

**OXIDACIÓN, CARBURACIÓN Y SULFIDACIÓN DE ALEACIONES
FERRÍTICAS Fe-9Cr-1Mo MODIFICADAS EN AMBIENTES CON
HIDROCARBUROS A TEMPERATURAS ENTRE 550 Y 750°C**

JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

BUCARAMANGA, OCTUBRE DE 2003

**OXIDACIÓN, CARBURACIÓN Y SULFIDACIÓN DE ALEACIONES
FERRÍTICAS Fe-9Cr-1Mo MODIFICADAS EN AMBIENTES CON
HIDROCARBUROS A TEMPERATURAS ENTRE 550 Y 750°C**

JOSÉ ANÍBAL SERNA GIL

TESIS DE DOCTORADO

**DIRECTOR
DIONISIO LAVERDE CATAÑO
Ingeniero Metalúrgico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
*BUCARAMANGA, OCTUBRE DE 2003***

PRESENTACIÓN Y AGRADECIMIENTOS

El desarrollo experimental de este trabajo ha sido realizado en los laboratorios del Fontana Corrosion Center de la Ohio State University, en los laboratorios de Tecnología de Materiales de ECOPETROL-ICP y en los laboratorios del Grupo de Investigación en Corrosión de la UIS entre los años 2000 y 2002. La financiación del Doctorado en Ingeniería Química y de esta tesis ha sido facilitada generosamente por ECOPETROL-ICP.

Mis tutores fueron el Profesor Emérito Dr. Robert A. Rapp de la escuela Materials Science and Engineering de la Ohio State University, considerado como uno de los grandes impulsores de la investigación en Corrosión a Alta Temperatura, quien junto con Carl Wagner, Per Kofstad, H. J. Grabke, H. Stott, J. Elliot y otros grandes científicos han sentado las bases teóricas y experimentales de esta disciplina, y el Profesor Custodio Vásquez de la escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales de la Universidad Industrial de Santander, pionero de esta área de investigación en Colombia.

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Trikur A. Ramanarayanan del Clinton Research Facility Center, EXXON, al Dr. Darío Castaño de Los Álamos Laboratory, al Dr. Carlos Arroyave de la U. de A. y al Dr. Clemente Retamoso de la UIS por la valiosa asistencia técnica en el diseño de experimentos, en la discusión de los modelos y en la solución de los problemas planteados, al Dr. Dionisio Laverde por la acertada dirección de esta tesis.

Finalmente, deseo expresar mi gratitud a los compañeros, colegas y amigos del Instituto Colombiano del Petróleo y del Grupo de Investigación de Corrosión: Darío Yesid Peña, Yesid Carvajal, Lamia Zuñiga, Wilson Afanador, Martín Lizcano, Carmen Alicia Dorado, Carlos Jairziniho Gómez, Carlos Mauricio Moreno, por su valioso aporte y colaboración.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	1
1. ACERO FERRÍTICO 9Cr-1Mo MODIFICADO	5
1.1 DESARROLLO HISTÓRICO DEL ACERO Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO	5
1.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO	6
1.2.1 Composición química	7
1.2.2 Influencia de algunos elementos de aleación	7
1.2.3 Propiedades mecánicas	10
1.2.4 Diagramas de transformación isotérmica	21
1.2.5 Diagramas de fase	22
1.2.6 Tratamientos térmicos	24
1.2.7 Estructura metalográfica	24
1.2.8 Soldabilidad	26
1.2.8.1 Electrodo recomendados	29
1.3 APLICACIONES INDUSTRIALES	31
1.3.1 Experiencia en Servicio a nivel mundial	33
2. DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO	35
2.1 ECUACIONES FUNDAMENTALES DE DIFUSIÓN	36
2.2 SOLUCIONES DE LAS ECUACIONES DE DIFUSIÓN	37
2.2.1 Método de Superposición y Reflexión	38
2.2.2 Método de Separación de Variables	39
2.2.3 Método utilizando Transformadas de Laplace	40
2.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN	42

2.4	VARIACIÓN DE D_{ij} CON LA TEMPERATURA	45
2.5	MECANISMOS DE DIFUSIÓN	46
3.	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LOS FENÓMENOS DE OXIDACIÓN, CARBURACIÓN Y SULFIDACIÓN.	50
3.1	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA OXIDACIÓN	50
3.2	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CARBURACIÓN	54
3.3	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA SULFIDACIÓN	59
3.4	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA OXIDACIÓN Y CARBURACIÓN SIMULTÁNEA	63
4.	CINÉTICA DE OXIDACIÓN – CARBURACIÓN – SULFIDACIÓN DE LAS ALEACIONES FERRÍTICAS	68
4.1	OXIDACIÓN	68
4.1.1	Teoría de Wagner	73
4.1.2	Mecanismos de difusión del oxígeno en el acero	76
4.1.3	Tipos de fallas en las capas de óxido	79
4.1.4	Propiedades de las capas de óxido	81
4.2	CARBURACIÓN	82
4.2.1	Efectos de la carburación	83
4.2.2	Modelos de la carburación	84
4.3	SULFIDACIÓN	88
4.3.1	Efectos de la sulfidación	89
4.3.2	Mecanismos de la sulfidación	90
4.3.3	Cinética de la sulfidación	94
5.	METODOLOGÍA	99
6.	RESULTADOS	103
6.1	OXIDACIÓN ISOTÉRMICA	103
6.1.1	Diseño de experimentos	103

6.1.2	Materiales y probetas	105
6.1.3	Equipo y ubicación de probetas	106
6.1.4	Procedimiento experimental general	108
6.1.5	Resultados de la oxidación isotérmica	109
6.1.6	Observaciones visuales, en microscopio óptico y electrónico	111
6.1.7	Morfología y composición de las capas de óxido	115
6.2	MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA OXIDACIÓN EN ESTADO ESTABLE	117
6.2.1	Modelamiento de la oxidación multicapas	118
6.2.2	Suposiciones para el desarrollo del modelo teórico multicapas	120
6.2.3	Cálculo de la constante de velocidad de oxidación parabólica de Wagner K_p , para cada óxido formado	126
6.2.4	SYMOX 1.0: Programa para el cálculo de la constante de velocidad de oxidación parabólica K_p , etapa de oxidación en estado estable	131
6.3	BARRERAS TÉRMICAS DE DIFUSIÓN	133
6.3.1	Plan de trabajo de la cementación	134
6.3.2	Resultados de la cementación	137
6.3.3	Oxidación isotérmica comparativa	138
6.4	CARBURACIÓN	141
6.4.1	Diseño de la experimentación	142
6.4.2	Resultados de la carburación	145
6.5	MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA CARBURACIÓN	146
6.5.1	Reacciones de carburación	147
6.5.2	Modelos numéricos de carburación	149
6.5.3	Planteamiento del modelo matemático de carburación	150
6.6	OXIDACIÓN – CARBURACIÓN	153
6.6.1	Metodología experimental	154
6.6.2	Verificación de predicciones termodinámicas	154
6.6.3	Cálculo de la composición de gases en equilibrio	157
6.6.4	Diseño experimental	164

6.6.5	Comportamiento cinético del acero Fe-9Cr-1Mo modificado ante la oxidación – carburación simultánea	165
6.6.6	Caracterización de las películas formadas en la oxidación-carburación	167
6.7	OXIDACIÓN – CARBURACIÓN – SULFIDACIÓN	185
6.7.1	Diseño experimental	187
6.7.2	Atmósfera oxidante – carburante – sulfidante	187
6.7.3	Comportamiento cinético del acero Fe-9Cr-1Mo modificado ante la oxidación – carburación – sulfidación simultánea	189
6.7.3.1	Resultados para 0.1% H ₂ S	190
6.7.3.2	Resultados para 1.0% H ₂ S	196
7.	ANÁLISIS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES	201
7.1	OXIDACIÓN ISOTÉRMICA	201
7.2	MODELO PARA SIMULACIÓN DE LA OXIDACIÓN ISOTÉRMICA	204
7.2.1	Análisis estadístico comparativo de los resultados experimentales y los valores calculados por el modelo matemático de oxidación multicapas.	208
7.3	BARRERAS TÉRMICAS DE DIFUSIÓN	211
7.4	CARBURACIÓN A 700 Y 750°C	214
7.5	MODELO PARA SIMULACIÓN DE LA CARBURACIÓN	215
7.5.1	Análisis de resultados del modelo y de la simulación de la carburación	215
7.6	OXIDACIÓN-CARBURACIÓN	222
7.6.1	Mecanismo de evolución del fenómeno de oxidación-carburación	223
7.7	OXIDACIÓN-CARBURACIÓN-SULFIDACIÓN	226
7.7.1	Mecanismo propuesto para la formación de capas en la oxidación-Carburación - sulfidación simultánea	230
8.	APLICACIONES TECNOLÓGICAS POTENCIALES	237
9.	TEORÍA PROPUESTA SOBRE LA OXIDACIÓN-CARBURACIÓN SULFIDACIÓN	240

10.	CONCLUSIONES	245
11.	TRABAJOS PRPUESTOS	249
12.	REFERENCIAS	250

RESUMEN

TITULO. OXIDACIÓN, CARBURACIÓN Y SULFIDACIÓN DE ALEACIONES FERRÍTICAS Fe-9Cr-1Mo MODIFICADAS EN AMBIENTES CON HIDROCARBUROS A TEMPERATURAS ENTRE 550 Y 750 °C*

AUTOR: SERNA GIL, José Aníbal**
LAVERDE CATANO, Dionisio***

PALABRAS CLAVES: Oxidación; Carburación; Sulfidación; Corrosión a alta temperatura; Cementación empacada; Barreras térmicas de difusión; Aleaciones ferríticas, Difusión en estado sólido; Aceros 9Cr-1Mo modificados.

Se ha estudiado la oxidación-carburación-sulfidación del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado, ASTM A-335 Gr. P91, en condiciones isotérmicas a temperaturas de 550, 650 y 750°C. Inicialmente se evaluó el comportamiento cinético de tipo parabólico en la oxidación, se elaboró un modelo matemático que simula el crecimiento de películas de óxido y se diseñó una barrera térmica de difusión, por cementación empacada, para inhibir su crecimiento. Se evaluó también la carburación del acero en una atmósfera H₂ – CH₄ y H₂ – C₂H₄ con una actividad de carbono de 0.8, igualmente se realizó un modelo matemático para simular la cinética de carburación. Luego se calculó una atmósfera de CO - CO₂ – H₂ – CH₄, donde la presión parcial de O₂ fuera del orden de 1x10⁻²⁶ atm. y existiera al mismo tiempo una actividad de carbono de 0.8 que termodinámicamente permitiera la oxidación –carburación simultánea. Finalmente se adicionó a la atmósfera de oxidación-carburación una concentración fija de 0.1% y 1.0%vol. de H₂S para evaluar el efecto perturbador y el mecanismo de la sulfidación.

Como resultado de la investigación, se definió un posible mecanismo de oxidación-carburación simultánea y el efecto perturbador de una concentración fija de H₂S sobre las capas de óxido y de carburos; se compararon los modelos matemáticos que describen el comportamiento cinético de capas oxidadas y capas carburadas con los resultados experimentales obtenidos en laboratorio. Finalmente se propuso una teoría sobre la corrosión a alta temperatura y se concluyó que dichos fenómenos son competitivos y excluyentes. En la oxidación y la carburación, la cinética es controlada por la difusión; en la sulfidación predomina la reacción en la superficie.

* Tesis de grado

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

*** Universidad Industrial de Santander. Director de tesis, Escuela de Ingeniería Química, Bucaramanga, Colombia.

ABSTRACT

TITLE. OXIDATION, CARBURIZATION AND SULFIDATION OF MODIFIED FERRITIC ALLOYS Fe-9Cr-1Mo IN HYDROCARBON ENVIRONMENTS AT TEMPERATURES BETWEEN 550 AND 750°C *

AUTHOR: SERNA GIL, José Aníbal**
LAVERDE CATAÑO, Dionisio***

KEY WORDS: Oxidation; Carburization; Sulfidation; High-Temperature Corrosion; Packed Cementation; Diffusion Thermal Barriers; Ferritic Alloys; Solid State diffusion; Modified 9Cr-1Mo Steels.

The oxidation, carburization and sulfidation of modified ferritic steels Fe-9Cr-1Mo, ASTM A-335 Gr. P91, has been studied in isothermal conditions at 550, 650 and 750°C. Initially was evaluated the parabolic kinetic performance in isothermal oxidation; a mathematical model was developed for simulating the growth rate of oxide layers. A thermal barrier within high concentration of Cr and Al on steel surface was deposited by the packed cementation method with the object of reduce the growing of oxide layers. As well, the carburization of this steel was evaluated in one atmosphere with $H_2 - CH_4$ and $H_2 - C_2H_4$ where the carbon activity was 0.8; equally, a mathematical model was developed to simulate the kinetic of carburization. Subsequently, was calculated another gaseous atmosphere within $CO - CO_2 - H_2 - CH_4$, where the O_2 partial pressure had the order of 1×10^{-26} atm. and at the same time a carbon activity of 0.8 for simultaneous oxidation - carburization. Finally, was added to this corrosive atmosphere a fixed H_2S concentration within 0.1% and 1.0%vol., to evaluate the disturbing effect on formed layers and sulfidation mechanisms.

As final result of this research a possible simultaneous oxidation – carburization mechanism was defined and the effect of a fixed H_2S concentration over the stability of layers formed on the alloy surface. The simulation with the developed mathematical models was compared with experimental results achieved in oxidation-carburization, showing a good correspondence. A simple theory about diffusion-reaction was proposed for high-temperature corrosion phenomena studied, concluding that they are competitive and mutually exclusive, depending of O_2 partial pressure in the corrosive atmosphere. In isothermal oxidation and carburization the kinetic was controlled by diffusion but, sulfidation kinetic was controlled by reaction surface.

* Ph. D. Thesis Degree

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

*** Universidad Industrial de Santander. Thesis Director, Chemical Engineering School, Bucaramanga, Colombia.

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Composición química de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo modificados	8
Tabla 1.2 Propiedades mecánicas de tensión y dureza a temperatura ambiente	11
Tabla 1.3 Relación de plantas industriales con reemplazo de materiales típicos por acero Fe-9Cr-1Mo modificado	33
Tabla 4.1 Relación de Pilling-Bedworth para oxidación de algunos metales y sus óxidos	81
Tabla 5.1 Laboratorios y etapas desarrolladas en el trabajo experimental y de simulación	101
Tabla 6.1 Diseño experimental de la oxidación isotérmica continua y discontinua	105
Tabla 6.2 Resultados de la observación por inspección visual y por microscopio óptico	113
Tabla 6.3 Observaciones en el microscopio electrónico de barrido	114
Tabla 6.4 Composición química y espesor de las capas formadas, analizadas sobre la sección transversal	116
Tabla 6.5 Resumen de los ensayos de oxidación isotérmica discontinua a alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado	118
Tabla 6.6 Presiones parciales de oxígeno en equilibrio y flujos mínimos de operación con la temperatura de ensayo para garantizar oxidación	120
Tabla 6.7 Diseño de la experimentación para las pruebas de oxidación isotérmica post-cementación	136
Tabla 6.8 Diseño experimental de la carburación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado a 700°C	145
Tabla 6.9 Relación de las presiones parciales de los gases que intervienen en la	

	generación de actividad de carbono ≥ 0.8	159
Tabla 6.10	Relación de las presiones parciales de los gases que intervienen en la generación de un potencial de oxígeno de 1×10^{-23} atm.	160
Tabla 6.11	Relación de mezcla gaseosa para la reacción de equilibrio para las temperaturas propuestas	161
Tabla 6.12	Composición de las mezclas gaseosas en equilibrio con las que se estudió el fenómeno simultáneo de oxidación-carburación	162
Tabla 6.13	Confirmación del cálculo de la actividad del carbono y la presión parcial de O_2 que se obtuvo a partir de la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio	162
Tabla 6.14	Cálculo del cambio de energía libre estándar de Gibbs, para las reacciones que hacen parte del sistema simultáneo de oxidación-carburación, utilizando la mezcla seleccionada	163
Tabla 6.15	Composición de la mezcla gaseosa que se alimenta al sistema para que al interior del reactor se alcance el equilibrio para las tres temperaturas propuestas	164
Tabla 6.16	Diseño de la experimentación para el estudio de la oxidación-carburación simultánea	166
Tabla 6.17	Ganancia de masa obtenida en las probetas expuestas a oxidación-carburación simultánea	167
Tabla 6.18	Valores de la constante de crecimiento parabólico obtenidas del comportamiento cinético en la oxidación-carburación	168
Tabla 6.19	Composición química semicuantitativa de la capa de óxido en función de la temperatura de exposición a $750^\circ C$	171
Tabla 6.20	Diseño experimental de la oxidación – carburación - sulfidación simultánea del acero Fe-9Cr-1Mo modificado	188
Tabla 6.21	Composición de la mezcla gaseosa utilizada para la oxidación-carburación-sulfidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado	188
Tabla 6.22	Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a	

	diferentes tiempos de exposición a 550, 650 y 750°C, para 0.1% H ₂ S	190
Tabla 6.23	Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes tiempos de exposición a 550, 650 y 750°C, para 1.0% H ₂ S	196
Tabla 7.1	Valores de K _P y energía de activación Q, a diferentes temperaturas para oxidación isotérmica del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	203
Tabla 7.2	Comparación de las constantes K _P y de Q, para oxidación isotérmica del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, calculadas por varios autores	203
Tabla 7.3a	Comparación entre valores de ganancia de peso y constantes de velocidad parabólica a 550°C	206
Tabla 7.3b	Comparación de los valores de ganancia de peso y constantes de velocidad parabólica a 650°C	206
Tabla 7.3c	Comparación de los valores de ganancia de peso y constantes de velocidad parabólica a 750°C	207
Tabla 7.4	Valores de las constantes de crecimiento parabólico obtenidas en la oxidación isotérmica del acero Fe-9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica para las tres temperaturas de exposición	213
Tabla 7.5	Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes concentraciones de H ₂ S en el ambiente gaseoso para oxidación – carburación – sulfidación	228
Tabla 7.6	Ganancia de masa obtenida en las muestras ensayadas en el proceso de oxidación – carburación – sulfidación	229

LISTA DE FIGURAS

	Pág.	
Figura 1.1	Diagrama que relaciona la composición química con la resistencia mecánica del acero	8
Figura 1.2	Propiedades mecánicas a alta temperatura. Acero P91. Comparación de valores obtenidos en laboratorio con especificaciones ASME y API hasta 700 °C	11
Figura 1.3	Comparación de propiedades mecánicas (UTS y Ys) para aceros P9 y P91 en función de la temperatura	13
Figura 1.4	Valores de energía de impacto en probetas Charpy-V para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado	13
Figura 1.5	Comparación de datos de fatiga para aceros Fe-9Cr-1Mo modificado y AISI 316L a una temperatura de 550 °C	15
Figura 1.6	Curva típica para esfuerzo de ruptura en termofluencia de un acero Fe-9Cr-1Mo modificado en función del Parámetro Larson Miller (PLM)	18
Figura 1.7	Curvas de esfuerzo de ruptura vs. tiempo a 500, 550 y 600 °C del acero Fe-9Cr-1Mo modificado	19
Figura 1.8	Datos comparativos de termofluencia del acero P91 para diferentes temperaturas y esfuerzos obtenidos en laboratorio, con respecto a datos de Pelabón ^[4]	19
Figura 1.9	Diagrama de transformación isotérmica para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado	21
Figura 1.10	Diagrama de fases. Acero Fe-9Cr-1Mo modificado	23
Figura 1.11	Diagrama isotérmico de estabilidad de fases Cr-C-O. Temperatura 620 °C	23
Figura 1.12a	Micrografía del acero P91 nuevo. Microestructura martensítica	26

