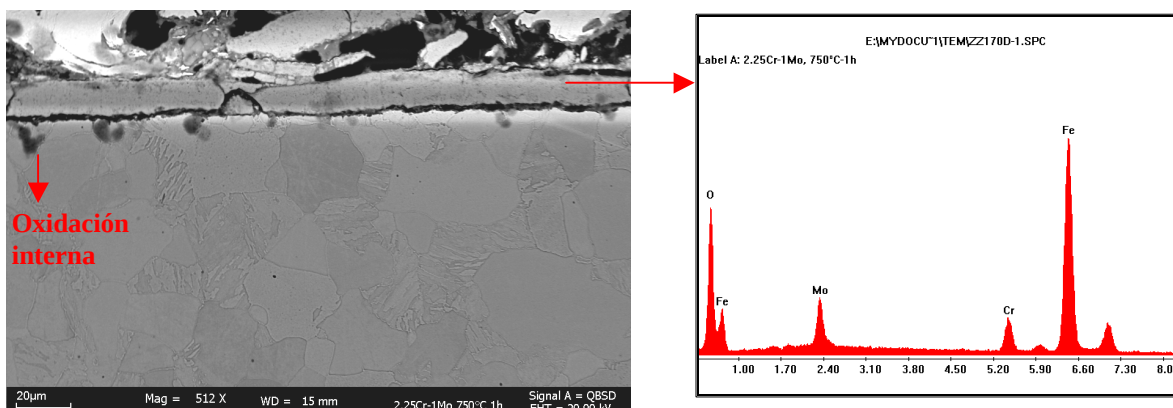
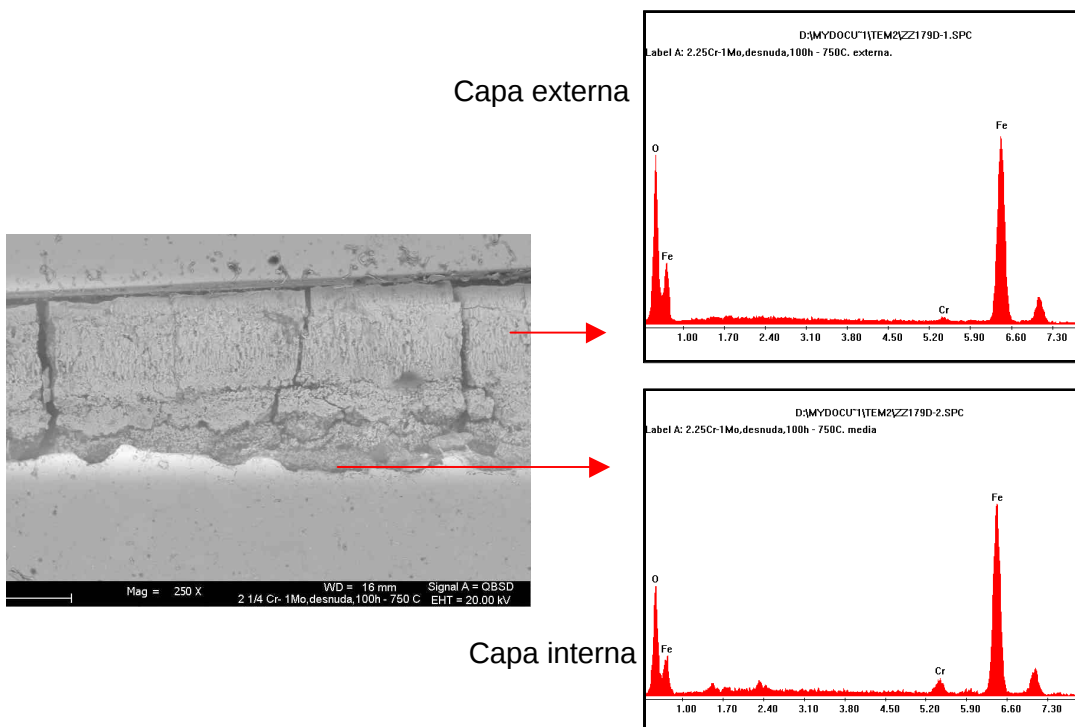


Figura 61. Sección transversal y su correspondiente espectro en la capa de óxido presente en el acero 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica después de 100 horas de exposición en una atmósfera oxidante (CO₂, CO, O₂, N₂). a 750 °C



La composición de las capas de óxidos obtenidas en las probetas de $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$ modificado sin barrera térmica para los diferentes tiempos de exposición se muestra en la Tabla 12.

Tabla 12. Resultados obtenidos de composición de las diferentes capas de óxidos del acero $2\frac{1}{4}\text{Cr} - 1\text{Mo}$ sin barrera térmica expuesto a una atmósfera oxidante (CO_2 , CO , O_2 , N_2) a 750°C .