Figura 1.12b	Imagen SEM. Microestructura uniforme de grano fino, con distribución de carburos redondeados dispersos en la matriz	27
Figura 1.13	Efecto del tratamiento post-soldadura sobre la energía de impacto de un acero P91	29
Figura 1.14	Esquema de evolución del porcentaje de eficiencia en plantas de generación termoeléctrica	34
Figura 2.1	Diagrama esquemático del perfil de concentración impulsado por la difusión del componente i en una aleación ferrítica	41
Figura 2.2	Movimiento de marcadores respecto a un punto fuera de la zona de difusión	44
Figura 2.3	Intercara de Matano ($Z = 0$), donde las áreas A1 y A2 son iguales	45
Figura 2.4	Esquema de variación del coeficiente de difusión D_{ij} con la temperatura	46
Figura 3.1	Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos. Energías libres estándares de formación en función de la temperatura	53
Figura 3.2a	Diagrama de estabilidad para el sistema Fe-C-O a 620 °C	57
Figura 3.2b	Diagrama de estabilidad para el sistema Cr-C-O a 620 °C	57
Figura 3.3	Diagrama de Ellingham para carburos metálicos. Energías libres estándares de formación en función de la temperatura	58
Figura 3.4	Diagrama de estabilidad isotérmica para el sistema Cr-S-O a 620 °C	62
Figura 3.5	Diagrama de estabilidad isotérmica para el sistema (Fe-Cr)-S-O a 850°C	63
Figura 3.6	Diagrama de Ellingham para sulfuros metálicos. Energías libres estándares en función de la temperatura	64
Figura 3.7	Superposición de diagramas de estabilidad de fases para los sistemas Fe-C-O y Cr-C-O para una temperatura de 550 °C	66
Figura 4.1	Diagrama esquemático de los semiconductores tipo p y n	78
Figura 4.2	Representación esquemática del crecimiento de un producto de oxidación $Me_{(\alpha+\delta)}X$ sobre la superficie del metal Me en un gas X_i	79

Figura 4.3	Representación esquemática de algunas fallas posibles en las capas de óxido	82
Figura 4.4	Estructura de capas, producto de la sulfidación en aceros ferríticos de baja aleación	92
Figura 4.5	Estructura de capas resultante de la sulfidación de aceros inoxidable austeníticos	92
Figura 4.6	Crecimiento de la capa de sulfuros en aceros ferríticos	94
Figura 4.7	Sulfidación de materiales con diferente porcentaje de Cr en función de la temperatura	97
Figura 4.8	Mecanismos de formación de capas de sulfuro sobre un metal	98
Figura 5.1	Integración de los trabajos de investigación para el estudio de los fenómenos de corrosión individuales y simultáneos	102
Figura 6.1	Diagrama esquemático del trabajo experimental de oxidación isotérmica	1044
Figura 6.2	Dimensiones y forma de las probetas utilizadas para oxidación isotérmica	106
Figura 6.3	Esquema de la posición de las probetas (a) en la balanza termogravimétrica, (b) en el horno tubular horizontal	107
Figura 6.4	Horno horizontal de tubo cerámico, instalación y accesorios	108
Figura 6.5	Curvas de oxidación isotérmica continuas obtenidas en termobalanza	110
Figura 6.6	Curvas de oxidación isotérmica discontinuas obtenidas en el horno tubular horizontal	111
Figura 6.7	Micro-fotografía de SEM, que muestra la formación de los primeros núcleos de óxidos a 575°C	112
Figura 6.8	Distribución de las capas de óxido durante el crecimiento de la película para la etapa de oxidación en estado estable	113
Figura 6.9	Morfología de las capas de óxido observadas en la sección transversal de las probetas	115
Figura 6.10	Esquema de formación de multicapas para una aleación. La película está constituida por los óxidos MaO, MbO, McO y MdO	121

Figura 6.11	Representación esquemática de un proceso de cementación empacada	133
Figura 6.12	Etapas y ensayos realizados en la cementación empacada y en la oxidación isotérmica	135
Figura 6.13	Capas obtenidas por difusión de Cr y Al mediante el proceso de cementación empacada, ataque químico Picral-Nital	137
Figura 6.14	Perfiles de concentración de Al, Cr y Mo en un acero 9Cr-1Mo modificado cementado	138
Figura 6.15	Resultados del análisis gravimétrico para la oxidación isotérmica del acero Fe-9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica de difusión	139
Figura 6.16	Morfología de las capas de oxidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuesto a oxidación isotérmica discontinua por 300 horas, a 750°C. a) Con capa cementada; b) Sin capa cementada	140
Figura 6.17	Espectro de la composición química obtenida sobre la superficie del óxido formado sobre la probeta a) de la Figura 6.22 en el punto indicado por la flecha	140
Figura 6.18	Diagrama esquemático de la carburación en horno horizontal de tubo cerámico	142
Figura 6.19	Cámara de combustión instrumentada de laboratorio (Burner Rig), carrusel portaprobetas y tipo de probetas utilizadas en oxidación-carburación-sulfidación	143
Figura 6.20	Diagrama de flujo para la carburación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado	144
Figura 6.21	Ganancia de masa ($\Delta m / A$) ² vs. Tiempo obtenida en la carburación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado en una atmósfera carburante de H ₂ -C ₂ H ₄	146
Figura 6.22	Red de carburación con puntos en el espacio-tiempo	152
Figura 6.23	Diagrama de flujo del trabajo de oxidación-carburación simultánea del acero Fe-9Cr-1Mo modificado	155
Figura 6.24	Montaje completo para la realización de la parte experimental del fenómeno de oxidación-carburación	156

Figura 6.25	Espesor de capa carburada formada en un acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	157
Figura 6.26	Cinética de crecimiento de capas en el proceso de oxidación carburación simultánea: a) a 750 °C, b) a 650 °C y c) a 550 °C	167
Figura 6.27	a) Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesto a 750°C por 50 h; b) Espectro de composición de la capa de óxido formado	169
Figura 6.28	a) Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesta al ambiente gaseoso (28.6% CH ₄ , 41.34% H ₂ , 21.8% CO y 8.59% CO ₂) a 750°C y 1000 h; b) Espectro de composición de la capa de óxido formado	170
Figura 6.29	Extensión de la capa de óxido formada a la temperatura de 750°C	171
Figura 6.30	Registro EDAX Auto LinScan de los elementos que componen la capa de óxido formada para las primeras 50 horas de exposición	172
Figura 6.31	Micrografía de la zona empobrecida de elementos en el acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso (20.6% CH ₄ , 41.34% H ₂ , 21.8% CO y 8.59% CO ₂) a 750°C por 1000 h	173
Figura 6.32	Extensión de la zona disminuida en elementos para la exposición en el ambiente gaseoso correspondiente a la temperatura de 750°C	173
Figura 6.33	Espectro de composición obtenido por SEM-EDAX correspondiente a: a) zona disminuida en elementos activos; b) Composición de la matriz metálica expuesta al ambiente gaseoso a 750°C por 1000 h	174
Figura 6.34	Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesta al ambiente gaseoso (24% CH ₄ , 46% H ₂ , 20% CO y 10% CO ₂) a 650°C por 300 h	175
Figura 6.35	Espectro de composición obtenido por SEM-EDAX de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuesto al ambiente gaseoso a 650°C y 300 h. a) capa de óxido externa; b) Capa de óxido interna	176
Figura 6.36	Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo	

	modificado, expuesta al ambiente gaseoso (24% CH ₄ , 46% H ₂ , 20% CO y 10% CO ₂) a 650°C por 1000 h	177
Figura 6.37	Espectro de composición obtenido por SEM-EDAX de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuesto al ambiente gaseoso a 650°C por 1000 h. a) capa de óxido externa; b) Capa de óxido interna	177
Figura 6.38	Extensión de la capa de óxido formada en el ambiente gaseoso correspondiente a la temperatura de 650°C	178
Figura 6.39	Micrografía obtenida de la sección transversal de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesto a la atmósfera gaseosa a 650°C por 1000 h	179
Figura 6.40	Espectro de composición obtenido por SEM-EDAX correspondiente a: a) Composición de la zona disminuida en elementos activos y b) Composición de la matriz metálica expuesta al ambiente gaseoso (24% CH ₄ , 46% H ₂ , 20% CO y 10% CO ₂) a 650°C por 1000 h	180
Figura 6.41	Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesta al ambiente gaseoso (18% CH ₄ , 34% H ₂ , 32% CO y 16% CO ₂) a 550°C por 500 h	181
Figura 6.42	Espectros de composición obtenido por SEM-EDAX de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuesto al ambiente gaseoso a 550°C por 500 h. a) capa de óxido-carburos externa; b) Capa de óxido interna	182
Figura 6.43	Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesta al ambiente gaseoso (18% CH ₄ , 34% H ₂ , 32% CO y 16% CO ₂) a 550°C por 1000 h	182
Figura 6.44	Espectro de composición química obtenido por SEM-EDAX de la probeta de acero Fe-9Cr-1Mo modificado, expuesta a 550°C y 1000 h	183
Figura 6.45	Extensión de la capa de óxido formada sobre la superficie metálica a la temperatura de 550°C y 1000 h de exposición	184
Figura 6.46	Diagrama de flujo de actividades para el estudio de la oxidación-carburación-sulfidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado	186

Figura 6.47	Horno Thermolyne 79500 utilizado para la oxidación-carburación-sulfidación, con su tablero para suministro de gases	189
Figura 6.48	Ganancia de masa vs. tiempo de exposición a 550, 650 y 750°C para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado en oxidación-carburación-sulfidación simultánea y 0.1% de H ₂ S	190
Figura 6.49	Micro-fotografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a) 10 h de exposición; b) 300 h de exposición a 550°C	191
Figura 6.50	Micro-fotografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado con 300 h de exposición a 550°C	192
Figura 6.51	Sección transversal de la capa formada sobre el acero Fe-9Cr-1Mo modificado después de 300 h de exposición isotérmica a 550°C y 0.1% de H ₂ S	193
Figura 6.52	Ganancia de masa vs. tiempo de exposición a 550, 650 y 750°C para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado a presión atmosférica y mezcla gaseosa con 1.0% de H ₂ S	196
Figura 6.53	Micro-fotografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a) 1 h de exposición; b) 50 h de exposición, ambas a 750°C	197
Figura 6.54	Micro-fotografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a) 100 h de exposición; b) 300 h de exposición, ambas a 750°C	198
Figura 6.55	Sección transversal de la capa formada sobre el acero Fe-9Cr-1Mo modificado después de: a) 100 h; b) 300 h de exposición isotérmica a 550°C y 1.0% de H ₂ S	199
Figura 6.56	Sección transversal de la capa formada sobre el acero Fe-9Cr-1Mo modificado después de: a) 100 h; b) 300 h de exposición isotérmica a 650°C y 1.0% de H ₂ S	200
Figura 6.57	Sección transversal de la capa formada sobre el acero Fe-9Cr-1Mo modificado después de: a) 100 h; b) 300 h de exposición isotérmica a 750°C y 1.0% de H ₂ S	200
Figura 7.1	Comparación entre la curva de oxidación experimental y la obtenida por el modelo a 550°C y 100 h de exposición en el horno horizontal	205

Figura 7.2	Comparación curva de oxidación experimental y la obtenida por el modelo a 650°C y 100 h de exposición en el horno horizontal	207
Figura 7.3	Comparación curva de oxidación experimental y la obtenida por el modelo a 750°C y 100 h de exposición en el horno horizontal	208
Figura 7.4	Diagrama de barras para la ganancia de masa del acero Fe-9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica, expuesto a 550, 650 y 750°C en una atmósfera oxidante CO-CO ₂ -O ₂ -N ₂	213
Figura 7.5	Resultados reportados por el programa para una pared de tubo de 15 mm de una aleación 800H, expuesta en un ambiente carburante de concentración superficial constante de 1.2% C, en peso, por un tiempo de 10 000 horas	217
Figura 7.6	Comparación del perfil de carbono en solución sólida reportado por el programa y el que predice Bongartz et al, 1980, para una aleación 800H de 15 mm de espesor, expuesta en un ambiente carburante por tiempos de: a) 2 000 h; b) 100 000 h	218
Figura 7.7	Comparación del perfil de carbono total reportado por el programa y el que predice Bongartz et al, 1980, para una aleación 800H de 15 mm de espesor, expuesta en un ambiente carburante por tiempos de: a) 2 000 h; b) 100 000 h	219
Figura 7.8	Resultados reportados por el programa para un tubo de espesor 8.0 mm, aleación Fe-9Cr-1Mo, expuesto en un ambiente carburante de concentración superficial 0.87% C, diámetro interno, por un tiempo de 104 371 h	221
Figura 7.9	Comparación del perfil de C total reportado por el programa y el reportado por Serna y coautores para un tubo de espesor 8.0 mm, acero Fe-9Cr-1Mo, expuesto en ambiente carburante por un tiempo de 104 371 h	222
Figura 7.10	Formación y crecimiento de la capa de óxido sobre el acero Fe-9Cr-1Mo modificado	231
Figura 7.11	Difusión de iones S ⁼ y cationes M ⁺⁺ en la capa de óxido formada en el	

	acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	232
Figura 7.12	Formación y crecimiento de la capa de sulfuro sobre la superficie del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	233
Figura 7.13	Formación de poros y microgrietas en la capa de sulfuro depositada sobre el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	233
Figura 7.14	Desarrollo de esfuerzos en la capa de sulfuro formada sobre la superficie del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	234
Figura 7.15	Desprendimiento de la capa de sulfuro formada sobre la superficie del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado	234
Figura 7.16	Formación de una nueva película de FeS en la superficie interna entre el metal base y la película porosa	234
Figura 9.1	Diagrama esquemático del crecimiento de películas en los fenómenos de corrosión a alta temperatura	240
Figura 9.2	Principales etapas de la reacción-difusión en oxidación-carburación-sulfidación de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo modificados	241

RESUMEN

La corrosión es uno de los mayores problemas en plantas y equipos de proceso. En las industrias de refinación, petroquímica, química, carboquímica, gasificación del carbón y generación de energía termoeléctrica, los materiales metálicos de los equipos están expuestos a tres clases de corrosión: a) Una corrosión en ambientes húmedos, a baja temperatura, donde los principios electroquímicos explican los fenómenos de deterioro; b) Una corrosión en ambientes secos, por gases y productos de combustión a alta temperatura, donde los principios de difusión en estado sólido y reacciones de superficie explican los daños presentes en el material; c) Una corrosión por depósitos de sales y cenizas fundidas, corrosión en caliente o “**Hot-Corrosion**”, donde predominan las reacciones de superficie y la transferencia de masa y carga.

Los principales tipos de corrosión a alta temperatura están relacionados con oxidación en medios con oxígeno libre, vapor de agua y aire en exceso; con carburación en atmósferas reductoras y carburantes de CO-CO₂, H₂-CH₄, H₂-HC (hidrocarburo); y con la sulfidación en ambientes con compuestos de azufre como H₂S, SO₂ y SO₃.

Las estructuras metálicas perduran de acuerdo con la velocidad con que reaccionan con el medio. La mayoría de materiales metálicos poseen velocidades de reacción rápida con los gases de combustión a alta temperatura debido a que la difusión en estado sólido es un fenómeno activado térmicamente. Cada tipo de corrosión a alta temperatura se ha estudiado individualmente a temperaturas superiores a 400 °C en aceros austeníticos y ferríticos.

La presente tesis está dedicada al estudio de los fenómenos de corrosión a alta temperatura, oxidación, carburación y sulfidación simultánea de una aleación ferrítica Fe-9Cr-1Mo modificada con adiciones de Nb y V (UNS K91560 ó ASTM A-335 P91), la cual fue expuesta a una atmósfera similar a las generadas en la transformación y en la combustión

de hidrocarburos, mezcla de gas natural y gas residual de proceso, con diferentes presiones parciales de oxígeno, actividad de carbono cercana a la unidad (>0.8) y una concentración definida de $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ (0.1% y 1.0% en Vol.), con trabajo experimental en laboratorio y modelamiento matemático para simular la cinética de oxidación y carburación, donde la temperatura en la superficie de la aleación ferrítica estudiada alcanzó valores comprendidos entre los 550 a 750 °C.

Como resultado de la investigación, se definió un posible mecanismo de oxidación-carburación simultánea y el efecto perturbador de una concentración fija de H_2S sobre las películas de óxido y capa carburada; se plantearon dos modelos matemáticos que describen el comportamiento cinético de crecimiento de capas oxidadas y capas carburadas y se confrontaron con los resultados experimentales obtenidos en laboratorio; se evaluaron algunas propiedades químicas, físicas y mecánicas, para verificar la influencia de las especies difundidas. El procedimiento seguido se basó en modelos teóricos documentados con datos termodinámicos y cinéticos de cada tipo de corrosión individual, verificados en laboratorio con atmósferas simuladas y controladas.

INTRODUCCIÓN

La industria moderna involucra un gran número de procesos que se desarrollan a temperaturas por encima de 400°C, tanto para conversión de energía como para transformación de materias primas en productos terminados o semi-terminados.

Investigaciones financiadas por el Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) - Oficina de Tecnologías Industriales, a partir de 1987, indicaron que algunos procesos químicos, petroquímicos y de otras industrias, pueden mejorar significativamente su eficiencia y productividad realizando una operación a mayor temperatura, mayor presión o en condiciones de ambientes agresivos más severos, tal como fue explicado por Keiser, Prunier y coautores^[1, 2].

En particular las industrias de refinación, petroquímica y de generación de energía requieren aumentar su productividad y competencia, este propósito se puede lograr aumentando el régimen operacional, es decir, aumentando temperatura y presión, con lo cual se disminuyen los tiempos de residencia y generalmente se obtiene una mayor eficiencia cinética y termodinámica del proceso.

Con el incremento de la temperatura en los equipos de proceso, en contacto con hidrocarburos, se forman películas de coque en el diámetro interno de tuberías de hornos y torres de destilación o en la superficie interna de componentes estructurales donde, en etapas periódicas de decoquizado con vapor de agua y aire se generan atmósferas carburantes, el carbono activo difunde al interior del metal formando capas carburadas superficiales duras y frágiles. En la combustión de hidrocarburos y en el fraccionamiento térmico de moléculas pesadas de los mismos, se generan especies gaseosas como H₂, CO, CO₂, N₂, O₂, C_(g), S, H₂S y otras que se constituyen en atmósferas agresivas para los materiales metálicos que interactúan con ellas. Estas atmósferas generalmente contienen

bajos niveles de concentración de carbono, azufre y oxígeno, pero su actividad y coeficientes de difusión en los materiales en estado sólido a alta temperatura son significativos y en contacto por largos períodos de tiempo afectan su comportamiento por la promoción de fenómenos de oxidación, carburación y sulfidación.

Las películas de carburos, óxidos y sulfuros, al igual que las de coque, disminuyen 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 metálicos. La naturaleza y extensión del daño por oxidación, carburación y sulfidación es dependiente del tipo de proceso, de la temperatura de operación, del combustible utilizado para la combustión y naturalmente del tipo de aleación.

La oxidación de metales y aleaciones, en ambientes como los ya planteados, se genera por la difusión del oxígeno a través de las películas de óxido y la posterior reacción con los elementos activos de la aleación o por la difusión directa al interior del metal y la reacción con éste para formar el óxido. La carburación ocurre por mecanismos muy complejos que requieren de un cuidadoso análisis experimental para definir las etapas controlantes: adsorción del carbono, difusión a través del límite de grano, difusión reticular, formación de carburos y precipitación. La sulfidación se da por la interacción del azufre y sus compuestos con la superficie metálica o con los elementos activos presentes en la capa de óxido formada. Todos los tipos de corrosión mencionados son dependientes, básicamente, de la presión parcial de oxígeno presente en el ambiente agresivo que está en contacto con las estructuras y componentes metálicos.