Tiempo de Exposición (h)	Tipo de capa	% Atómico O	% Atómico Cr	% Atómico Fe
1	Capa	65.83	8.5	25.67
10	Capa	66.70	7.2	26.10
50	Interna	66.75	5.25	28.0
	Externa	63.68	2.34	33.98
100	Interna	57.56	1.95	40.49
	Externa	66.71	0.43	32.86
300	Interna	66.54	1.37	30.04
	Externa	64.72	-----	35.28

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los dos aceros utilizados en esta investigación presentan una composición química adecuada según el rango estipulado por la norma ASTM A 335 para los aceros grados P91 y P 22 y una microestructura de granos de ferrita y perlita para el acero 2 ¼Cr y 1Mo y bainítica con presencia de carburos para el acero 9Cr-1Mo modificado, característica para estos dos aceros en estado recocido.

Fue posible modificar la composición química de la superficie de los aceros ferríticos 2 ¼Cr – 1Mo y 9Cr-1Mo modificado mediante la técnica de cementación empacada obteniendo concentraciones de 9%Cr y 6.2% de Al en la superficie del acero 2 ¼Cr-1Mo y de 18%Cr y 7.8% de Al en la superficie del acero 9Cr-1Mo modificado. Este cambio de composición química se llevó a cabo mediante un proceso de difusión en estado sólido desde la interfaz mezcla-probeta hacia el interior del material debido al gradiente de concentración de cromo y de aluminio presente en la mezcla – probeta, obteniéndose barreras térmicas de difusión con espesores variables comprendidos entre 250 – 400 µm con una estructura de granos columnares en la barrera térmica libre de defectos o imperfecciones a nivel macro y microestructural que facilitan la interacción del medio agresivo, oxígeno, con los elementos reactivos de las aleaciones.

La concentración de Cromo y Aluminio en la superficie del acero 9Cr – 1Mo modificado está en el rango estipulado para la formación de una capa de óxido estable de Cromo y Aluminio, mientras la concentración de Cromo obtenida en el borde de la barrera del acero ferrítico 2 ¼Cr – 1Mo, es inferior al valor mínimo establecido para la formación de un óxido estable. [8 y 9]

La mezcla utilizada para obtener la barrera térmica de difusión, 1.25% de polvos de Aluminio del 90% de pureza, 21.50% de polvos de Cromo del 99% de pureza como los elementos a depositar, 1.25% de sales de NaCl y 1.0% de AlCl₃ como activadores del proceso y 75% de Al₂O₃ como material inerte de relleno y los dos pasos térmicos, con un primer tratamiento a 900 °C y un segundo tratamiento a 1100 °C, empleados en el

proceso de cementación, permitieron la deposición de Cromo y Aluminio en los aceros 2 ¼ Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo, debido a que las presiones parciales de AlCl, AlCl₂ y AlCl₃ al comienzo del proceso de difusión son altas facilitando la difusión del Aluminio dentro del acero y posteriormente, con el aumento de temperatura (1100 °C), la deposición de Cromo vía Cloruros de Cromo debido a una mayor presión parcial de estos a mayor temperatura y una menor concentración de Aluminio en la mezcla, que induce en la mezcla presiones parciales de cloruros de aluminio bajas.

Después del proceso de cementación empacada los dos aceros ferríticos presentaron cambios microestructurales y por ende en su dureza. Es así como el acero 2 ¼ Cr – 1Mo presentó un ligero aumento en el tamaño de grano debido a la alta temperatura del proceso de cementación (1100 °C) y el tiempo de sostenimiento de 24 horas. El acero 9Cr–1mo modificado mostró una microestructura de martensita con una dureza promedio de 400 HB, la cual es inducida durante el enfriamiento en los ensayos de cementación empacada debido a la alta templeabilidad de este acero por su contenido de Cromo.

Las Figuras 62 y 63 presentan de manera gráfica los resultados obtenidos de ganancia de peso Vs temperaturas de exposición de los ensayos de oxidación estática para los aceros 9Cr-1Mo modificado y 2 ¼ Cr-1Mo con y sin barrera respectivamente, en un rango de temperatura de 550 a 750°C. De estas figuras se deduce que la barrera térmica obtenida por difusión disminuye la velocidad de oxidación en un 80 a 90%, lo cual se debe a que las especies gaseosas del ambiente oxidante, oxígeno, reaccionan con los elementos reactivos de la barrera térmica (Al y Cr) formando un óxido de aluminio (Al₂O₃) y un óxido de cromo (Cr₂O₃), lo cual se corroboró con los espectros obtenidos en la superficie de la barrera, de alta estabilidad termodinámica a alta temperatura debido a que presentan valores de energía libre estándar de formación ΔG° más negativos que los óxidos de hierro que se forman en estos aceros sin barrera térmica[29].