En algunos procesos de la industria de refinación y petroquímica como: destilación primaria, viscorreducción y coquización fluidizada, las temperaturas de operación se encuentran en el rango de 400 a 700°C donde los aceros ferríticos a alta presión parcial de oxígeno tienden a oxidarse; en atmósferas carburantes con baja presión parcial de oxígeno

tienden a carburarse y en presencia de compuestos de azufre con baja presión parcial de oxígeno tienden a formar capas de sulfuros metálicos.

Los materiales estructurales utilizados en la construcción de los equipos son tan importantes como el proceso mismo. Para que se comporten satisfactoriamente deben poseer adecuadas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión a alta temperatura, además de la buena transferencia térmica. En muchos casos, según Díaz y coautores^[3], un material con estas características no está disponible en el mercado o sus costos serían prohibitivos para la economía del proceso.

Para inhibir los procesos de corrosión a alta temperatura se plantean varias alternativas: a) incluir elementos de aleación que establezcan partículas de segunda fase y dificulten el deslizamiento de dislocaciones y la difusión atómica; b) utilizar barreras térmicas de difusión por medio de recubrimientos cerámicos o por tratamientos termoquímicos superficiales como la implantación iónica con plasma o láser y la cementación empaquetada. Las adiciones de Nb y V en el acero 9Cr-1Mo modificado para mejorar la resistencia mecánica a alta temperatura cumplirían con la primera.

Actualmente se están utilizando barreras térmicas depositadas por el método de cementación empacada, creando en la superficie de las aleaciones una película rica en metales activos como el Cr, Si, y Al, que al contacto con el oxígeno de la atmósfera de trabajo forman óxidos de Cr_2O_3 , SiO_2 y Al_2O_3 . Los óxidos formados son estables, continuos y de buena adherencia. En el trabajo realizado se depositó Cr y Al y se evaluó la resistencia del acero Fe-9Cr-1Mo modificado a la oxidación isotérmica con capa cementada y sin ella.

Para evaluar la eficacia de un inhibidor de corrosión es necesario conocer el mecanismo, la cinética y la termodinámica que acompañan al proceso de deterioro. Los métodos experimentales para verificar la corrosión son de tipo destructivo, demandan gran inversión de tiempo de laboratorio, equipo sofisticado de análisis, investigadores especializados y adecuados recursos financieros.

El documento de la tesis está configurado de la siguiente manera: El capítulo 1, se refiere al desarrollo del acero Fe-9Cr-1Mo modificado, a sus propiedades, microestructura y aplicaciones industriales. Los capítulos 2, 3 y 4 contienen las bases teóricas que soportan la investigación, la difusión en estado sólido, la termodinámica y la cinética de los fenómenos de corrosión a alta temperatura. El capítulo 5 describe la metodología de trabajo, el cual se dividió en tres bloques: uno de oxidación isotérmica y su control con el uso de barreras térmicas de difusión; un segundo sobre carburación con su modelamiento matemático y simulación para largos periodos de exposición; y un tercero donde se estudió la oxidación-carburación y la oxidación-carburación-sulfidación en forma simultánea. Los capítulos 6 y 7 incluyen los resultados experimentales y el análisis de los mismos. En el capítulo 8 se describen aplicaciones industriales de gran potencial técnico y económico que beneficiarían sustancialmente la rentabilidad de algunos procesos de refinación y petroquímica. Finalmente, en el capítulo 9 se plantea una teoría sobre el mecanismo de oxidación-carburación-sulfidación y se detallan conclusiones relevantes, producto de la observación y análisis de cada fenómeno individual y simultáneos.

Los resultados de la investigación tienen una importante trascendencia industrial debido a que pueden extrapolarse y aplicarse en la generación termoeléctrica y en las industria química y de fertilizantes.

La creación o desarrollo de modelos matemáticos que puedan simular la velocidad de corrosión de aleaciones a alta temperatura y en diferentes ambientes agresivos, será de gran aplicación y ayuda para el diseño de equipos, para la seguridad operacional, para mejorar los programas de mantenimiento preventivo - predictivo, para la evaluación de integridad de equipos y para la estimación de la vida útil remanente de los mismos después de largos períodos de explotación en determinadas condiciones de operación.

1. ACERO FERRÍTICO Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO

De acuerdo con Pelabon y Pellicani^[4], el aumento de las presiones y las temperaturas de operación, severidad del proceso, en equipos con tuberías para el calentamiento de fluidos, ha conducido al desarrollo de nuevos tipos de aleaciones que poseen excelentes propiedades cuando se exponen en ambientes agresivos y además pueden utilizarse sin riesgo operacional por largos períodos de tiempo.

En las industrias de refinación y petroquímica, de generación de energía, de gasificación de carbón, automotriz, aeronáutica y espacial, se utilizan frecuentemente aceros ferríticos para servicio a temperaturas entre 400 y 700°C debido a sus excelentes propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión en ambientes agresivos. La resistencia a la fluencia a alta temperatura se ha incrementado adicionando a las aleaciones elementos formadores y estabilizadores de carburos y nitruros como Niobio, Vanadio, Titanio y Tungsteno, dando origen a los aceros ferríticos Cromo Molibdeno modificados.

1.1 DESARROLLO HISTÓRICO DEL ACERO 9Cr-1Mo MODIFICADO

Gelpi^[5] y Asada y coautores^[6] describen que en Francia, a finales de la década de los años 1950's, *Lorraine-Escaut* filial de *Vallourec Industries*, fabricó la aleación EM12 (9Cr-2Mo reforzada con Nb y V), homologada por *Electricité de France* después de pruebas de termofluencia superiores a 760 000 horas de exposición en tubos de supercalentadores para obtener vapor de 550°C y 180 bar (177.6 atm.). Posteriormente, en los años 1970's, *Vallourec Industries* fabricó la aleación con clasificación DIN-17175 (X20CrMoV12-1) con 12%Cr, conocida ampliamente en la industria por su alta resistencia mecánica en caliente. Estas dos aleaciones sirvieron de base para desarrollar en Estados Unidos, por *The Thimkem Roller Bearing Company* y posteriormente optimizada por *Combustion Engineering* y ORNL, una aleación Fe-9Cr-1Mo modificada especificada por la ASTM

como A-213 Gr. T91 y A-335 Gr. P91, la cual fue integrada en 1987 en el Code-Case 1943 de la ASME, para diseño y construcción de calderas. En los mismos años, laboratorios como el ORNL (*Oak Ridge National Laboratory*) en USA y el NOVATOME en Francia, caracterizaron un acero 9Cr-1Mo modificado para uso en generadores de vapor de reactores nucleares LMFBR (*Liquid Metal Fast Breeder Reactor*).

Entre las ventajas de la nueva aleación, comparada con otros aceros ferríticos, están: buena facilidad de conformación (fabricabilidad), excelentes propiedades de tensión, impacto, fatiga y termofluencia, alta soldabilidad, alta resistencia al ataque por hidrógeno y a la decarburación en atmósferas con sodio. Adicionalmente, la aleación posee alta estabilidad dimensional a alta temperatura, buena conductividad y bajo coeficiente de expansión térmica lo cual reduce considerablemente el riesgo de daño por fatiga y por termofluencia, causados por esfuerzos térmicos transitorios ^[5-13].

El acero 9Cr-1Mo modificado posee resistencia a la tensión y a la termofluencia comparable o superior a la de todos los aceros ferríticos cromo-molibdeno para alta temperatura; posee ventajas sobre el acero inoxidable austenítico AISI 304 hasta temperaturas de 625°C. El 9Cr-1Mo convencional (P9) posee propiedades estables en termofluencia hasta 600°C, mientras que el acero modificado (P91) es estable hasta 704°C lo cual se explica por su alta estabilidad microestructural y dimensional a alta temperatura ^[14-18].

Debido a su buen desempeño en servicio en la industria de generación de energía, el acero 9Cr-1Mo modificado se comenzó a utilizar en los años 1990's en la industria de refinación y petroquímica.

1.2 CARACTERIZACIÓN DEL ACERO Fe-9Cr-1Mo MODIFICADO

Cada especificación incluye información respecto a rangos de composición química, dimensiones y tolerancias, propiedades mecánicas mínimas y otros requerimientos

funcionales. Estas especificaciones fueron comparadas con datos experimentales obtenidos en los laboratorios de Caracterización de Materiales de ECOPETROL-ICP y otros laboratorios internacionales.

1.2.1 Composición Química. La Tabla 1.1 muestra la composición química obtenida sobre una probeta extraída de un tubo fabricado por *Sumitomo Heavy Industries*, expresada en porcentaje en peso. El análisis se realizó con un Espectrómetro de Emisión Óptica, SPECTROVAC 1000 DV4. La tabla incluye la composición nominal especificada por la norma ASTM A-335 y la reportada por otros laboratorios para el mismo tipo de acero.

De acuerdo con la composición química en función de los elementos carbono más nitrógeno y el contenido de Cromo equivalente ⁽¹⁾, el acero se puede ubicar en una de las características mecánicas mostradas en la Figura 1.1. En este caso el acero teóricamente presenta una aceptable resistencia mecánica, alta ductilidad y una baja temperatura de transición. Los bajos contenidos de elementos como fósforo, estaño y azufre evitarían la fragilidad de revenido durante las condiciones de proceso.

1.2.2 Influencia de Algunos Elementos de Aleación. Los elementos de aleación se adicionan al acero para mejorar diferentes propiedades físicas y mecánicas del componente para su aplicación en diversos ambientes.

Carbono: Altos contenidos de carbono disminuyen la soldabilidad y la ductilidad, aumentan la dureza y la resistencia a la tensión en frío ^[8].

Molibdeno: Ayuda al endurecimiento de la solución sólida y a la estabilización de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y del tipo M_6C .

Silicio: Altos contenidos de silicio, superiores a 1.5% disminuyen la tenacidad en caliente.

Vanadio: Incrementa la presencia de ferrita delta y aumenta la resistencia a la termofluencia. Se debe procurar la formación de carburos del tipo V_3C con la ayuda de tratamientos térmicos de normalizado más revenido.

¹ Cr equivalente = %Cr + 6%Si + 4%Mo + 1.5%W + 11%V + 5%Nb + %Ti + 12%Al - (40%C + 4%Ni + 2%Mn + %Cu + 2%Co)

Tabla 1.1 Composición Química de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo Modificados.

Elemento %w	ASTM A-335 Grado P91^[19]	Tesis ECP-ICP*	ORNL^[20]	Vallorec^[4]	Creusot^[5]
C	0.08 – 0.12	0.094	0.110	0.098	0.110
Si	0.20 – 0.50	0.370	0.300	0.310	0.300
Mn	0.30 – 0.60	0.431	0.580	0.430	0.560
P	0.020 Máx.	0.016	0.010	0.020	0.011
S	0.010 Máx.	0.006	0.001	0.006	0.002
Ni	0.40 Máx.	0.077	0.120	0.230	0.140
Cr	8.00 – 9.50	8.618	8.830	8.630	8.800
Mo	0.85 – 1.05	0.965	0.970	0.950	0.950
Cu	-	0.020	0.100	0.050	0.075
V	0.18 – 0.25	0.204	0.210	0.210	0.200
Nb	0.06 – 0.10	0.086	0.064	0.090	0.080
Al	0.040 Máx.	0.029	0.016	-	0.009
N	0.03 – 0.07	0.045	0.041	0.031	-
Sn	-	0.006	0.004	-	0.005
W	-	-	0.020	-	-
Fe	Balance	Balance	Balance	Balance	Balance

*Laboratorio acreditado por la Superintendencia de Industria y Comercio según resolución N° 10546 del 23 de Mayo de 2000

Niobio: Incrementa la resistencia a la termofluencia. Previene el engrosamiento de granos y de precipitados, lo cual influye muy favorablemente en el incremento de la resistencia sin afectar la tenacidad en caliente.

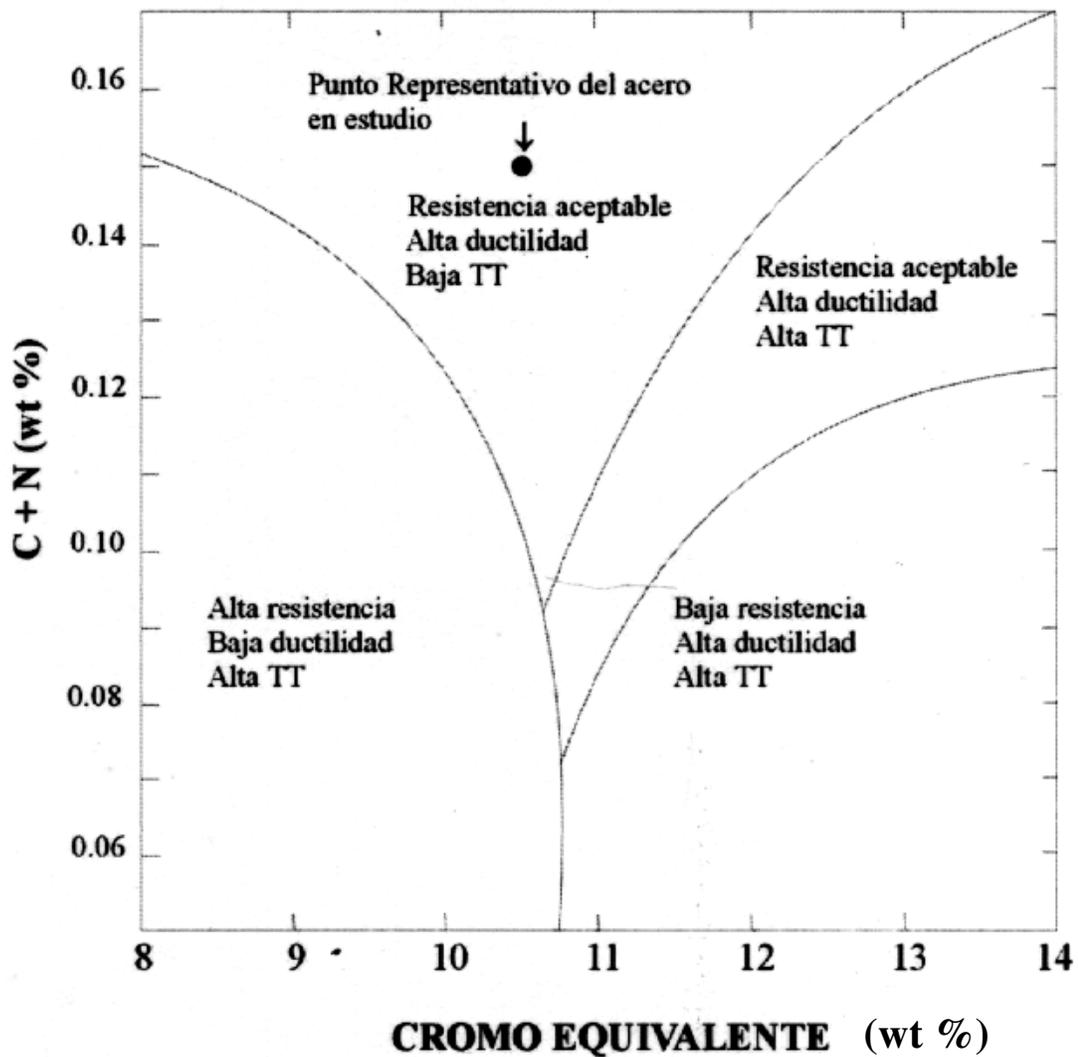
Manganeso, Níquel, Cobre: Mejoran las condiciones de termofluencia pero disminuyen la resistencia última a la tensión durante largos períodos de exposición debido a la tendencia a retener austenita, lo cual exige el control de sus contenidos máximos.

Azufre: Bajos contenidos de azufre facilitan la conformación en caliente^[21].

Aluminio: Aceros bien desoxidados y con un residual de aluminio bien controlado mejoran considerablemente la tenacidad.

Nitrógeno: La formación de nitruros favorece la resistencia a la termofluencia.

Figura 1.1 Diagrama que relaciona la composición química del acero con la resistencia mecánica.



Fuente: Gelpi, A. "Evaluation of the Modified 9Cr-1Mo Steel Forgings by French Laboratories". Steel Forgings, ASTM STP 903, Philadelphia, 1986, pp. 328-345.

TT: Temperatura de transición ductilidad - fragilidad

1.2.3 Propiedades Mecánicas. La temperatura crítica para este tipo de aceros está alrededor de 700°C donde se inicia la transformación de la ferrita más carburos además, posee una buena resistencia a la corrosión a alta temperatura hasta 650°C.

a) Resistencia a la Tensión y Dureza a temperatura ambiente. En el diseño mecánico para baja temperatura, las propiedades mecánicas como resistencia última a la tensión - UTS, esfuerzo de fluencia – Ys, dureza Brinell - HBN y energía de impacto absorbida - Ecv, son las más importantes en materiales expuestos a esfuerzos multiaxiales en condiciones elásticas.

La Tabla 1.2 muestra los valores especificados por la norma ASTM A-335 para el acero 9Cr-1Mo modificado P91 y los obtenidos en diferentes laboratorios para la resistencia en tensión, dureza y porcentaje de alargamiento. Comparativamente, el acero P91 presenta superiores propiedades mecánicas (UTS, Ys y dureza) que las del acero 9Cr-1Mo convencional P9, el cual, según especificaciones de la norma, presenta valores de UTS de 415 MPa, Ys de 205 MPa y dureza máxima de 170 HBN. En consecuencia, la ductilidad del acero P91 es menor que la del acero P9 que tiene un porcentaje de alargamiento, %A, igual a 30.

b) Resistencia a la tensión a alta temperatura. Los valores obtenidos en los ensayos, realizados en una máquina servohidráulica MTS–810 equipada con un horno vertical para calentamiento desde temperatura ambiente hasta 700°C, se incluyen en la Figura 1.2, en la cual se comparan los resultados obtenidos de UTS y Ys, con los especificados por el código ASME (Sección II, Tablas U e Y)⁽²⁾ y la norma API RP-530⁽³⁾ para aceros ferríticos ASTM A-335 grado P91.

La evolución monotónica de la resistencia mecánica con la temperatura es aproximadamente constante hasta 350°C, debido a la baja cantidad de espacios intersticiales

² ASME. Boiler and Pressure vessel code: Materials Specifications, Section II. New York: ASME, 1998.

³ API RP-530. Calculation of heater – tube thickness in petroleum refineries. 4th ed. Washington: API, October, 1996. 121 p.