Por otro lado, el material sin barrera térmica presenta un fenómeno de oxidación a alta temperatura, el cual se debe de manera general a que las especies gaseosas del ambiente oxidante, inicialmente se absorben sobre el metal y reaccionan con los elementos reactivos (Cromo y Hierro) para dar inicio a la oxidación con la formación de núcleos y posterior crecimiento en forma lateral hasta llegar a la formación de una capa

protectora, con el tiempo esta capa sigue creciendo hasta llegar a presentar defectos tipo poros, grietas y desprendimiento de la misma, lo cual facilita la interacción de las especies gaseosas con el metal para continuar con el fenómeno de oxidación. Ver Figuras 36, 38, 40 y 42.

Figura 62. Diagrama de barras para la ganancia de peso del acero ferrítico 9Cr – Mo modificado con y sin barrera térmica expuesto a 550, 650 y 750°C en una atmósfera oxidante (CO-CO₂-O₂-N₂)

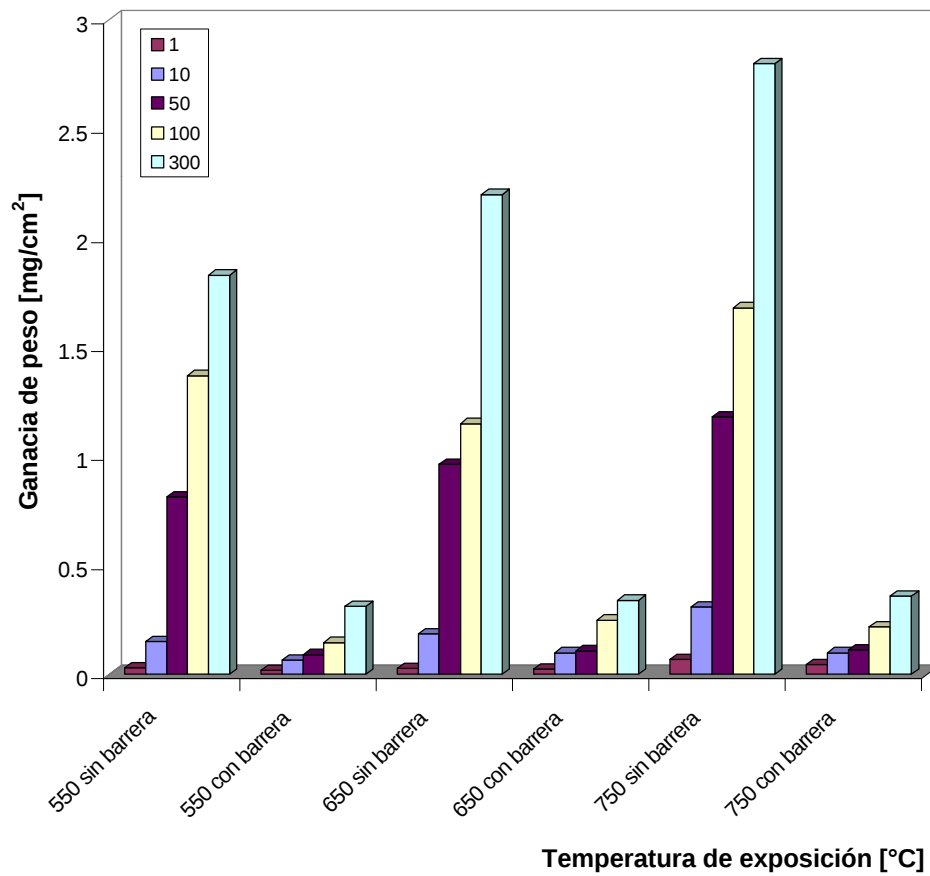
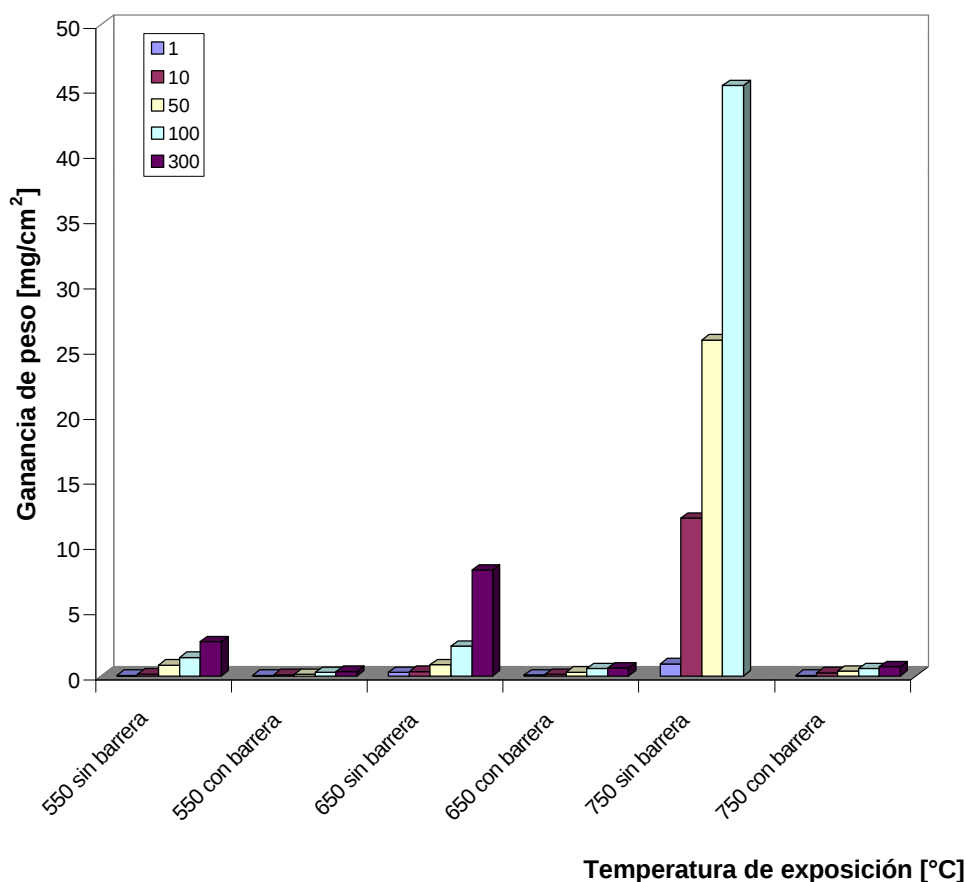


Figura 63. Diagrama de barras para la ganancia de peso del acero ferrítico 2 ¼Cr-1Mo con y sin barrera térmica expuesto a 550, 650 y 750°C en una atmósfera oxidante (CO-CO₂-O₂-N₂)



Las barreras térmicas presentaron leve degradación por reacción con la mezcla oxidante en zonas donde ésta exhibe imperfecciones o discontinuidades, formando en algunos casos oxidación interna en la barrera, ver Figuras 31, 33, 35, 46, 47 y 59. En ninguno de los casos, ni para la temperatura mayor (750°C) y el tiempo de exposición de 300 horas, se observó que la oxidación llegara hasta el metal base, facilitando de esta manera la oxidación del mismo.

Los aceros 9Cr-1Mo modificado y 2 ¼Cr-1Mo sin barrera térmica presentaron para los ensayos de oxidación estática a temperaturas de 550 y 750°C, después de un determinado tiempo de exposición formación de dos capas de óxidos, una capa interna y

otra externa, destacándose que la capa interna presenta una mayor concentración de cromo comparada con la capa externa, la cual presenta una mayor concentración de hierro, lo anterior es evidencia, probablemente, que durante el fenómeno de oxidación a alta temperatura primero se da la formación inicial de las capas de óxidos y posteriormente, pérdida parcial de la capa de óxido por evaporación o desligamiento. El acero 9Cr-1Mo sin barrera térmica para la temperatura de exposición de 650 °C presenta dos capas de óxidos, donde la capa externa corresponde a un óxido de hierro y la capa interna corresponde a óxidos de cromo y de hierro, esto evidencia el fenómeno de evaporación total de los óxidos de cromo, que junto con los defectos observados en las capas de óxidos a 650°C, que facilitan la oxidación del material, son factores que contribuyen a explicar el comportamiento paraboloidal de ganancia de peso de este acero, diferente al tipo parabólico mostrando por el acero para las temperaturas de exposición de 550 y 750 °C.

Los dos aceros en estudio en las condiciones de con barrera y sin barrera térmica, para los ensayos de oxidación estática a temperaturas entre 550 – 750 °C y a presión atmosférica, presentaron un comportamiento cinético tipo parabólico [11, 17, 29] el cual corresponde a la forma: $X^2 = K_p \cdot t$, donde K_p es la constante de velocidad parabólico, que fue explicado por Wagner.[38]

Uno de los parámetros que permite determinar la cinética de crecimiento de las capas de óxidos es la constante de crecimiento parabólico K_p . El mecanismo de crecimiento tipo parabólico fue explicado por Wagner y relaciona varias variables del proceso de oxidación a alta temperatura.

$$K_p = \left[\frac{\Delta m}{A} \right]^2 / 2 \cdot t \quad (\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1})$$

Se determinó para las dos condiciones de estudio, con y sin barrera térmica, el valor de K_p para cada temperatura de trabajo. Para este cálculo se utilizó los resultados de la

gravimetría discontinua y el software POLYMATH versión 4.02 de Mordechai Shacham y Michael B. Cutlip. Las Tablas 13 y 14 reportan los valores de Kp para cada temperatura.