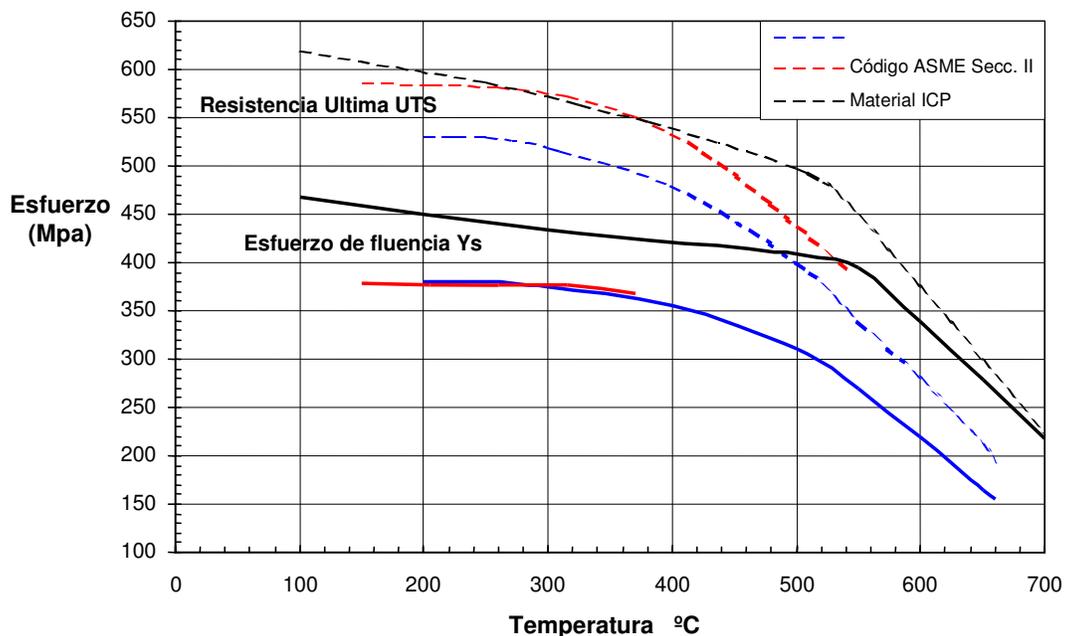
presentes en la microestructura. Por encima de 350°C, la resistencia mecánica comienza a decrecer paulatinamente. La máxima resistencia en tensión a cualquier temperatura permitida por algunos países, por ejemplo Francia, es de 700 Mpa (100 Ksi) en plantas de generación termonuclear^[5].

Tabla 1.2 Propiedades mecánicas de Tensión y Dureza a temperatura ambiente.

Propiedad	ASTM A-335 Grado P91 ^[19]	Tesis ECP-ICP	ORNL ^[20]	Vallourec ^[4]	Creusot ^[5, 22]
UTS MPa (Ksi)	585 (85)	671 (97.1)	686	702	690
Ys MPa (Ksi)	415 (60)	490 (69.9)	545	554	502
%A, L ₀ =50 mm	20	25.56	22.0	-	23.0
L ₀ = 4D	22	-	-	29.1	-
Dureza Brinell	250 Máx.	217	217	229	-

UTS: Resistencia Última; Ys: Esfuerzo de fluencia; %A: Porcentaje de alargamiento
L₀ : Distancia entre marcas

Figura 1.2 Propiedades mecánicas a alta temperatura, Acero P91. Comparación de valores obtenidos en laboratorio con especificaciones ASME y API hasta 700°C.



En la Figura 1.3 se compara la variación de las propiedades mecánicas con la temperatura de los materiales 9Cr-1Mo normal y 9Cr-1Mo modificado según la norma API RP-530 y las obtenidas en laboratorio⁽⁴⁾, con el objeto de resaltar las diferencias en resistencia mecánica y el incentivo para diseño y construcción de componentes y equipos que operen a alta temperatura.

c) Resistencia al Impacto. En la Figura 1.4 se incluyen los valores de Energía Absorbida para temperaturas entre -88°C y 60°C obtenidos en el laboratorio utilizando el equipo instrumentado SATEC SI1D3 en probetas con entalla Charpy-V según norma ASTM E-23, y los resultados reportados para un tubo forjado de acero 9Cr-1Mo modificado. Los valores de referencia para la energía de impacto son casi idénticos en las diferentes orientaciones del tubo (longitudinal, tangencial y radial) debido a que el material es altamente isotrópico y sus propiedades son uniformes en toda la sección de pared^[20].

La temperatura de transición calculada según los resultados obtenidos en laboratorio para el material P91, T_{K50} , está entre -60°C y -40°C con una energía absorbida en impacto de $\cong 130$ J, con un valor en la meseta dúctil de $\cong 280$ J. Los valores obtenidos son excelentes para un acero de comportamiento tenaz a temperatura ambiente.

Ensayos de impacto realizados sobre probetas Charpy-V a temperaturas entre 550 y 650°C , mostraron una disminución de la energía absorbida al aumentar el tiempo de envejecimiento. La mayor disminución se dio a 600°C con una energía absorbida de 100 J. Esta disminución se explica por la masificación y crecimiento de carburos tipo M_{23}C_6 y la probable presencia del compuesto intermetálico $(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{Mo}$ (Fase Laves) en los límites de grano^[21].

⁴ Serna, J. y Afanador, W. Aceros Ferríticos Cromo Molibdeno. Piedecuesta: Ecopetrol-ICP. 1999. 75p.

Figura 1.3 Comparación de propiedades mecánicas (UTS y Ys) para aceros P9 y P91 en función de la temperatura.

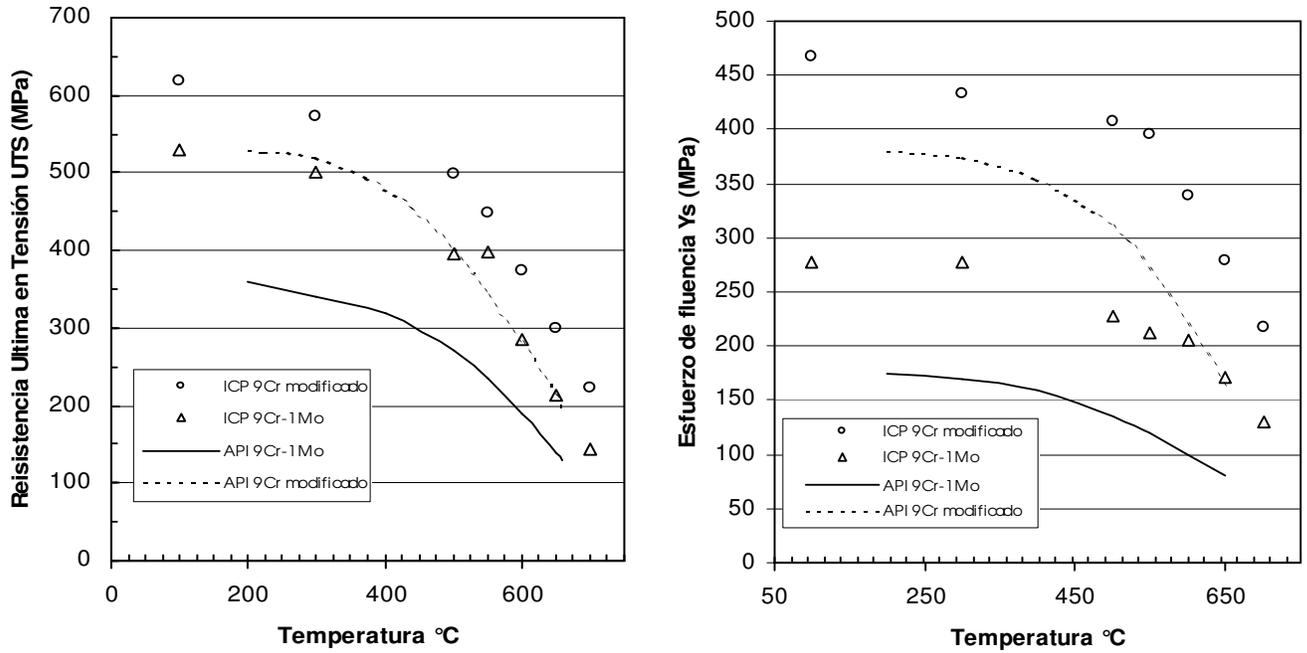
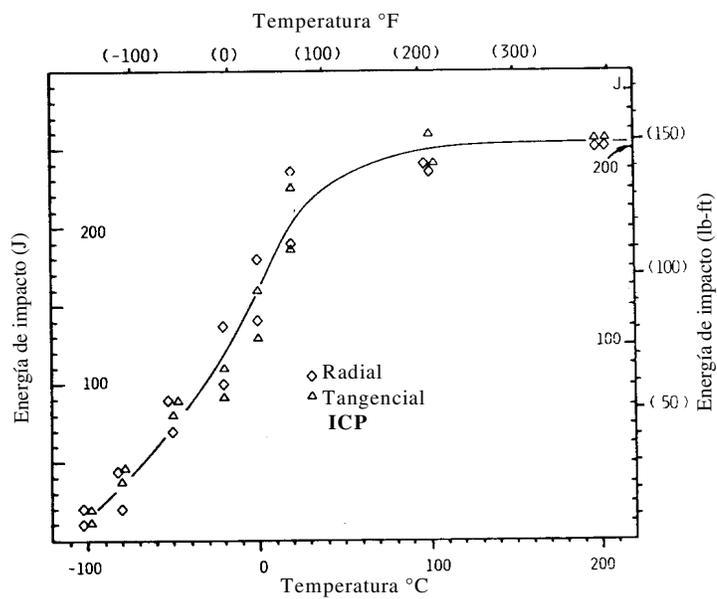


Figura 1.4 Valores de energía de impacto en probetas Charpy-V para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado.



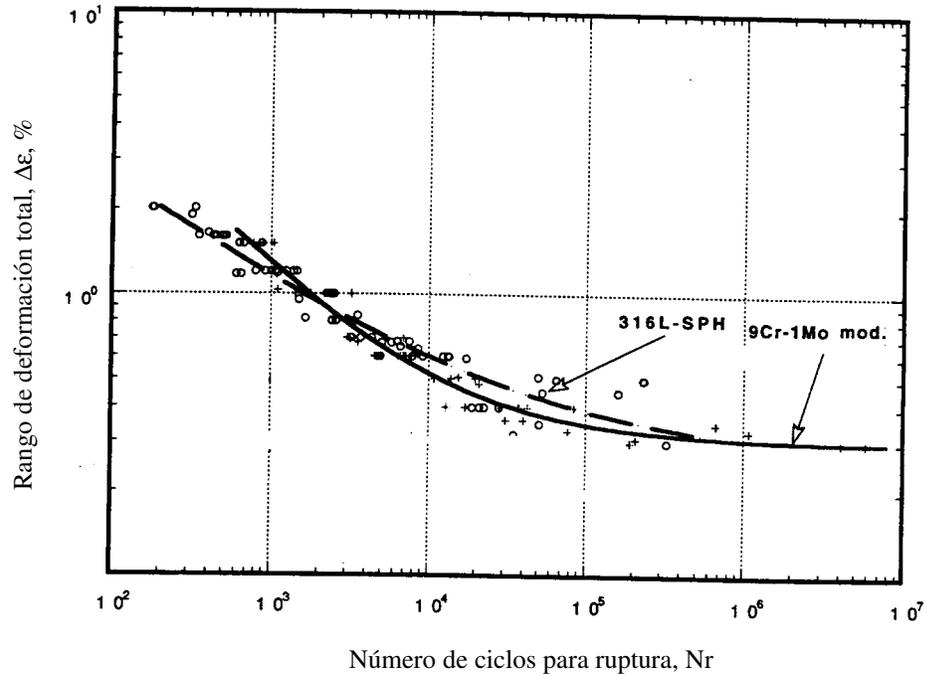
d) Resistencia a la fatiga. El ensayo de fatiga se realiza usualmente a una velocidad y en un rango de esfuerzo constante. El esfuerzo cíclico comienza en un valor inicial (cero) y va continuamente de un valor máximo a un valor mínimo y luego retorna al valor inicial. El número de ciclos de esfuerzo requeridos para la falla es conocido como la vida en fatiga. El rango del esfuerzo cíclico aplicado es la principal variable que afecta el número de ciclos para la falla en un ensayo de fatiga con esfuerzo controlado^[23, 24].

El efecto sobre la frecuencia o número de ciclos, es mucho mayor por el incremento de la temperatura o por ambientes agresivos. A alta temperatura, la resistencia a la fatiga depende más del tiempo y la velocidad de aplicación del esfuerzo y no únicamente del número de ciclos. Además la continua deformación bajo una carga aplicada (termofluencia ó creep) a alta temperatura afecta la propagación de las grietas de fatiga, este efecto se conoce como la interacción de termofluencia-fatiga, el cual reduce la resistencia a la ruptura por creep y la vida de fatiga^[25, 26]. Para este propósito se realizan ensayos continuos de fatiga y creep-fatiga con deformación y carga controlada en probetas apropiadas, porque los resultados son muy sensibles a la forma de las probetas, preparación y acabado superficial, condiciones de ensayo, extensometría, etc.^[6, 27].

Diversos autores han realizado comparaciones de curvas de endurecimiento por fatiga para una variedad de aleaciones estructurales^[23, 24]. Se ha observado que en la región de fatiga de bajo ciclo (rango de alta deformación), el desempeño en fatiga del acero P91 es similar a una aleación 2¼ Cr-1Mo, mientras que en la región de fatiga de altos ciclos el acero P91 presenta un mejor comportamiento.

La Figura 1.5 muestra una curva característica de endurecimiento por fatiga para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado comparado con un acero inoxidable 316, para una temperatura de 550°C. En la región de altos ciclos, las curvas promedio se ajustan a la ecuación de Langer, mientras que en la región de bajos ciclos se obtiene buena aproximación con la ecuación de Manson-Coffin^[27].

Figura 1.5 Comparación de datos de fatiga para aceros Fe-9Cr-1Mo modificado y 316L a una temperatura de 550°C.



Fuente: Tavassoli, A.A.F. "Materials design for fusion reactors". Journal of Nuclear Materials, Vol. 258-263, 1998. pp. 85-96.

Para determinar la velocidad de propagación de grietas por esfuerzos de fatiga, se ha propuesto^[8, 20, 23] una expresión simple dada por la Ecuación de Paris con la forma:

$$da/dN = C (\Delta K)^n \quad (1.1)$$

Donde:

da/dN : velocidad de propagación en pulgadas / ciclo

C, n : Parámetros del material

ΔK : Rango de factor de intensidad en $[Mpa\sqrt{m}]$, dado por $K_{m\acute{a}x} - K_{m\acute{i}n}$

$K_{m\acute{a}x}$: Intensidad máxima de esfuerzo

$K_{m\acute{i}n}$: Intensidad mínima de esfuerzo

Otras ecuaciones para estudiar el crecimiento de grietas en fatiga son generalizaciones y modificaciones de la Ecuación de Paris, las cuales se encuentran explicadas con más detalle en el Apéndice F de la norma API RP-579 ⁽⁵⁾.

Se ha determinado el límite de endurecimiento (σ_e) a 450°C por encima de 10^7 ciclos para el acero 9Cr-1Mo modificado, aplicando ciclos de esfuerzo con $R = -1$ y el método escalonado con “rampas” de $K_t = 1.035$. El valor obtenido para σ_e fue de +/- 270 Mpa (39 Ksi) para 10^7 ciclos, lo cual se considera un valor satisfactorio ^[5].

e) Tenacidad a la fractura. La tenacidad a la fractura mide la resistencia de un material al crecimiento y propagación de una grieta bajo esfuerzos. Diferentes parámetros de tenacidad a la fractura están disponibles según la norma ASTM E-1820, incluyendo el Factor de intensidad de esfuerzo crítico K_{IC} y el Valor de la tenacidad a la fractura, integral J crítica ó J_{crit} .

La tenacidad a la fractura en deformación plana expresada en términos de J (KJ/m²) y K (Mpa√m) está dada para el material 9Cr-1Mo modificado como ^[22]:

$$K_{IC} = \sqrt{\frac{J \cdot E}{1 - \nu^2}} \quad (1.2)$$

Donde

E: Módulo de elasticidad en Mpa

ν : Coeficiente de Poisson ≈ 0.3

Algunos datos disponibles para este material para probetas en orientación longitudinal al proceso de conformación ^[20], corresponden al valor de la integral J_{IC} de 299 KJ/m² y un factor de intensidad calculado K_{IC} de 248 Mpa√m. Blondeau ^[22] reporta valores de $K_{IC} =$

⁵ API RP-579. Recommended practice for Fitness for Service. Appendix F – Materials Properties. 1st ed. Washington: API, Jan., 2000.

287 Mpa√m y $J_{\max} = 460 \text{ KJ/m}^2$, para una aleación 9Cr-1Mo modificada con temperatura de revenido de 750°C.

f) Resistencia a la termofluencia. El fenómeno de termofluencia (creep) se define como la deformación lenta que sufre un material en un rango de esfuerzo y temperatura bajo carga constante. Este fenómeno ocurre en los aceros sometidos a temperaturas cercanas o superiores a 370°C. En general, se presenta a temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de recristalización del metal o aleación, temperatura a la cual los átomos tienen suficiente movilidad, originando un reordenamiento de la estructura con el tiempo^[28].

De todos los parámetros observados en la curva de termofluencia, los más importantes en aplicaciones de ingeniería son la velocidad y el tiempo de ruptura. Los límites de diseño dependientes del tiempo son derivados de las propiedades en termofluencia. Estos parámetros son determinados en los ensayos a alta temperatura de largo tiempo de exposición que incluyen pruebas de esfuerzos de ruptura según la norma ASTM E-139.

Para evaluar datos de ruptura en termofluencia se estiman relaciones entre los valores de esfuerzo de ruptura en función de un parámetro equivalente con el tiempo y la temperatura, expresado normalmente como el Parámetro de Larson Miller, PLM, dado por:

$$\text{PLM} = T (C + \log t) / 1000 \quad (1.3)$$

Donde:

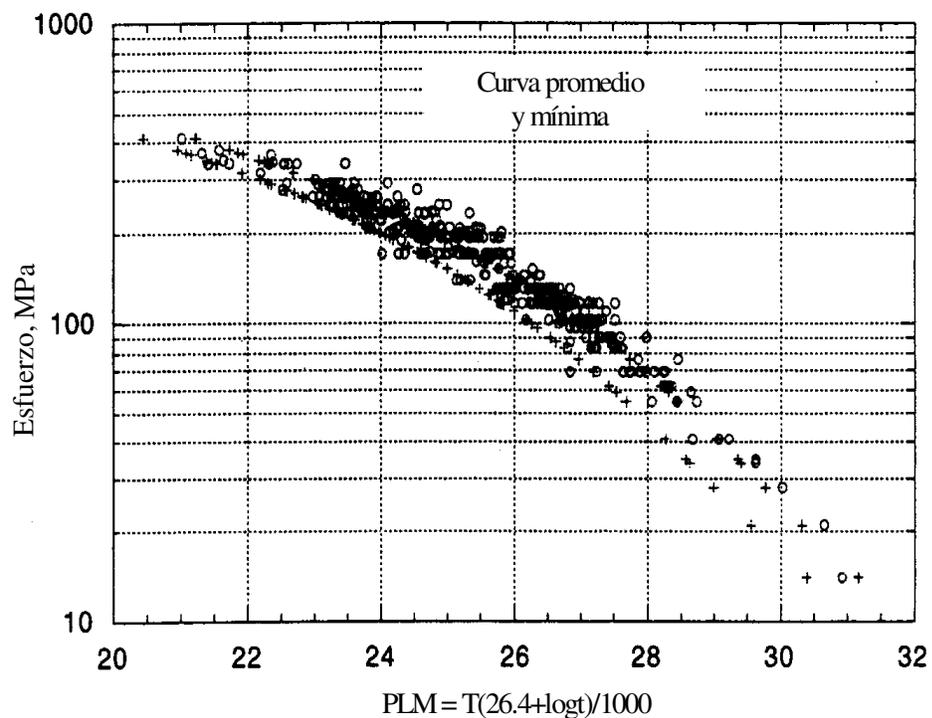
T: temperatura absoluta en K; t: tiempo en horas C : Constante $\cong 30$

En la Figura 1.6 se muestra una curva típica de esfuerzo de ruptura en función del Parámetro LM para un acero Fe-9Cr-1Mo modificado^[27]. A partir de la curva se pueden calcular valores de esfuerzos mínimos de ruptura para un tiempo y temperatura dados. El acero Fe-9Cr-1Mo modificado presenta mayor resistencia al creep y esfuerzos admisibles superiores que un acero inoxidable AISI 304 y que otros aceros ferríticos hasta temperaturas de 650°C^[4-10, 20-23]. La resistencia a la termofluencia se incrementa con el

crecimiento del tamaño de grano, debido a la supresión de la difusión en los límites del mismo.