Tabla 13. Valores de la constante de crecimiento del comportamiento cinético del acero 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica para las tres temperaturas de exposición.

Temperatura (°C)	Kp sin barrera (mg ² /cm ⁴ h)	Kp con barrera (mg ² /cm ⁴ h)
550	0.01255	0.000280
650	0.01571	0.000385
750	0.02686	0.000474

Tabla 14. Valores de la constante de crecimiento del comportamiento cinético del acero 2 ¼Cr – 1Mo con y sin barrera térmica para las tres temperaturas de exposición.

Temperatura (°C)	Kp sin barrera (mg ² /cm ⁴ h)	Kp con barrera (mg ² /cm ⁴ h)
550	0.02091	0.00037
650	0.0300	0.00171
750	15.3339	0.00215

A partir de los valores reportados en las Tablas 13 y 14 se resalta lo siguiente:

- A mayores temperaturas de exposición aumenta el valor de la constante de crecimiento Kp, tanto en las probetas con y sin barrera térmica, que indica que en el rango de temperatura entre 550 – 750 °C, la velocidad de oxidación de los aceros ferríticos 2 ¼ Cr – 1Mo y 9Cr –1Mo con y sin barrera térmica es directamente proporcional a la temperatura.
- Los aceros ferríticos 2 ¼Cr – 1Mo y 9Cr – 1Mo con barrera térmica presentan una cinética de oxidación menor en varios ordenes de magnitud comparada con estos

mismos aceros sin barrera térmica, debido a la formación de óxidos estables de Cr_2O_3 y Al_2O_3 a alta temperatura.

- El acero 2 ¼ Cr – 1Mo con barrera térmica presenta una velocidad de oxidación menor que el acero 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica, lo cual se debe probablemente al efecto del Aluminio sobre la resistencia a la oxidación, ya que el acero 2 ¼ Cr – 1Mo con barrera térmica, exhibe en el borde de la barrera una concentración de Cromo similar a la presentada por el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica.
- El acero 2 ¼ Cr – 1Mo sin barrera térmica presenta para la temperatura de 750°C un valor de Kp muy superior al observado para las temperaturas de 550 y 650 respectivamente, debido a que fue ensayado por encima de la temperatura límite de diseño de 650°C. Mientras tanto este mismo acero con la barrera térmica para la temperatura de 750°C presenta un valor de Kp inferior, lo que implica que el material podría ser utilizado por encima de la temperatura límite de diseño en condiciones de oxidación, siempre y cuando las condiciones de esfuerzo no sean severas para inducir daños prematuros en el material como termofluencia.

El acero 2 ¼ Cr – 1Mo con barrera térmica en un rango de temperatura entre 550 a 750 °C presenta un mejor comportamiento a la oxidación que el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica, por lo tanto se podría utilizar estos aceros de baja aleación con barrera térmica para equipos industriales tipo calderas, hornos con atmósferas con una alta actividad de oxígeno (oxidantes) como una alternativa más económica para mitigar los daños de oxidación a alta temperatura que la utilización de aceros de mayor aleación como el tipo ASTM A 335 P91. Esta alternativa es posible siempre y cuando en las zonas donde se utilice el acero de baja aleación no estén sometidas a condiciones de alto esfuerzo.

Con el objeto de analizar la influencia de la temperatura en la velocidad de oxidación se calculó la energía de activación a partir de la pendiente de la gráfica $\ln K$ Vs $1/T$, las cuales se muestran en las Figuras 64 y 65. La energía de activación se reporta en la Tabla 15.

Figura 64. Gráfica de Ln K Vs 1/T para el acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica en un rango de temperatura entre 550 y 750 °C.