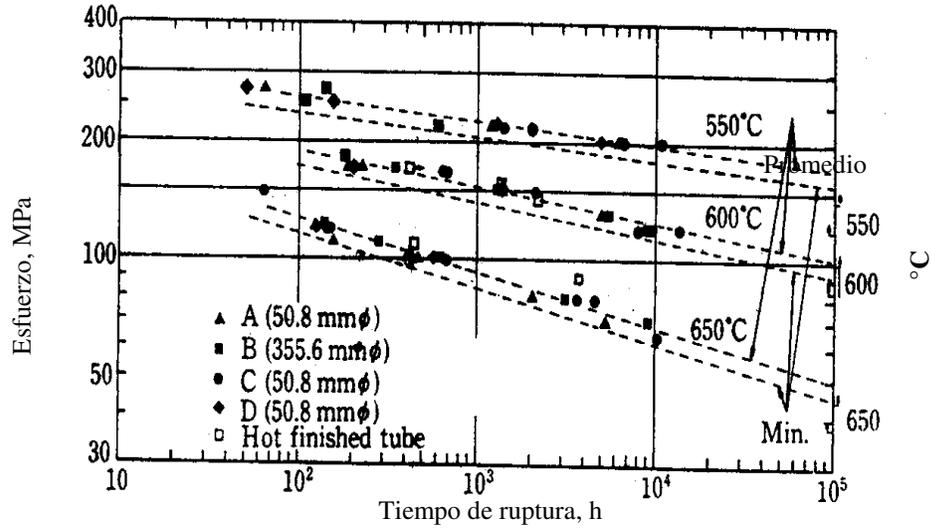
Diversos investigadores han realizado ensayos de creep para evaluar la aleación Fe-9Cr-1Mo modificada a temperaturas entre 500 y 700°C, similares a las temperaturas de exposición en procesos de refinación y petroquímica^[4, 7, 21, 26, 27], los cuales se comparan con los datos de esfuerzo de ruptura en termofluencia obtenidos en el laboratorio de Resistencia de Materiales para el material P91, como se muestra en la Figura 1.7 y 1.8, con datos reportados por Pelabon y Sasaki y coautores^[4, 21]. Los datos extrapolados hasta 10⁵ horas satisfacen los valores mínimos calculados con los esfuerzos admisibles dados por el código ASME.

Figura 1.6 Curva típica para esfuerzo de ruptura en creep para un acero Fe-9Cr-1Mo modificado en función del PLM.



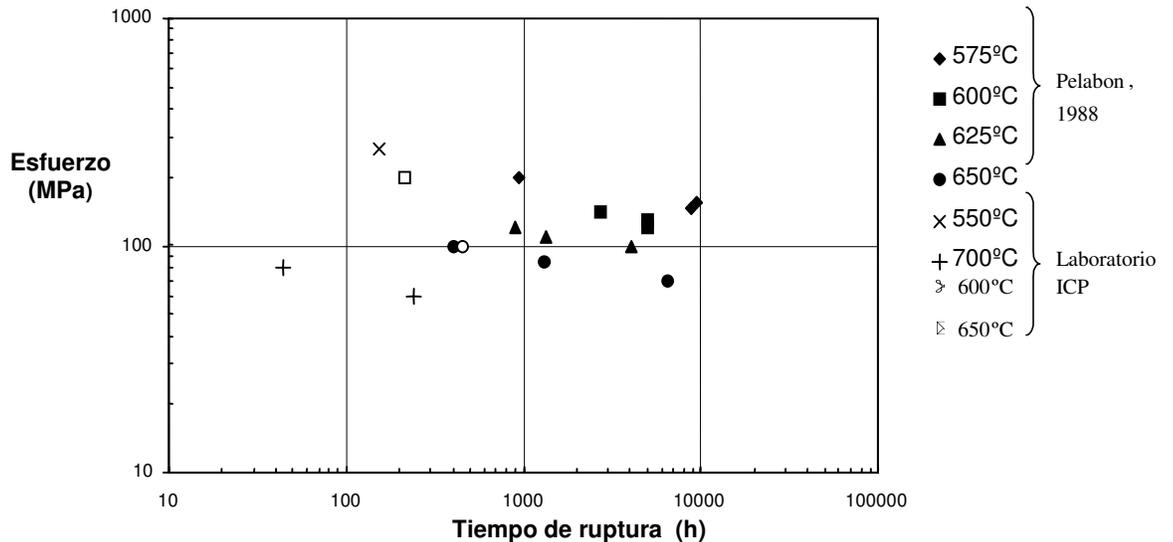
Fuente: Tavassoli, A.A.F. "Materials design for fusion reactors". **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 258-263, 1998. pp. 85-96.

Figura 1.7 Curvas de esfuerzo de ruptura vs. Tiempo a 500, 550 y 650°C. Acero Fe-9Cr-1Mo modificado.



Fuente: Sasaki, T.; Kobayashi, K.; Yamaura, T.; Kasuya, T. and Masuda, T. "Production and properties of seamless modified 9Cr-1Mo steel boiler tubes". Kawasaki Steel Technical Report N° 25, Sept. 1991, pp. 78-87.

Figura 1.8 Datos comparativos de creep para el material P91 a diferentes temperaturas y esfuerzos, obtenidos en laboratorio, comparados con datos de Pelabon^[4].



Considerando el modelo de proyección theta como la suma de los términos primario y terciario de la curva de creep, Ellis^[7] plantea un modelo que describe la curva completa de termofluencia dado por:

$$\epsilon_C = k t^n - A \ln(1 - Bt) \quad (1.4)$$

Donde:

ϵ_C : Deformación en creep; t: tiempo en horas A, B, n, k: Constantes

Otra ecuación derivada de la relación entre velocidad de deformación y deformación en creep esta dada por:

$$\epsilon_C = -A \ln(C - Bt) \quad (1.5)$$

La velocidad mínima de creep, $\hat{\epsilon}_m$, para el final de la segunda etapa del creep se expresa por la relación:

$$\hat{\epsilon}_m = A B \exp. (\epsilon_2 / A) \quad (1.6)$$

Donde: ϵ_2 es la deformación en la segunda etapa del creep.

Aoto y coautores^[26] reportaron varias ecuaciones que describen el comportamiento en creep de una aleación Fe-9Cr-1Mo modificada en estado normalizado y revenido ($N+T$), para valores de deformación y resistencia en creep en función de varias constantes y parámetros, a temperaturas entre 375 y 600°C, normales en equipos de refinación y petroquímica.

Khare y Sikka^[20] describen el comportamiento promedio hasta ruptura por creep de varios productos comerciales de acero Fe-9Cr-1Mo modificado con el siguiente modelo:

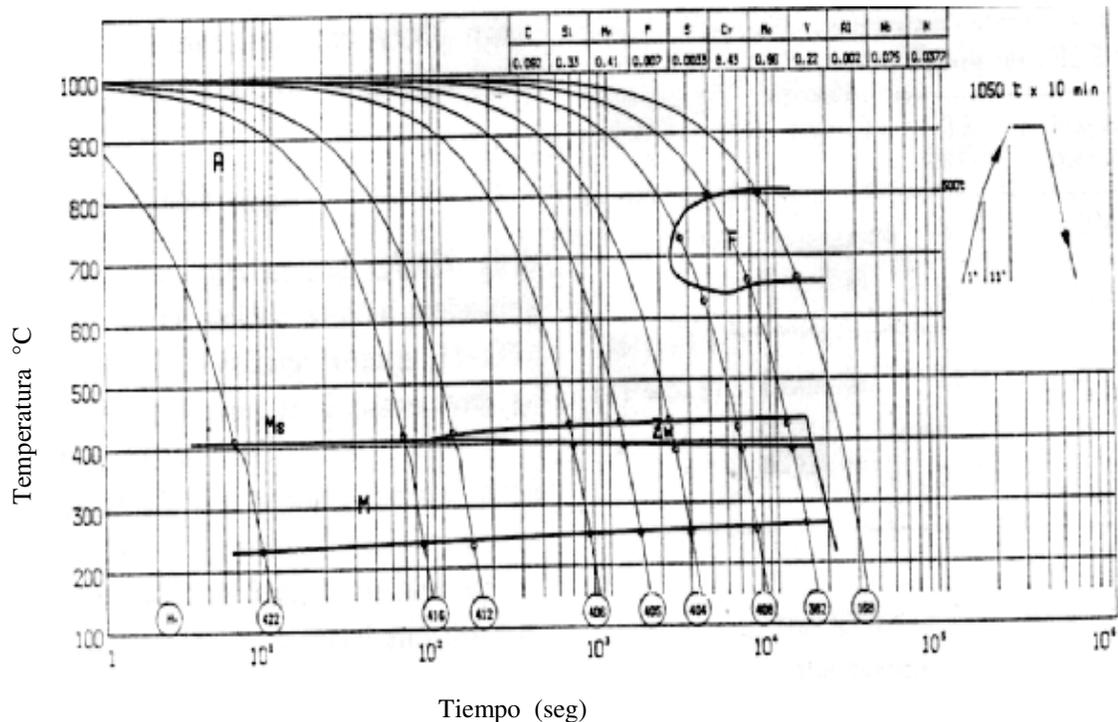
$$\text{Log } t_r = -24,244 - 0,02374\sigma - 2,4871 \text{ Log } \sigma + 31.876/T \quad (1.7)$$

Donde:

t_r = tiempo de ruptura, en horas,
 σ = Esfuerzo aplicado, en Mpa,
 T = Temperatura de ensayo, en Kelvin

1.2.4 Diagramas de Transformación Isotérmica. El diagrama de enfriamiento continuo TCC para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado, permite determinar las transformaciones microestructurales que suceden en el enfriamiento durante un ciclo de temperatura y tiempo conocido. En la Figura 1.9 se muestra el diagrama TCC del acero P91 con las regiones de transformación al enfriar la austenita, zonas de ferrita y martensita, con curvas de velocidad de enfriamiento constante, las cuales al final, dentro del círculo, indican la dureza Vickers de la microestructura resultante^[21].

Figura 1.9 Diagrama de Transformación isotérmica para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado.



Fuente: Sasaki, T.; Kobayashi, K.; Yamaura, T.; Kasuya, T. and Masuda, T. "Production and properties of seamless modified 9Cr-1Mo steel boiler tubes". Kawasaki Steel Technical Report N° 25, Sept. 1991, pp. 78-87.

Se observa el desplazamiento de la nariz del diagrama hacia la derecha por el efecto de los elementos de aleación. La temperatura de austenización se presenta en el rango de 900 a 1200°C, mientras que la temperatura de inicio de la transformación martensítica, Ms, está alrededor de 400°C y la dureza Vickers permanece casi constante sobre un amplio rango de tiempo de enfriamiento hasta 10^4 segundos ^[21]. Otros autores reportan valores de Ms de 360°C y 385°C ^[5, 29]. La temperatura Ms es una temperatura muy importante para la consideración del tratamiento térmico de los aceros. Esta temperatura no puede modificarse al aumentar o disminuir la rapidez de enfriamiento pues es solo función de la composición química.

1.2.5 Diagramas de Fase. En el diagrama de fase o diagrama de equilibrio se identifican las regiones de estabilidad de las diversas fases y las temperaturas de transformación de acuerdo con la composición del material. Para la aleación Fe-9Cr-1Mo modificada se han determinado las temperaturas críticas A_{C1} y A_{C3} , las cuales corresponden aproximadamente a 835°C y 905°C, respectivamente ⁽⁶⁾. En la Figura 1.10 se muestra el diagrama de fases para el sistema 0.1%C-Fe-Cr en el cual se ubica el acero Fe-9Cr-1Mo modificado en función del Cromo equivalente. Se observan los bucles de las fases ferrita, α , y austenita, γ , junto con los diferentes y posibles carburos formados^[30].

Adicionalmente, existen diagramas isotérmicos de estabilidad de fases que permiten predecir las fases estables en el equilibrio de un metal o aleación, a una temperatura constante, en función de variables como la presión parcial de los gases. Los diagramas más comunes son del tipo M-C-O y M-S-O. En el caso de las aleaciones ferríticas, se maneja especialmente el sistema Cr-C-O. Para una temperatura de 620°C, la Figura 1.11 permite explicar termodinámicamente la transformación de carburos^[31]. Así, por ejemplo, a bajas presiones parciales de oxígeno y baja actividad de carbono, la fase de carburos estables es del tipo $M_{23}C_6$.

⁶ A_{C1} corresponde a la temperatura a la cual comienza la formación de la austenita durante el calentamiento

A_{C3} corresponde a la temperatura a la cual la transformación de la ferrita a austenita se completa totalmente, depende de los elementos de aleación.

Figura 1.10 Diagrama de Fases. Sistema 0.1%C – Fe – Cr. Acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

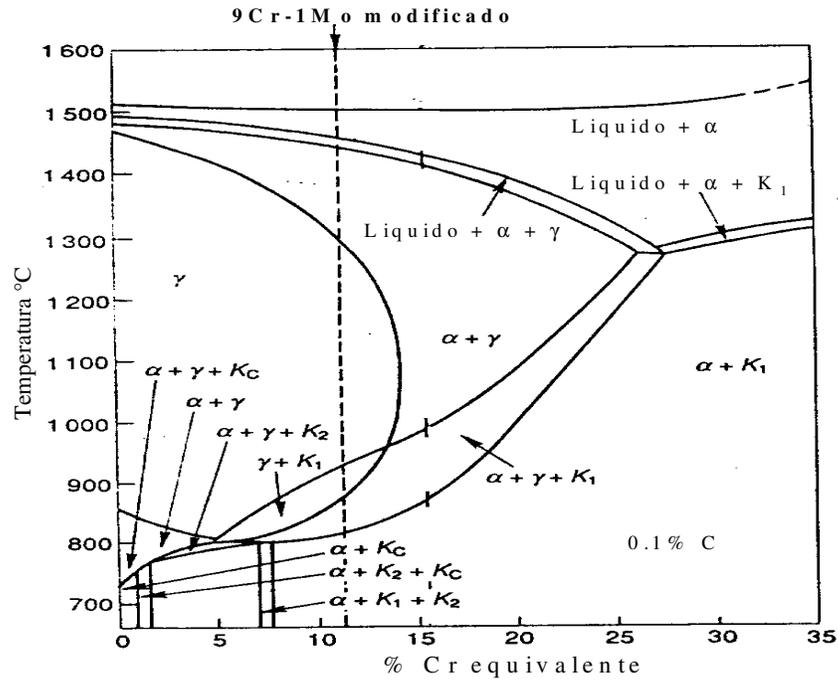
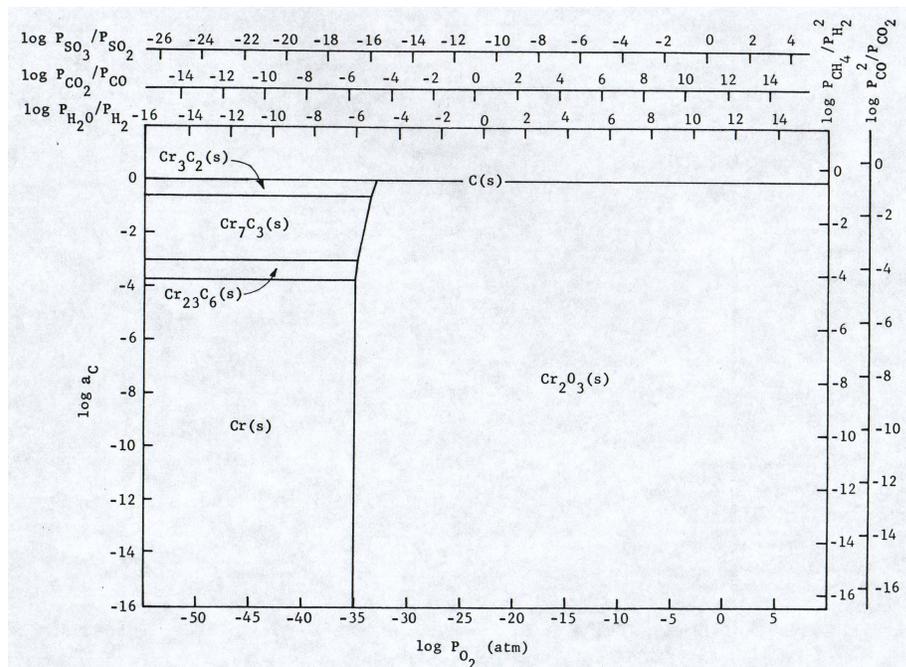


Figura 1.11 Diagrama isotérmico de estabilidad de fases Cr-C-O. Temperatura 620°C.



Fuente: Lai, G.Y. "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990. pp. 47-72.

1.2.6 Tratamientos térmicos. Las condiciones de tratamiento térmico para que el acero Fe-9Cr-1Mo modificado obtenga las mejores propiedades mecánicas han sido determinadas para un normalizado seguido de un revenido, logrando las mejores propiedades de resistencia mecánica a baja y alta temperatura, mayor resistencia al creep y buena tenacidad.

De acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM A-335, el material P91 debe ser normalizado a una temperatura mínima de austenización de 1040°C (1900 F) y hacerle un revenido a 730°C (1350 F) con un enfriamiento al aire como procedimiento final^[19]. Con la temperatura de austenización a 1050°C (1920 F) se evita la masificación de los carburos y el crecimiento de los granos de austenita, y con una temperatura de revenido mínima de 750°C y máxima de 790°C se alcanzan las mejores y óptimas propiedades mecánicas del material^[10, 14, 21, 30, 32, 33].

El normalizado puede realizarse con una velocidad de calentamiento de 100°C (180 F) por hora / pulgada de espesor, con un tiempo de sostenimiento máximo de dos horas y una velocidad de enfriamiento de 130°C (234 F) por hora. Después se realiza el revenido para el relevo de tensiones calentando con una velocidad de 50°C (90 F) por hora, con un tiempo de sostenimiento variable con el espesor del material (una hora por pulgada de espesor) y una velocidad de enfriamiento de 50°C (90 F) por hora^[5].

1.2.7 Estructura metalográfica. De acuerdo con los diagramas de transformación, la aleación Fe-9Cr-1Mo modificada presenta una estructura uniforme de grano fino de martensita revenida con una distribución homogénea de finos precipitados de carburos del tipo $M_{23}C_6$ (M = Cr, Fe, Mo) y carbonitruros de Niobio y Vanadio en la matriz. El tamaño y distribución de los carburos está determinado por la temperatura y el tiempo de sostenimiento durante el tratamiento térmico^[10, 20].

Las pequeñas adiciones de Nb y V en el acero modificado favorecen la formación de carburos (Nb, V)C y carbonitruros finamente distribuidos en la matriz de tamaño menor a

0.1 μm durante el revenido. La mayor resistencia de esta aleación se debe a dos factores principales: primero, las finas partículas precipitadas de carburos M_{23}C_6 nuclean en los carburos o nitruros de Niobio $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ que precipitan en primera 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 y VC en forma de finas láminas embebidas en la matriz. 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 a la termofluencia por largos períodos de tiempo a la temperatura de servicio^[14, 33, 34].

A temperaturas superiores a 650°C hay cambios microestructurales luego de la deformación por creep, que incluyen un reordenamiento y eliminación de dislocaciones y el crecimiento de partículas de carburos. Sin embargo, cuando el material 9Cr-1Mo modificado está sometido a fatiga a temperaturas superiores a 550°C, la estructura de agujas de martensita presenta cambios significativos por efecto de alta temperatura y esfuerzos cíclicos, originando una estructura con granos equiaxiales y un acelerado crecimiento y recristalización de los carburos M_{23}C_6 . La formación de carburos relativamente estables de Mo, V, y Nb ayudan a disminuir y evitar estos procesos^[14].