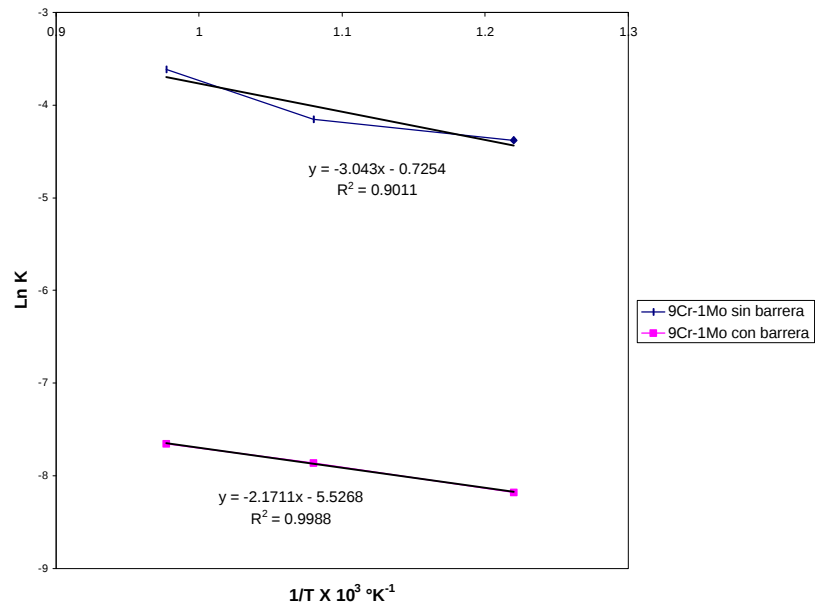


Figura 65. Gráfica de Ln K Vs 1/T para el acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica en un rango de temperatura entre 550 y 750 °C.

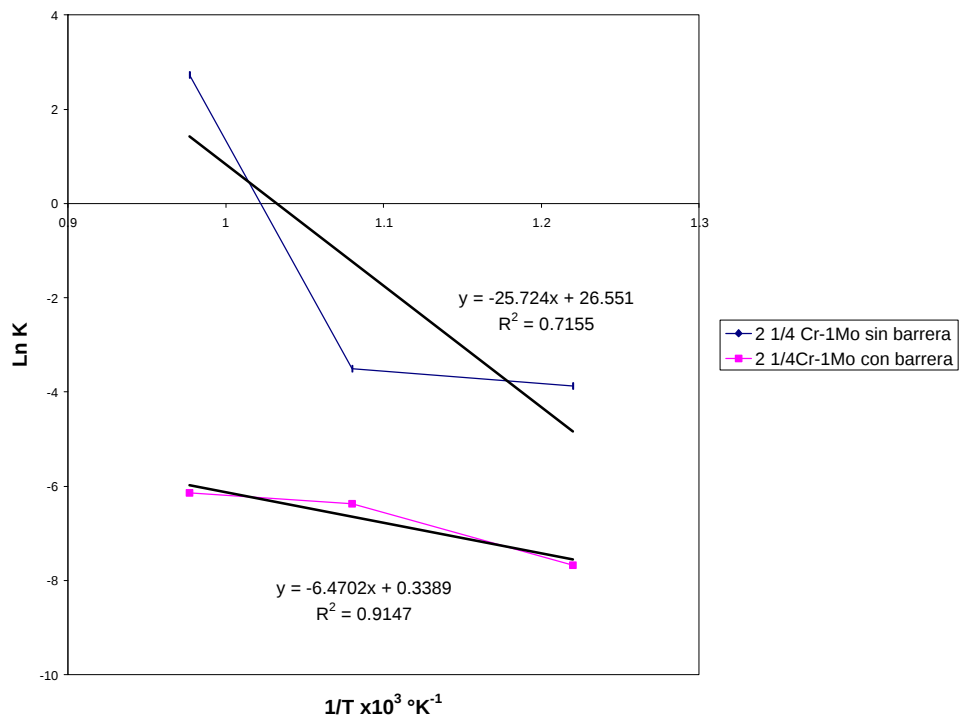


Tabla 15. Energías de activación de los aceros 9Cr-1Mo modificado y 2 ¼Cr-1Mo con y sin barrera térmica oxidados en un ambiente multicomponente en un rango de temperatura de 550 a 750°C.

Parámetro	9Cr – 1Mo modificado		2 ¼Cr – 1Mo	
	Sin barrera	Con barrera	Sin barrera	Con barrera
Energía de activación [Kcal/ mol °K]	6.046	4.314	51.11	12.85

De las Figuras 64 y 65 y la tabla anterior se deduce que la velocidad de oxidación del acero 9Cr – 1Mo modificado sin barrera térmica es más sensible a cambios de temperatura que este mismo acero con barrera térmica ya que presenta una mayor pendiente y por ende una mayor energía de activación comparada con los valores obtenidos para este mismo acero con barrera térmica. Este mismo efecto se observa en la velocidad de oxidación del acero 2 ¼ Cr-1Mo sin barrera, pero de manera más significativa.

6. CONCLUSIONES

Deposición de Cromo y Aluminio para formar una barrera térmica en aceros ferríticos 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo modificado fue posible por medio de la técnica de cementación empacada, utilizando dos pasos térmicos, polvos de alta pureza de Cromo y Aluminio de granulometría fina, Cloruro de Sodio y Cloruros de Aluminio como activadores del proceso y óxido de aluminio como material inerte.

La resistencia a la oxidación de las muestras de aceros ferríticos 2 ¼ Cr – 1Mo y 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica se debió principalmente a la formación de óxidos de Aluminio y Cromo sobre la superficie de la barrera, que no permiten la interacción del ambiente oxidante, con el metal base debido a su estabilidad termodinámica a alta temperatura.