El análisis metalográfico se realizó en probetas de la sección transversal y longitudinal de un tubo de material Fe-9Cr-1Mo modificado ASTM A-335 P91, de diámetro externo 114.3 mm (4.5”) y espesor de pared de 12,5mm (½”). El análisis de inclusiones se realizó de acuerdo con la norma ASTM E-45 sobre la sección longitudinal⁽⁷⁾, mostrando una morfología de inclusiones de óxidos globulares tipo D, serie fina, con tamaños entre 4 y 20 μm .

⁷ AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for determining the inclusion content of steel. West Conshohocken: ASTM, 1995, 10p. (ASTM E-45).

La microestructura observada luego de realizar ataque químico con el reactivo Nital – Villela's {1:1}, de acuerdo con la norma ASTM E-407, se muestra en la Figura 1.12a, la cual consiste en una estructura uniforme de martensita revenida, de grano fino, con una distribución homogénea de precipitados finos en la matriz, característica de este tipo de material en estado normalizado y revenido.

Figura 1.12a Micrografía del acero P91 nuevo, estructura de martensita revenida con distribución homogénea de finos carburos en toda la matriz. Ataque Nital-Villela's. 500X.



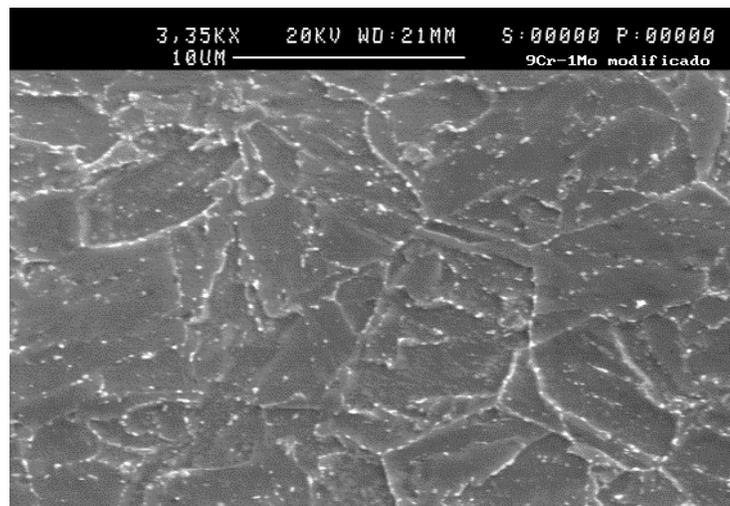
Adicionalmente se realizó un análisis mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (*Cambridge Instruments Stereoscan 240*) para observar la morfología y distribución de los carburos. En la Figura 1.12b se distingue la gran cantidad de carburos dispersos en la matriz, de forma alargada y redondeada, típicos de este material.

1.2.8 Soldabilidad. Este término se refiere a la capacidad de un material para ser soldado bajo condiciones específicas, con el objeto de conformar una estructura mecánica con buen comportamiento a las exigencias del servicio o condiciones de operación.

Los estudios necesarios para caracterizar la soldabilidad de un material incluyen^[7]:

- Evaluación de los diferentes procesos de soldadura
- Determinación de las temperaturas de precalentamiento y tratamiento térmico posterior (PWHT)
- Determinación de la susceptibilidad al agrietamiento en frío y durante etapas de calentamiento
- Tipo de electrodos, materiales de relleno y pase de raíz
- Caracterización de las uniones soldadas

Figura 1.12b Imagen SEM-ICP. Microestructura uniforme de grano fino, con distribución de carburos redondeados dispersos en la matriz.



El acero 9Cr-1Mo modificado presenta menor susceptibilidad al agrietamiento por relevo de tensiones comparado con los aceros Fe-9Cr-1Mo normal y 2¼Cr –1Mo. Esta propiedad se atribuye a la precipitación de finas partículas de carbonitruros de niobio y vanadio, y la menor movilidad del cromo por efecto del vanadio. Los resultados obtenidos en la soldadura de tubos en las refinerías de Barrancabermeja y Cartagena también indican que

este material tiene poca probabilidad de presentar agrietamiento en caliente^[7, 32]. Las buenas características de soldabilidad son efecto de su relativo bajo contenido de carbono, del buen procedimiento de soldadura y del buen control del pos-tratamiento térmico^[29].

Diversas investigaciones se han realizado para evaluar los diferentes procedimientos de soldadura para este material, como GTAW (*Gas Tungsten Arc Welding*), SAW (*Submerged Arc Welding*), GMAW (*Gas Metal Arc Welding*) y SMAW (*Shielded Metal Arc Welding*), reportando buenos resultados con una temperatura de precalentamiento de 204°C, electrodos de bajo hidrógeno y temperatura entre pases de 200 a 290°C, con las temperaturas menores para las secciones más delgadas, lo cual evita en gran medida el agrietamiento asistido por hidrógeno (agrietamiento en frío). Además es necesario un tratamiento posterior al proceso de soldadura (PWHT) a una temperatura aproximada entre 732°C y 746°C, durante una hora por pulgada de espesor, con un mínimo de dos horas para mejorar la tenacidad de la zona afectada por el calor (HAZ)^[6, 7, 21, 23, 29, 32-37].

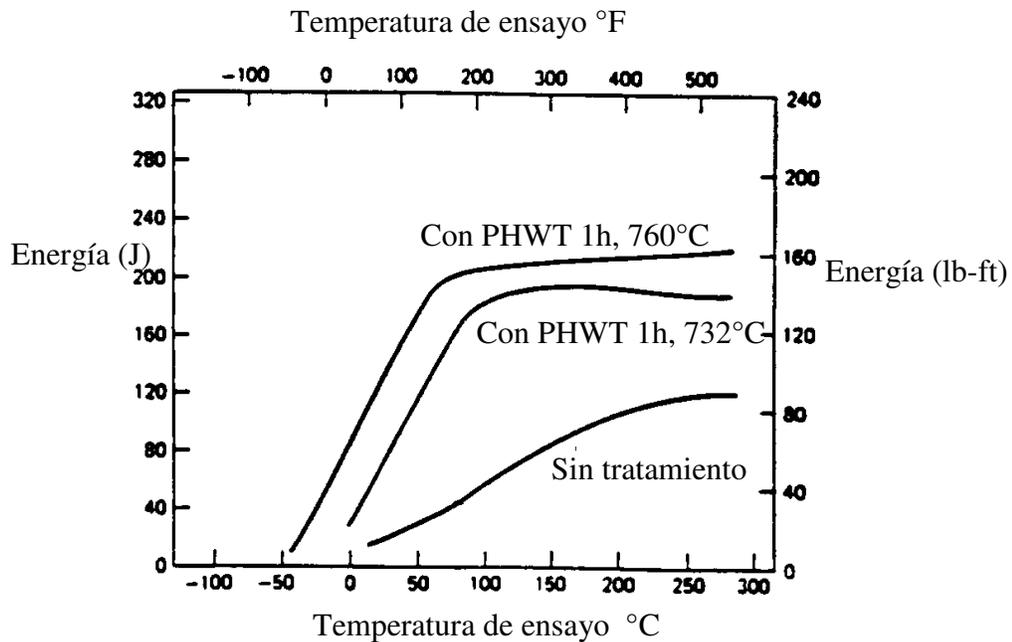
El cálculo del “carbono equivalente” usado comúnmente para establecer la temperatura de precalentamiento de aceros normales, ha mostrado ser inadecuado para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado^[7]. Bellanca y colaboradores^[29] recomiendan mantener la junta soldada libre de humedad hasta que se realice el tratamiento térmico posterior a la soldadura, para evitar un posible daño por SCC (*Stress Corrosion Cracking*). Además es indispensable un control preciso de las temperaturas mediante el uso de termopares que aseguren un adecuado tratamiento.

En la Figura 1.13 se muestra el efecto del post-tratamiento sobre la tenacidad evaluada por ensayo de impacto con entalla Charpy-V, en un material soldado Fe-9Cr-1Mo modificado. Se observa el aumento en la tenacidad del metal soldado según la temperatura y tiempo de tratamiento, con un valor óptimo en el rango de 732 a 760°C^[23].

La resistencia a la ruptura por termofluencia analizada en de la unión de tuberías soldadas, disminuye comparativamente con la obtenida en el metal base, debido posiblemente al

ablandamiento generado por cambios microestructurales localizados en el límite de la zona afectada por el calor (HAZ) y el metal base, el cual es susceptible de presentarse en aceros ferríticos Fe-Cr-Mo de alta resistencia con estructura martensítica, debido a las diferencias microestructurales anteriormente observadas. Este tipo de daño es conocido como agrietamiento Tipo IV, el cual afecta principalmente la resistencia a la termofluencia del material soldado^[7, 21, 23, 30]. Un tratamiento desarrollado para evitar el agrietamiento Tipo IV en el acero P91, consiste inicialmente en normalizar la sección a una temperatura de 1040°C y un revenido parcial en un rango de 650 a 677°C, seguido de la soldadura de la sección y el relevo de tensiones en el rango de 730 a 760°C^[7, 23].

Figura 1.13 Efecto del tratamiento post soldadura sobre la energía de impacto de un acero P91.



Fuente: Viswanathan, R.; Berasi, M.; Tanzosh, J. and Thaxton, T. "Ligament Cracking and the use of Modified 9Cr-1Mo Steel (P91) for Boiler Headers". American Society of Mechanical Engineers, PVP Vol. 201, 1990, New York, pp. 97-104.

1.2.8.1 Electrodo recomendados. Se reconoce que existe un gran desarrollo en electrodos consumibles para los procesos de soldadura del material Fe-9Cr-1Mo modificado, debido a

las altas exigencias de desempeño por las mayores condiciones de temperatura y presión en la operación de equipos. La correcta selección de los consumibles es de vital importancia para prevenir fallas prematuras en los componentes estructurales. Algunas consideraciones a tener en cuenta son:

- Control de elementos de aleación en rangos específicos para asegurar una buena resistencia a la termofluencia en ambientes agresivos a alta temperatura y presión:

Carbono: 0.08 – 0.13%

Niobio: 0.04 – 0.08%

Vanadio: 0.15 – 0.30%

Nitrógeno: 0.03 – 0.07%

Manganeso: 1.3% Máx.

Níquel: 0.7% Máx.

La suma de los contenidos de Mn y Ni no debe exceder 1.5% para evitar cambios microestructurales indeseables durante el tratamiento térmico post-soldadura^[7, 35]. Los elementos adicionados para mejorar las propiedades en termofluencia pueden afectar las propiedades de tenacidad así, en el caso del niobio se requiere un porcentaje mínimo para asegurar una adecuada resistencia y tenacidad^[35].

- Adecuada resistencia de la soldadura a baja y alta temperatura para asegurar la integridad de la estructura mecánica por largos tiempos de exposición.
- El metal soldado debe presentar alta tenacidad después del tratamiento post-soldadura para evitar fallas en la soldadura durante altas presiones y en paradas de las plantas, con valores mínimos de energía absorbida de 41 J^[23, 35]. Compañías como *Böhler Thyssen* de Alemania y *American Filler Metals* de Estados Unidos han desarrollado consumibles

de marca registrada de acuerdo con las especificaciones de la AWS (Sociedad Americana de Soldadura)⁽⁸⁾.

1.3 APLICACIONES INDUSTRIALES

Para la selección y aplicación de un material en procesos que trabajan a alta temperatura, deben tenerse en cuenta las siguientes propiedades y consideraciones técnicas^[29]:

- Coeficiente de expansión y conductividad térmica
- Resistencia a la termofluencia y a la fatiga térmica y mecánica
- Consideraciones de resistencia / peso de acuerdo con las dimensiones
- Resistencia a la oxidación y a la tensión a alta temperatura
- Soldabilidad y eliminación de juntas disímiles
- Facilidad de fabricación, fácil reparación y mantenimiento
- Disponibilidad y Experiencia en el manejo
- Alta relación beneficio / costo.

Actualmente, las plantas industriales operan a altas temperaturas y presiones para incrementar la eficiencia de los procesos, lo cual hace del acero T91/P91 una solución técnica y económica superior a otros materiales. Este material obedece las especificaciones de diseño, planeación, fabricación y operación de las modernas plantas en construcción, y cumple con las bases de las 5 E's: Ecología, Eficiencia, Elasticidad, Experiencia y Economía. La aplicabilidad del Fe-9Cr-1Mo modificado en los nuevos proyectos beneficia sustancialmente esta tendencia^[11].

Las mejores propiedades del acero Fe-9Cr-1Mo modificado, han motivado el cambio de tuberías y accesorios (cabezales, válvulas) como una solución técnica y económica

^h La clasificación para electrodos recubiertos de acuerdo con la AWS para los procesos SAW, GMAW, GTAW presenta la designación B9 para aleaciones 9Cr-1Mo modificado. Las marcas registradas de estas dos compañías son las siguientes:

- Böhler Thyssen: Thermanit MTS 3 (AWS ER90S-B9), especificado para TIG y MIG; y Thyssen Chromo 9V (AWS ER9015-B9), especificado para SMAW.
- American Filler Metals: Electrodo de bajo hidrógeno especificados como AFM E9015-B9 y AFM E9018-B9.

superior, comparado con otros aceros ferríticos (2¼Cr-1Mo, 9Cr-1Mo) e inoxidables austeníticos (AISI 304, 321 y 347) en muchas plantas de generación de energía y de refinación y petroquímica en países como Japón, Brasil, Estados Unidos, Corea, Alemania, Inglaterra y Dinamarca^[10, 11, 23, 29]. Es muy empleado en reactores de hidrotatamiento donde se requiere buena resistencia mecánica a alta temperatura, alta resistencia a la termofluencia, resistencia al ataque y a la fragilización por hidrógeno^[22]. Adicionalmente, la futura generación de reactores de hidrotatamiento requerirán mayor temperatura y mayores presiones de hidrógeno para óptima operación y mejoramiento de eficiencia.

La excelente resistencia mecánica a alta temperatura lo hace muy atractivo en la industria de generación termoeléctrica y termonuclear. La resistencia a la fluencia se incrementa por la precipitación de carbonitruros de Niobio y de Vanadio^[10, 11, 15, 21-23, 27]. Estas propiedades mecánicas pueden mejorarse por tratamientos termomecánicos controlados en proceso, seguidos de un revenido a alta temperatura, aunque la microestructura resultante es inestable a altas temperaturas de operación^[14]. Como material fundido, se han fabricado válvulas para generadores de vapor cíclicos, de gran tamaño, que soportan temperaturas entre 566 a 649°C y presiones hasta de 34.5 Mpa (500Ksi)^[15]. En calderas y recipientes a presión, el código ASME lo ha incluido como material de construcción^[20, 22, 23, 38].

En colectores y tuberías de supercalentadores y recalentadores de calderas que generan vapor a temperaturas de 538°C y presión de 26 Mpa (380 Ksi), sujetos a termofluencia y fatiga térmica, donde la susceptibilidad a la fractura en uniones soldadas y orificios es frecuente, se prefiere el acero Fe-9Cr-1Mo modificado como solución potencial a estos problemas. La alta resistencia mecánica permite el uso de menores espesores de pared, y debido a su bajo coeficiente de expansión térmica y alta conductividad se obtiene una disminución en los esfuerzos térmicos y daños por fatiga. La reducción en peso y la influencia sobre la eficiencia térmica y finalmente sobre la productividad de los equipos, lo hacen económicamente atractivo^[4-11, 20-23, 29]. Las aplicaciones futuras estarían enfocadas a la fabricación de rotores de turbinas, alabes para compresores y turbinas, tuberías y

colectores para calderas de generación supercrítica (mayor temperatura y presión), quemadores, tubos de generadores de reactores nucleares^[10, 13, 39].

1.3.1 Experiencia en servicio a nivel mundial. Como se mencionó anteriormente, gracias a la atractiva combinación de propiedades que ofrece el material Fe-9Cr-1Mo modificado, se viene utilizando en plantas industriales en muchos países desarrollados desde 1980. En la Tabla 1.3, se incluye un resumen de las plantas donde actualmente se utiliza, las condiciones de operación, tipo de componente y material original reemplazado.

Tabla 1.3 Relación de plantas industriales con reemplazo de materiales típicos por acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

País	Planta	Condiciones de operación		Componente	Material original
		Temperat. °C	Presión psi		
Alemania ⁱ	Scholven	540	3074	Tubería principal y colector supercalentador	½Cr-½Mo- ¼V
	Munchen	540	2915		
	Ensdorf	530	464		
	Walheim	540	2944		
Alemania y Dinamarca ⁱⁱ	Hebler	605	4350	Colectores y Supcalentador	
	Bexbach	600	3626		
	Schkopau	565	4132		
	Schwarze	570	4118		
	Nefo	580	4495		
	Boxberg	588	4132		
	Lubeck	607	4350		
	Nideraussen	599	3844		
Japón	Kawagoe	566	4510	Colectores y Accesorios	2¼ Cr-1Mo
	Chubu Electric Power	565	4500	Colector y tubería principal	
	Tokyo Electric	610	3626		
Sur Africa	Ratcliffe Power			Colector de salida	2¼ Cr-1Mo
Brasil	Copene/Bahia	533		Líneas de vapor	2¼ Cr-1Mo
Estados Unidos	Dayton Power	540	3805	Colectores y Supercalentador	2¼ Cr-1Mo
	Lower Colorado	540	1860	Sobrecalentador secundario	1¼ Cr- ½ Mo
	Tennessee Valley	593		Supercalentador	AISI 321
	American Electric Power	593		Supercalentador secundario	AISI 304
	Detroit Edison	538		Recalentador	AISI 347
Canadá	Ontario Hydro	538		Recalentador	AISI 304H
	Ontario Hydro	538		Supercalentador secundario	2¼ Cr-1Mo

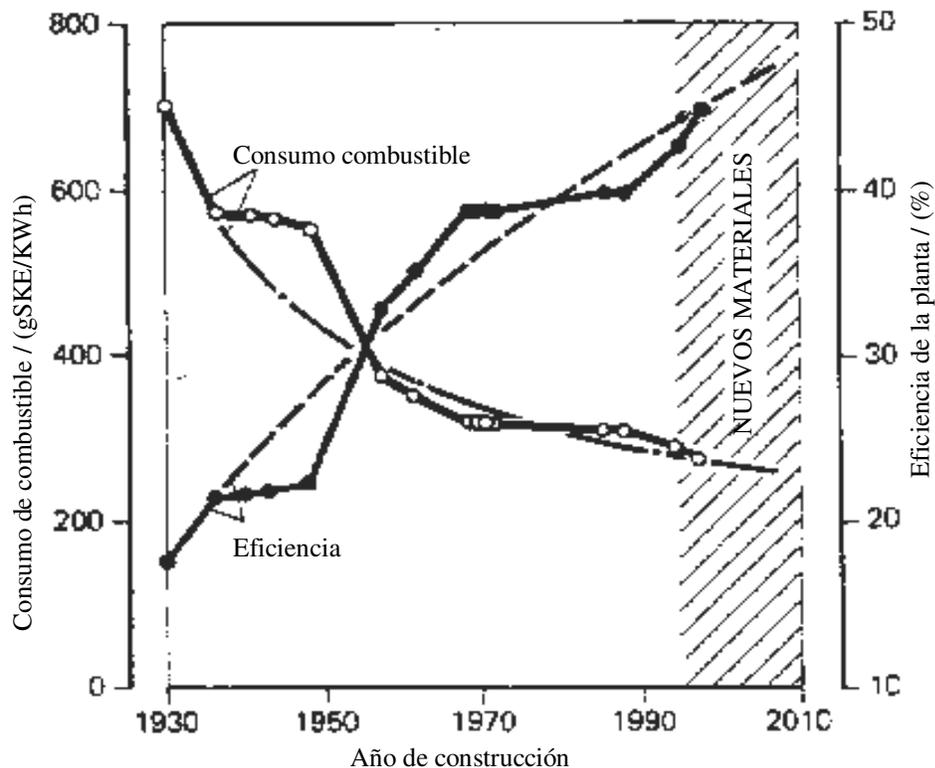
Inglaterra	Central Electric	590-620		Supercalentador	2¼ Cr-1Mo
------------	------------------	---------	--	-----------------	-----------

ⁱ Plantas actuales con cambio de material

ⁱⁱ Plantas nuevas con aumento de condiciones de operación (mayor eficiencia) operando con combustibles fósiles (carbón, lignito o gas). Fuente: Referencias [10, 11, 20, 23, 39].

La tendencia a incrementar los parámetros de operación con el fin de disminuir las emisiones contaminantes y mejorar la eficiencia de los procesos industriales, busca con el uso de la aleación P91, aumentar las condiciones actuales de temperatura y presión de 550°C y 286 bar (4300 psi) a condiciones de temperatura y presión iguales o superiores a 587°C y 310 bar (4650 psi), con el correspondiente aumento en la eficiencia de las calderas industriales desde 42 al 47%. En la Figura 1.14 se muestra un esquema de la evolución en el porcentaje de eficiencia de las plantas hasta el año 2010. Esta tendencia esta actualmente en desarrollo particularmente en Alemania, Dinamarca y Japón, con una capacidad de generación termoeléctrica por planta entre 400 y 900MW con combustibles fósiles (carbón, lignito y gas)^[11, 39].

Figura 1.14 Esquema de evolución del porcentaje de eficiencia térmica en plantas de generación termoeléctrica^[11].



Fuente: Bendick, W.; Haarman, K.; Ullmann, K. and Zschau, M. "Use of P91 in Europe and overseas", ASME Joint International Power Generation Conference, Phoenix-AZ, Oct. 2-6, 1994, pp.1-6.

2. DIFUSIÓN EN ESTADO SÓLIDO

La difusión es un proceso de transporte de masa a través de la masa, favorecida por el potencial químico, la temperatura y los gradientes de concentración del componente que difunde. En general, el flujo ocurre desde la zona de mayor concentración hacia la de menor concentración. El término "difusión" se refiere entonces al flujo microscópico de materia y no a los movimientos atómicos o moleculares individuales, tal como lo expusieron Bernard y coautores^[40], Verhoeven^[41], Valencia^[42], Borg y Dienes^[43], Porter y Easterling^[44], y Darken y coautores^[45].

Los estudios de difusión en gases se iniciaron con las observaciones de Parrot y Graham entre 1829 a 1833, quienes la interpretaron como un proceso molecular interesante sin llegar a formular leyes básicas sobre el fenómeno. La difusión en líquidos fue estudiada por Brueke y Graham entre 1843 y 1850, pero fue Fick en 1855 quien formuló un modelo matemático para la difusión, similar al de conducción de calor desarrollados por Fourier o al de Ohm que describe la conducción eléctrica.

En estado sólido, la construcción o ruptura de enlaces químicos requiere del movimiento difusivo de iones o átomos. Como resultado, la energía y los mecanismos de difusión controlan la cinética de casi todas las reacciones químicas en estado sólido, tal como ocurre con la corrosión de metales y aleaciones a alta temperatura. La difusión es entonces de considerable importancia tecnológica, industrial y económica.

Es posible estudiar la difusión desde dos puntos de vista: a) Un enfoque fenomenológico, importante para el control de procesos, donde la pregunta es ¿Cómo se puede medir la difusión en términos de parámetros cuantificables?, b) Un enfoque atomístico, útil para la

comprensión de mecanismos de difusión. En esta tesis se hará uso de ambos para tratar de explicar el fenómeno de carburación y oxidación simultánea que ocurre en un acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuesto en ambientes con gases de combustión e hidrocarburos a alta temperatura.

El procedimiento para determinar la velocidad de difusión es similar al utilizado en los estudios de cinética química: primero se establece una velocidad experimental usando una ecuación de difusión adecuada; segundo, se determina la constante de reacción; en este caso sería el coeficiente de difusión y se determina su dependencia de la concentración, de la temperatura y de la presión. Finalmente los resultados se relacionan con la composición y la microestructura de la aleación para postular un mecanismo probable, el cual será validado por experimentación o por cálculos teóricos.

2.1 ECUACIONES FUNDAMENTALES DE DIFUSIÓN

Para un sistema binario (i, j) de estado bien definido, isotérmico, isobárico y monofásico, la primera ley de Fick establece que la cantidad de sustancia que pasa por unidad de tiempo a través de una área unitaria normal a la dirección de la difusión, es proporcional al gradiente de concentración del componente que se difunde en una dirección dada:

$$J_{ij} = - \left(D_{ij,x} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_{ij,y} \frac{\partial C_i}{\partial y} + D_{ij,z} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = - D_{ij} \nabla C_i \quad (2.1)$$

J_{ij} : Flujo que difunde del componente i en j, [mg/cm².s]

D_{ij} : Difusividad de i en j, o coeficiente de difusión, [cm²/s]

$\frac{\partial C_i}{\partial x}$: Gradiente de concentración de i, [mg/cm⁴]

∇C_i : Laplaciano de concentración de i

Cuando no existe un estado estable, es decir, cuando la concentración en algún punto cambia con el tiempo, debe hacerse un balance de masa que entra y que sale de un elemento de volumen dado, con lo cual se llega a la segunda ley de Fick o ecuación de continuidad, expresada así:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ij} \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) = D_{ij} \nabla^2 C_i \quad (2.2)$$

ó

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = - \left(\frac{\partial J_{ij}}{\partial x} + \frac{\partial J_{ij}}{\partial y} + \frac{\partial J_{ij}}{\partial z} \right) = - \nabla \cdot J_{ij} \quad (2.3)$$

∇ : Laplaciano del flujo que difunde

t : tiempo

Tanto la primera como la segunda ley de Fick son aplicables a la cuantificación de la difusión en estado sólido, tal como ocurre en la oxidación y en la carburación. Para la solución de estas ecuaciones se requieren ciertas condiciones restrictivas:

Que la difusión se dé en estado estable; en este caso D_{ij} no depende de la posición y $(\partial C / \partial t) = 0$. El problema se reduce a resolver la ecuación diferencial. Esta situación es típica de la difusión de un gas a través de un metal.

a) Que la difusión se dé en estado no estable. Las condiciones cambian ya que, asumiendo que D_{ij} no cambia con la posición, se tiene que $(\partial C_i / \partial t) = D_{ij} \nabla^2 C_i$ es el problema a resolver. Esta ecuación permite hallar la concentración en función de la posición y del tiempo, $C_i(x, t)$.

2.2 SOLUCIONES DE LAS ECUACIONES DE DIFUSIÓN

Se enfocará el análisis al caso del coeficiente de difusión constante, restringiéndolo además al flujo unidimensional no estacionario, el cual es el de más frecuente aplicación en el

estudio de fenómenos de corrosión a alta temperatura, para condiciones ideales de soluciones muy diluidas y la difusión de un solo componente.

Las soluciones se clasifican en tres métodos característicos: 1) Una solución tipo función error o gaussiana, denominada método de superposición y reflexión; 2) Una solución tipo serie trigonométrica o de Bessel o método de separación de variables y 3) Una solución utilizando las transformadas de Laplace, este es un método operacional que conduce a las mismas soluciones de los dos anteriores y es aplicable a toda clase de problemas de difusión.

2.2.1 Método de Superposición y Reflexión. Aplicable para depósitos delgados sobre superficies, tal como ocurre en la oxidación interna y la carburación de aleaciones. El método de solución consiste en proponer una función solución e imponer condiciones iniciales y de contorno. Para una cantidad de soluto M depositada en forma de una delgada capa en el extremo de una placa semi-infinita de sección A y si el sistema es mantenido a una temperatura T por un tiempo t, la concentración del soluto en la matriz del material [N° de átomos / Vol.] se puede expresar por:

$$C_i(x,t) = \frac{\alpha}{(4\pi D_{ij}t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D_{ij}t}\right) \quad (2.4)$$

Donde:

$$\alpha = M / A$$

λ : Distancia normal a la superficie del depósito (profundidad de capa oxidada o carburada).

Para comprobar que (2.4) es solución de la segunda ley de Fick (2.2) son necesarios dos pasos: 1) Efectuar la correspondiente diferenciación y 2) verificar que (2.4) cumpla con las condiciones:

$$\begin{aligned} C &\rightarrow 0 \quad \text{para} \quad [x] > 0 \quad \text{y} \quad t \rightarrow 0 \\ C &\rightarrow \infty \quad \text{para} \quad x = 0 \quad \text{y} \quad t \rightarrow 0 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Puede comprobarse además que la cantidad del material permanece constante e igual al depositado para todo tiempo, ya que suponiendo que en $t = 0$ se disuelve todo el material difundente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} C_i(x, t) dx = 0 \quad (2.6)$$

De (2.4) puede calcularse el plano $x(t) = k(D_{ij} t)^{1/2}$ que representa la profundidad de penetración del componente que difunde con una concentración instantánea y creciente con el tiempo.

2.2.2 Método de Separación de Variables. Se supone en este caso que si $C(x, t)$ es una solución de (2.2), entonces puede escribirse como producto de dos funciones: $X(x)$ que depende solo de la coordenada x y $T(t)$ del tiempo.

$$C_i(x, t) = X(x) T(t) \quad (2.7)$$

Diferenciando (2.7) y sustituyendo en (2.2), se tiene que:

$$\frac{1}{D_{ij} T} \frac{dT}{dt} = \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} \quad (2.8)$$

Como T y X son funciones en que t y x pueden ser variadas independientemente, surge que (2.8) es posible si ambos lados son iguales a una constante. Esta constante debe ser necesariamente negativa porque en caso contrario la ecuación temporal conduciría a una concentración creciente en el tiempo. Si se llama $-\gamma^2$ a esa constante, resulta:

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\gamma^2 \quad y \quad \frac{d^2 X}{dx^2} + \gamma^2 X = 0 \quad (2.9)$$

Cuyas soluciones son:

$$T(t) = T_0 \exp(-\gamma^2 D_{ij} t) \quad y \quad X(x) = A_0 \text{sen}(\gamma x) + B_0 \text{cos}(\gamma x) \quad (2.10)$$

y agrupando quedaría:

$$C_i(x, t) = [A_0 \text{sen}(\gamma x) + B_0 \text{cos}(\gamma x)] T_0 \exp(-\gamma^2 D_{ij} t) \quad (2.11)$$

Esta ecuación es válida cualquiera sea la elección de γ , entonces la sumatoria de soluciones de la forma de la ecuación (2.11) será también solución. Por lo tanto en su forma más general, la solución de la segunda ley de Fick en coordenadas cartesianas y difusión unidimensional será:

$$C_i(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} [A_n \operatorname{sen}(\gamma_n x) + B_n \operatorname{cos}(\gamma_n x)] \exp(-\gamma_n^2 D_{ij} t) \quad (2.12)$$

donde:

$-\gamma^2$: Constante que permite que $T \rightarrow 0$, cuando $t \rightarrow \infty$

A_m, B_m : Constantes de integración

T_0 : función Bessel de orden 0.

Esta solución es matemáticamente extensible a problemas bi y tridimensionales.

2.2.3 Método Utilizando Transformadas de Laplace. Este método es utilizado para un arreglo donde una región finita es ocupada inicialmente por el difundente y la otra no, como sucede en la difusión de gases entrando o saliendo de sólidos. En este caso la ecuación diferencial parcial lineal (2.2) se puede resolver utilizando la transformada y la inversa de Laplace, suponiendo además que:

1) En la interfaz, para todo $t > 0$, la $C_i = C_0/2$, C_0 es la máxima solubilidad en la aleación, lo que implica que la velocidad de difusión es independiente de la concentración, $D_{ij} \neq C_i$, y el decaimiento es simétrico a la acumulación.

2) El espesor del metal base es infinito, comparado con la profundidad que avanza el elemento que difunde. Para $x > 0$ se cumplen las condiciones frontera:

$$\begin{aligned} C_i(x=0, t) &= \frac{C_0}{2} \\ C_i(x=\infty, t) &= 0 \\ C_i(x, t=0) &= 0 \quad \text{condición inicial} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Aplicando la transformada de Laplace a (2.2), utilizando t como variable independiente:

$$C_i(x, \xi) = \frac{C_0}{2} \left[\frac{1}{\xi} e^{-x \sqrt{\xi/D_{ij}}} \right] \quad (2.14)$$

Aplicando la transformada inversa:

$$C_i(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D_{ij}t}} e^{-y^2} dy \right] \quad (2.15)$$

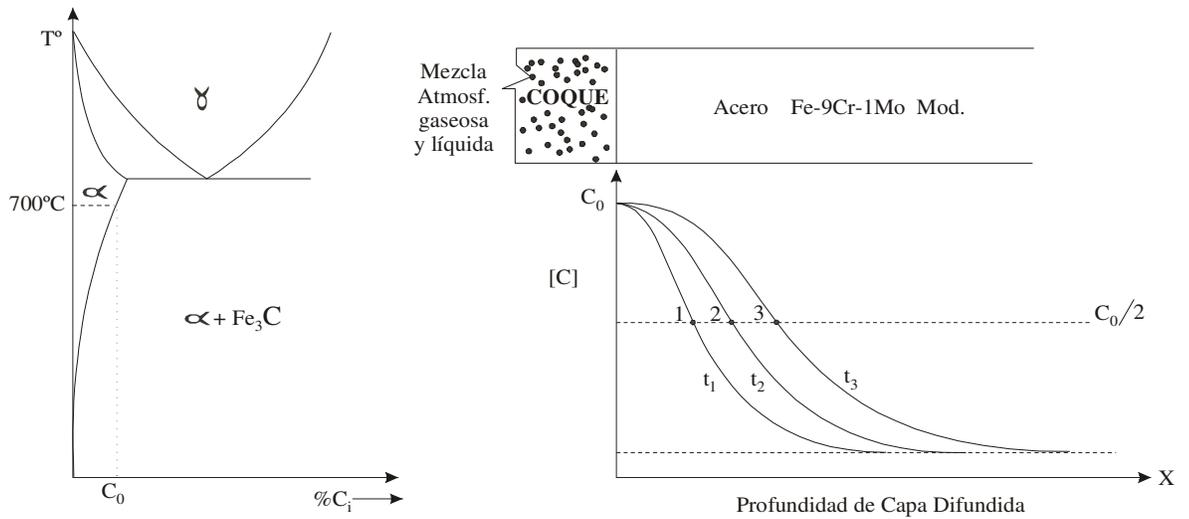
La función con la integral se denomina función error y la solución se puede reescribir como:

$$C_i(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[1 - \text{ferr} \frac{x}{2\sqrt{D_{ij}t}} \right] \quad (2.16)$$

Los valores de *ferr* están dados en tablas. A la ecuación (2.16) se le denomina solución de Grube. Si la concentración C_i del lado derecho del par de difusión de la Figura 2.1 tiene un valor finito $C_1 < C_0$, la solución de Grube es:

$$C_i(x, t) = C_1 + \frac{C_0 - C_1}{2} \left[1 - \text{ferr} \frac{x}{2\sqrt{D_{ij}t}} \right] \quad (2.17)$$

Figura 2.1 Diagrama esquemático del perfil de difusión del componente *i* en una aleación ferrítica.



Cuando D_{ij} es variable, caso que sucede frecuentemente en la práctica debido a fluctuaciones de temperatura y a cambios de composición, en este caso $D_{ij} = D(x)$ y

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) = \frac{\partial D_{ij}}{\partial x} \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_{ij} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (2.18)$$

Cuando D_{ij} varía con la composición, que es el caso más frecuente en materiales metálicos, la solución para $C_i(x, t)$ no es factible, pero permite evaluar D_{ij} a partir de datos experimentales. Se supone que $C_i = C \left(\frac{x}{\sqrt{t}} \right)$

2.3 DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

La transformación de la ecuación (2.18) fue hecha por Boltzman en 1894 y utilizada por Matano para hallar $D(C_i)$ en 1933, la cual se puede expresar así^[42, 45]:

$$D(C_i) = D_{ij} = \frac{-\frac{1}{2} \int_{C_0}^{C_i} \lambda \, dC_i}{\frac{dC_i}{d\lambda}} \quad (2.19)$$

con $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$

$C = C_0$ cuando $(dC / dx) = 0$

En sólidos, los átomos de una especie *i* se difunden más rápido que otra *j*, produciendo diferencias de concentración interna. Esta variación se conoce como efecto Kirkendall, aplicable en el estudio de la difusión con marcadores a partir de 1947, lo cual fue verificado después de trabajos realizados en este sentido por Hartley en 1946 y Smigelskas y Kirkendall en 1947^[42, 45].

A partir de 1948, con los trabajos realizados por Darken usando marcadores, se iniciaron los intentos para describir los mecanismos de difusión en componentes multi-elemento. Darken estableció que para un par de difusión de elementos puros en contacto:

$$J_A = -D_{AB} A \frac{\partial n_A}{\partial x} ; \quad J_B = -D_{BA} A \frac{\partial n_B}{\partial x} \quad (2.20)$$

J_A, J_B : Flujo de átomos de A y B respectivamente

D_{AB}, D_{BA} : Difusividad de los átomos A en B y viceversa

n_A, n_B : Átomos por unidad de volumen de A y B

D_{AB}, D_{BA} , se conocen como difusividades intrínsecas y varían con la composición y la posición. Suponiendo una sección transversal constante y que $n_A + n_B = \text{constante}$, que en las probetas en estudio no existen porosidades y que los marcadores tienen igual magnitud en velocidad pero en sentido contrario, Figura 2.2, la velocidad de marcadores queda expresada entonces como:

$$V = (D_{AB} - D_{BA}) \frac{\partial x_A}{\partial x} \quad (2.21)$$

donde

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad y \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (2.22)$$

La ecuación (2.22), es conocida como la primera ecuación de Darken, por analogía con la segunda ley de Fick.

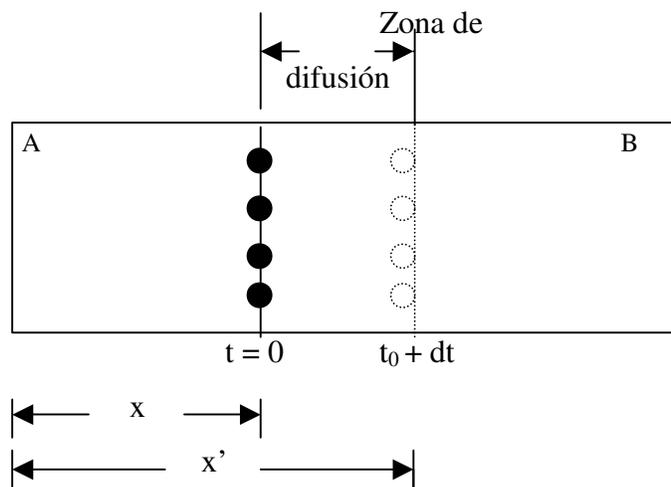
Darken describió su segunda ecuación para difusión unidireccional así:

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial x_A}{\partial x} \right] \quad (2.23)$$

donde

$$D_{ij} = x_B D_{AB} + x_A D_{BA} \quad (2.24)$$

Figura 2.2 Movimiento de marcadores respecto a un punto fuera de la zona de difusión.