Concentraciones en la superficie de la barrera del orden de 18Cr – 7Al en porcentaje en peso para el acero 9Cr-1Mo modificado y de 9Cr – 6Al para el acero 2 ¼ Cr-1Mo indujeron óxidos de aluminio y cromo de carácter protector, que lograron disminuir la velocidad de oxidación aproximadamente en un 80 a 90% en una atmósfera oxidante multicomponente (CO-CO₂-O₂-N₂) y un rango de temperatura de 550 a 750°C.

Las barreras térmicas por difusión presentes sobre los aceros 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo modificado después de ser expuestas por 300 horas a condiciones de oxidación estática en una mezcla gaseosa oxidante multicomponente, a temperaturas de 550, 650 y 750°C, mostraron un leve deterioro en la superficie, en zonas con pequeños defectos, por reacción con el medio. No se observó agrietamiento, pérdida parcial de la barrera ni desprendimiento de la misma en la interfaz barrera - metal.

El comportamiento cinético del proceso de oxidación isotérmica de los aceros 2 ¼ Cr-1Mo y 9Cr-1Mo modificado con barrera térmica en un rango de temperatura, entre 550 – 750°C, en una atmósfera gaseosa multicomponente (CO-CO₂-O₂-N₂) es de tipo parabólico.

La velocidad de oxidación de los aceros ferríticos 2 ¼ Cr-1Mo modificado y 9Cr-1Mo modificado en un rango de temperatura de 550 a 750°C es más sensible a cambios de temperatura en comparación con la velocidad de estos mismos aceros con barrera térmica, por lo tanto estos últimos aceros presentan una menor velocidad de oxidación.

El acero ferrítico 2 ¼ Cr-1Mo con barrera térmica presentó, en un rango de temperatura de 550 a 750°C, una mejor resistencia a la oxidación que el acero 9Cr-1Mo modificado sin barrera térmica, lo cual se podría ver reflejado en soluciones más viables económicamente para inhibir los fenómenos de corrosión a alta temperatura.

6.1 TRABAJOS COMPLEMENTARIOS.

Evaluar el comportamiento de las barreras térmicas obtenidas por difusión bajo condiciones de oxidación cíclica, con tiempos de exposición mayores, para simular las condiciones de apagado y prendido de los equipos industriales.

Evaluar el coeficiente de transferencia de calor, la resistencia a la erosión y mecánica de las barras térmicas obtenidas por difusión, porque que estos parámetros tienen gran influencia en la resistencia a la oxidación de las barreras cuando son utilizadas en equipos estáticos y dinámicos tipo alabes de turbinas y tuberías de calderas.

Ubicar probetas con barreras térmicas en equipos industriales tales como hornos, caldeares y unidades de ruptura catalítica, con el objeto de evaluar la estabilidad de la barrera durante largos periodos de operación.

BIBLIOGRAFIA

1. Afanador, W; Serna, A y Zabala L. " Recubrimientos para Corrosión a alta temperatura. Marzo de 2000. 90 pag.
2. American Society For Metals; Metals Handbook: Properties and Selection: Iron and Steels 9th ed. Ohio: ASM, Vol 1, 1985. p. 639 – 660.
3. _____. Metals Handbook: Fatigue and Fracture. Ohio: ASM, Vol 19, 1996 p 704 – 709
4. _____. Metals Handbook: Properties and Selection: Iron Steels and High Performance Alloys. 10th ed Ohio: ASM, Vol 1, 1990. P 617 – 651.
5. _____. Metals Handbook: Surface Cleaning, Finishing and Coating. 9th ed. Metals Park, Ohio: ASM, 1982. P 330 – 424.
6. _____. Metals Handbook: Corrosion. 9th ed Metals Park, Ohio: ASM, Vol 13, 1982, p. 456 – 467.
7. Arbelaez, G. " Elaboración de un plan estratégico para el área de investigación en corrosión en Ecopetrol - ICP, 1993 - 1997. Tesis Maestría Universidad Santo Tomas, Bucaramanga, 151pag.
8. Bayer George T. " Vapor Aluminum Diffused Steels for High – temperature Corrosion Resistance" Material Performace, Agosto 1995, pag 34 - 38.
9. Bayer G and Wynns, K. Counter Corrosion. International Journal of hydrocarbon Engineering, vol 4, No 1, December /January 1998/99, pag 82-85.

10. Bianco Robert and Rapp A. R. Pack Cementation Aluminide Coatings on Superalloys: Codeposition of Cr and Reactive Elements. En J. Electrochem soc Vol 140, No 4. April 1993. p 1181 – 1190.
11. Birks N. y Meier G. H. " Introduction to high temperature oxidation of metals". London, primera edición, 1983, 198 p.
12. Brady M. P; Gleeson B and Wright I. G. " Alloy Desing Strategies for Promoting Protective Oxide – Scale Formation" JOM Enero de 2000 pag 16 – 21.
13. Choquet J; Harper A and Rapp A. " Chromizing - Aluminizing and Chromizing - Siliconizing Coating of a ferritic steel, Departament of materials Science and Engineering. The Ohio State University Columbus, OH 43210.
14. Diaz L and Maldonado L. "Surface Modification of 2.25Cr1Mo by Diffusion of Al and Si Using a One Step Pack Cementation Process To Improve The Oxidation Resistance". Corrosion 96, paper 166.
15. Easterly F; Vestak A and Baranovski S. "New Coatings for Protection against Corrosion in Fossil Fuel Combustion Environments" Corrosion 97, paper No 141.
16. Fitzer F and Schichting J. " Coatings Containig Chromium Aluminum and Silicon for High Temperature Alloys".
17. González, J. A. y Rahmel. "Corrosión metálica a temperaturas elevadas: Aspectos teóricos de la Oxidación y Sulfuración. Revista Metalúrgica CENIM. Volumen 7, 4, 1971, pag 307 - 317.
18. Gupta S. K. And Adolph S. R. " Experimental and Theoretical concentration profiles at the surface of chromized iron." Metallurgical Transactions A. Volume 13A. March 1982.

19. Harper Mark A. And Rapp Robert, " Codeposited Chromium and Silicon Diffusion Coatings for Fe-Base Alloys via Pack Cementation.
20. [http: //www.cetenasa.es/index1.html](http://www.cetenasa.es/index1.html). Mayo de 2000.
21. <http://www.ain.es/superfi.htm>. Mayo de 2000.
22. Jeffcoat , P; Thorley W. " The influence of carburization on the structure and mechanical properties of a 9Cr - 1Mo ferritic steel. Liquid Metal Engineering and Technology, BNES, London, 1984, pag 489 - 496.
23. Jones and Denny. "Principles and Prevention Corrosion", USA. 2 ed 1996.
24. Jones, W. B et al. "Microstructural Evolution of Modified 9Cr-1Mo steel. In: Metallurgical Transactions A, Vol 22^a , (May – 1991) p. 1049 – 1050.
25. Kawahara Yuuzou. " Development and application of high-temperature corrosion resistant materials and coatings for advanced waste to energy plants". Materials at high temperatures Vol. 14 No 3, 1997, pag 261-268.
26. Klueh, R and Swindeman, R. "Mechanical properties of a Modified 2 ¼ Cr – 1Mo steel for Pressure Vessel Applications: ORNL – 5995 Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, December 1993. P. 35.
27. Kung S; Cheng and Rapp R A "Analyses of the gaseous species in halide activated cementation coating packs. Oxidation of Metals. Vol 32, No ½ 1989 p. 89 – 109.
28. Kung, Steven and Rapp Robert A. " Recent Development on Corrosion – Resistant Diffusion Coatings" Corrosion 99, paper No 267.

29. Lai George Y. "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys: ASM International, 1990 p. 1 – 4, 16 – 18.
30. Nicholls J. R. " Designing Oxidation – Resistant Coatings" JOM Enero de 2000 pag 28 – 35.
31. Orr J and Burton D. Development current and future use of Steel 91. In Ironmaking and Steelmaking, Vol 20, No 5 (1993) p. 333 – 337.
32. Otero E y F. Rauchle. "Fenómenos de Oxidación directa, principios termodinámicos. II Curso Internacional sobre Corrosión. Bucaramanga, Septiembre 1909, 52p.
33. Rapp Robert A and Wang G. Patent No 5,492,727, " Method of Depositing Chromium and Silicon on a Metal to Form a Diffusion Coating", Feb 20 de 1996.
34. Serna A y Afanador A. " Laboratorio de Corrosión a Alta Temperatura" Piedecuesta. Ecopetrol ICP, Dici 2000, 170 p.
35. Singheiser, L y colaboradores. " thermal barrier coatings - properties and failure mechanisms" NACE international CORROSION 2000, Paper 231.
36. Smith, G. V. "Supplemental Report on The Elevated Temperature Properties of Chromium – Molybdenum steels, DS 652. Ph: Ludelphid: ASTM, 1971.
37. Valencia, Asdrúbal. " La ingeniería de superficies. Medellin: Informetal, Año XVI, No 42, 43, y 44 Pag 8 -15, 6 -16, 16 -26.
38. Yurek, G. "Mecanismos de difusión controlantes de la oxidación de metales a alta temperatura. Department of materials science and engineering, MIT, Cambridge – MAS, USA, Traducción: A. Serna, 1997, 46p.