Para determinar las difusividades intrínsecas D_{AB} , D_{BA} se propusieron dos métodos:

- 1) Considerando la difusividad aproximadamente constante, es decir, que varía muy ligeramente con la composición, conocido como método Grube.
- 2) Analizando datos experimentales de difusión, ideado por Matano, donde D_{ij} es función de la composición. En este caso

$$D_{ij}(C_i) = \frac{1}{2t} \frac{\partial z}{\partial x_A} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} z dx_A \quad (2.25)$$

t = Tiempo de exposición

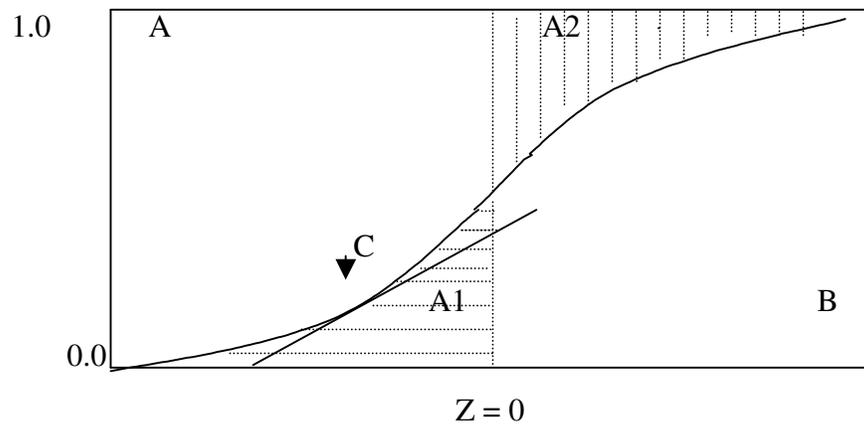
x_A : Concentración de A

x_{A1} : Concentración de A en un punto donde no es afectada por la difusión

z : Distancia desde la intercara de Matano, Figura 2.3.

La intercara de Matano es el punto $z = 0$, se determina gráficamente y corresponde a la línea que hace iguales las áreas A1 y A2.

Figura 2.3 Intercara de Matano ($z = 0$), donde las áreas A1 y A2 son iguales



El método de Matano consiste en trazar la curva de penetración con los datos experimentales, luego se coloca la intercara, que coincide con la posición de los

marcadores. Para calcular $D_{ij}(C_j)$ en un punto dado C, se determina el área y el recíproco de la pendiente. Con estos datos y la ecuación (2.24) se calcula $D_{ij}(C)$, D_{AB} , D_{BA} ya que, $V = dz/dt = z/2t$. En un experimento dado se conoce t y con la Figura 2.3 se puede determinar z para un x_A dado, con lo cual se calcula V. Con los valores de D, V y $\partial x_A/\partial t$ se pueden calcular D_{AB} y D_{BA} , utilizando las ecuaciones de Darken (2.21), (2.22) y (2.23).

2.4 VARIACIÓN DE D_{ij} CON LA TEMPERATURA

El coeficiente de difusión también varía con la temperatura. Empíricamente se ha encontrado que:

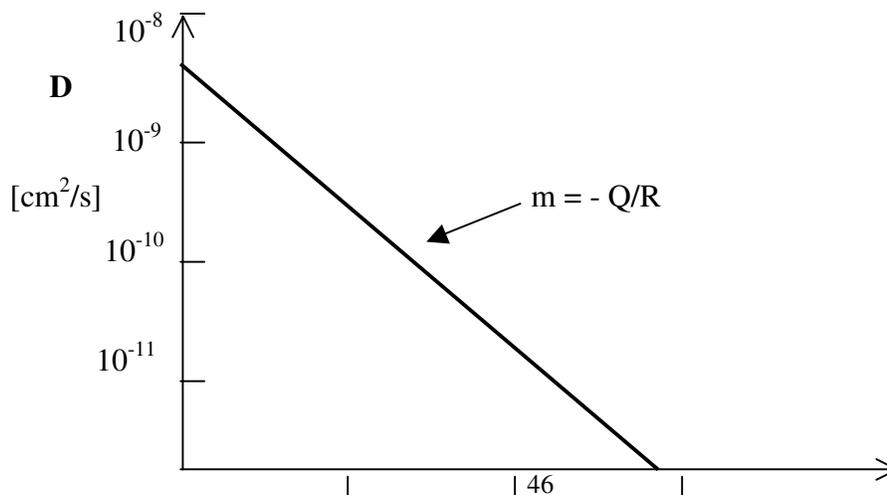
$$D_{ij} = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (2.26)$$

D_0 : Constante [cm^2 / s]

Q: Energía de activación [cal / mol]

Donde D_0 y Q pueden variar con la composición pero son independientes de la temperatura. Graficando $\ln D_{ij}$ vs. $1/T$ se obtiene una línea recta con pendiente $d \ln D_{ij} / d(1/T) = -Q/R$ y el intercepto $\ln D_0$ se deduce cuando $(1/T) = 0$, Figura 2.4.

Figura 2.4 Esquema de variación del coeficiente de difusión D_{ij} con la temperatura



10^{-12}

0,8

0,9

1,0

$1/T * 10^{-3}$

2.5 MECANISMOS DE DIFUSIÓN

La difusión en los sólidos ocurre por deslizamiento relativo de átomos y moléculas. En general, hay interés en dos aspectos de la difusión en sólidos: a) el desplazamiento de átomos ó moléculas químicamente idénticas o auto difusión; b) el desplazamiento de átomos y moléculas diferentes químicamente, tal como ocurre en aleaciones binarias o multi-elementos y en los fenómenos de corrosión a alta temperatura.

A través de los años se han propuesto diferentes mecanismos para explicar el movimiento de los átomos en un arreglo cristalino. En general, se pueden agrupar en dos clases: a) los que implican el movimiento de un solo átomo a un tiempo y b) los que involucran el desplazamiento cooperativo de dos ó más átomos. El flujo unidireccional de átomos en un arreglo cristalino está dado por:

$$J_i = \frac{1}{2} \alpha^2 \Gamma \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (2.27)$$

Ecuación idéntica a la primera ley de Fick, donde:

α : Distancia que saltan los átomos durante la difusión

Γ : Saltos promedio por segundo de cada átomo

$\frac{\partial C_i}{\partial x}$: Variación de la concentración en dirección x.

En cualquier estructura cristalina, la difusividad atómica se puede representar por:

$$D_{ij} = b\alpha^2 \nu \quad (2.28)$$

Donde b es una constante que depende de la estructura y ν es la frecuencia de vibración atómica.

Los átomos oscilan alrededor de sus puntos de equilibrio con una frecuencia ν y ocasionalmente las oscilaciones pueden superar la barrera energética y saltar a una distancia α . Estos saltos de un sitio a otro originan la difusión por alguno de los siguientes mecanismos:

- a) Mecanismo de lugares vacantes (vacancias), apreciable a altas temperaturas. Es el mecanismo dominante en los metales y aleaciones.
- b) Mecanismo intersticial, predominante en soluciones y compuestos intersticiales donde átomos muy pequeños como N, C, B, H, O, difunden a través de los espacios interatómicos del solvente.
- c) Mecanismo de intersticialidad. En este caso los átomos intersticiales, grandes, se mueven desplazando otro átomo hasta una nueva posición intersticial.
- d) Mecanismo de apiñamiento. Implica el desplazamiento de varios átomos desde su posición de equilibrio. La difusión ocurre por movimiento en la dirección de la línea de átomos.
- e) Mecanismo de intercambio. Movimiento cooperativo de átomos adyacentes intercambiando posiciones. Este mecanismo requiere mucha energía y por tanto no se considera relevante en la difusión en metales.

- f) Mecanismo de anillo de Zener. Propuesto por Zener en 1950 para explicar la auto difusión. Es una forma generalizada del mecanismo de intercambio, generado por las vibraciones térmicas, es muy posible que se dé en estructuras BCC.
- h) Difusión en dislocaciones y límites de grano. Mecanismos de difusión propuestos como más factibles y actualmente en etapa de investigación.

Los materiales sólidos tienen defectos como límites de grano, límites de fase y dislocaciones que están dentro de la trayectoria o camino de difusión, lo cual afecta o varía la aplicación de las leyes de Fick. Estos defectos tienen alta energía y la frecuencia de saltos es mayor comparada con el resto de la red (caminos de alta difusividad). La segregación de átomos hacia los límites de grano, interfases y dislocaciones es de gran importancia y aplicación tecnológica para explicar diferentes fenómenos a escala metalúrgica como por ejemplo:

- Endurecimiento por deformación de aceros debido a la difusión de C y N en dislocaciones
- Fragilización por revenido en aceros de baja aleación por segregación de impurezas como Sb, Sn, P y As.

En cuanto a la difusión en límites de grano y en superficies libres, la difusión superficial D_s puede jugar un importante papel en muchos fenómenos metalúrgicos, pero en promedio el área total de límites de grano es mayor que el área superficial, siendo la difusión en límites de grano la de mayor importancia, lo cual se explica porque los átomos que difunden a través de los límites de grano difunden con mayor rapidez comparados con los que avanzan a través de la red.

Los conceptos antes discutidos aplican para aleaciones y sistemas simples y de una fase, los cuales tienen un tratamiento y solución de las ecuaciones de difusión por diferentes métodos matemáticos, esto se hace muy difícil y complicado para sistemas multifásicos y ternarios.

3. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE OXIDACIÓN – CARBURACIÓN – SULFIDACIÓN

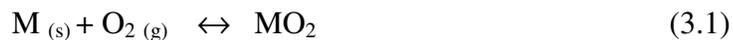
En este capítulo se analizan los aspectos termodinámicos más relevantes relacionados con los fenómenos de corrosión a alta temperatura en forma individual, utilizados como herramienta básica para obtener información aproximada de las fases sólidas estables en la superficie del metal o aleación. Posteriormente, con referencia a una mezcla de gases multicomponente, se analiza la termodinámica en una atmósfera oxidante – carburante simultánea y el efecto modificador de una concentración fija de H_2S .

3.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA OXIDACIÓN

El fenómeno de oxidación es considerado como la reacción de corrosión más importante a alta temperatura. Los metales y aleaciones se oxidan cuando son expuestos en aire o en ambientes con alto potencial de oxígeno, a elevada temperatura, con un fuerte efecto de la temperatura sobre la velocidad de oxidación^[46].

Muchos procesos a alta temperatura usan exceso de aire para lograr una combustión completa del combustible, obteniendo así un ambiente “oxidante” con oxígeno molecular, O₂ libre, y productos gaseosos de combustión como N₂, CO₂, CO y H₂O. Cuando la combustión tiene lugar bajo condiciones estequiométricas o subestequiométricas resulta un ambiente “reductor” con bajos potenciales de oxígeno. En estas condiciones la concentración de oxígeno es controlada por las relaciones entre las presiones parciales P_{H2}/P_{H2O}, P_{CO}/P_{CO2} o P_{SO2}/P_{SO3}, y la cinética de oxidación tiende a ser poco perceptible.

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°) para la formación del óxido, considerando la reacción:



$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_{MO_2}}{a_M \cdot P_{O_2}} \right) \quad (3.2)$$

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

$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^\circ / RT)} \quad (3.3)$$

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:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^2 \cdot P_{O_2}} \right) \quad (3.5)$$

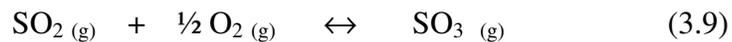
$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \frac{1}{(P_{H_2}/P_{H_2O})^2} \quad (3.6)$$

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



$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \frac{1}{(P_{CO}/P_{CO_2})^2} \quad (3.8)$$

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



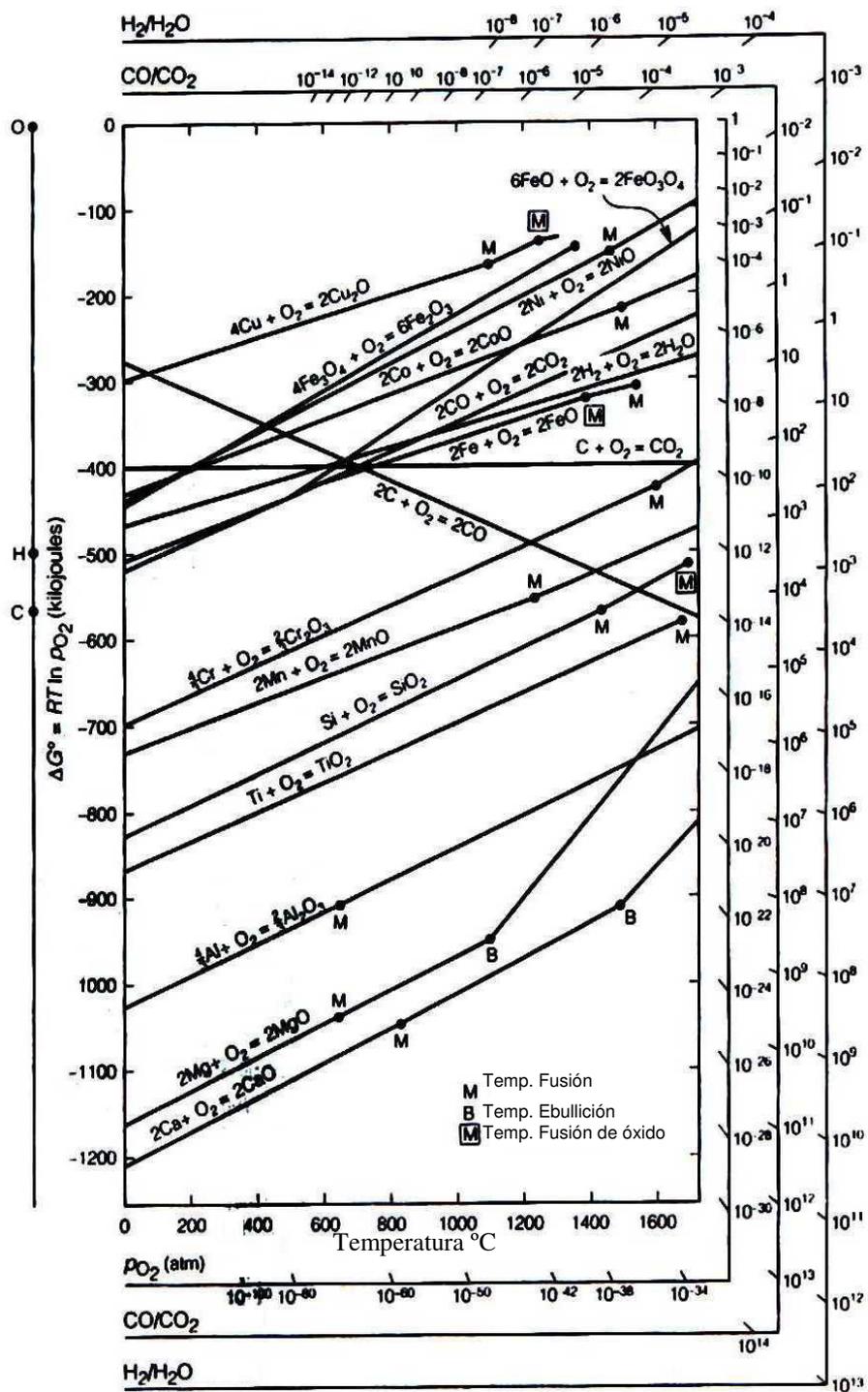
$$P_{O_2} = e^{(\Delta G^0/RT)} \frac{1}{(P_{SO_2}/P_{SO_3})^2} \quad (3.10)$$

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 3.1 [46, 47]. 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 altamente estables tienen valores más negativos de ΔG° , 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 (3.3), (3.6) y (3.8) 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 reales propuestas.

Figura 3.1 Diagrama de Ellingham para óxidos metálicos. Energías libres estándares de formación en función de la temperatura.



Fuente: Lay, G.Y. "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990, pp. 47-72.

3.2 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA CARBURACION

Las atmósferas carburantes pueden contener mezclas de gases como CO, CO₂, CH₄, H₂ y dependiendo de la relación CO/CO₂ en los gases de combustión se puede presentar una atmósfera carburante o descarburante, de acuerdo con las actividades de carbono y el potencial de oxígeno. Si la relación es muy alta, la atmósfera será carburante y se hace más agresiva con bajas actividades de oxígeno^[46, 47, 48].

La condición termodinámica para predecir si una aleación presentará carburación o descarburación depende de la actividad del carbono (a_C) en el ambiente y al interior de la aleación, lo cual puede ser descrito de la siguiente forma:

a) La aleación tiende a ser carburada o a ganar carbono del ambiente cuando:

$$a_C \text{ ambiente} \gg a_C \text{ aleación}$$

b) La aleación tiende a ser descarburada, o perder carbono de la matriz metálica cuando:

$$a_C \text{ ambiente} \ll a_C \text{ aleación}$$

Termodinámicamente la actividad de carbono en el ambiente se determina de acuerdo con las especies gaseosas presentes como CO, CH₄ y H₂, según las siguientes reacciones:



La actividad del carbono en el ambiente, a_C , a partir de la ecuación (3.11) puede ser calculada por:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C \cdot P_{H_2O}}{P_{CO} \cdot P_{H_2}} \right) \quad (3.14)$$

Reordenando se obtiene a_C :

$$a_C = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (3.15)$$

Igualmente la a_C a partir de la ecuaciones (3.12) y (3.13) puede ser calculada como:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C \cdot P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \right) \quad (3.16)$$

$$a_C = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left(\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \right) \quad (3.17)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{a_C \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4}} \right) \quad (3.18)$$

$$a_C = e^{-\Delta G^\circ / RT} \left(\frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \right) \quad (3.19)$$

Las reacciones (3.11) y (3.12) muestran una disminución de a_C con el incremento de la temperatura, mientras que con la reacción (3.13) se observa un efecto inverso. Si el ambiente contiene CO, CH₄, CO₂ la actividad del carbono está determinada por la reacción de descomposición del CH₄.

La actividad del carbono en el metal o en la aleación en el equilibrio con el ambiente puede determinarse usando similares principios termodinámicos. Para aceros al carbono, la actividad del carbono puede ser estimada asumiendo que está en equilibrio con la cementita (Fe₃C):



$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{Fe_3C}}{a_c \cdot a_{Fe}^3} \right) \quad (3.21)$$

Asumiendo la a_{Fe_3C} y la a_{Fe} como la unidad, se obtiene:

$$a_{C_{metal}} = e^{\Delta G^0 / RT} \left(\frac{1}{(a_{Fe})^3} \right) \quad (3.22)$$

Para el caso de un acero ferrítico, el calculo de la actividad del carbono en la aleación se realiza teniendo en cuenta solamente la formación del carburo de cromo más probable $Cr_{23}C_6$:



$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{(a_{Cr_{23}C_6})^{1/6}}{(a_{Cr})^{23/6} \cdot a_c} \right) \quad (3.24)$$

Asumiendo la $a_{Cr_{23}C_6}$ como la unidad, se obtiene:

$$a_{C_{aleación}} = e^{\Delta G^0 / RT} \left(\frac{1}{(a_{Cr})^{23/6}} \right) \quad (3.25)$$

El ambiente puede ser caracterizado en términos de a_c y P_{O_2} para determinar la relativa severidad del potencial de carburación. Ambas variables se relacionan para una temperatura específica en los llamados Diagramas Isotérmicos de Estabilidad de Fases en los sistemas metal - carbono - oxígeno (M-C-O). Estos diagramas de estabilidad pueden derivarse de los diagramas de energía libre estándar y permiten predecir las posibles fases estables que la aleación puede formar en la interfaz metal-gas. En el caso de las aleaciones ferríticas, se manejan los sistemas Fe-C-O y Cr-C-O para una temperatura específica, que permiten explicar termodinámicamente la transformación de carburos desde la interfaz hacia el interior de la aleación, como se muestra en la Figura 3.2a y 3.2b^[49].

Figura 3.2a Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Fe-C-O a 620°C.

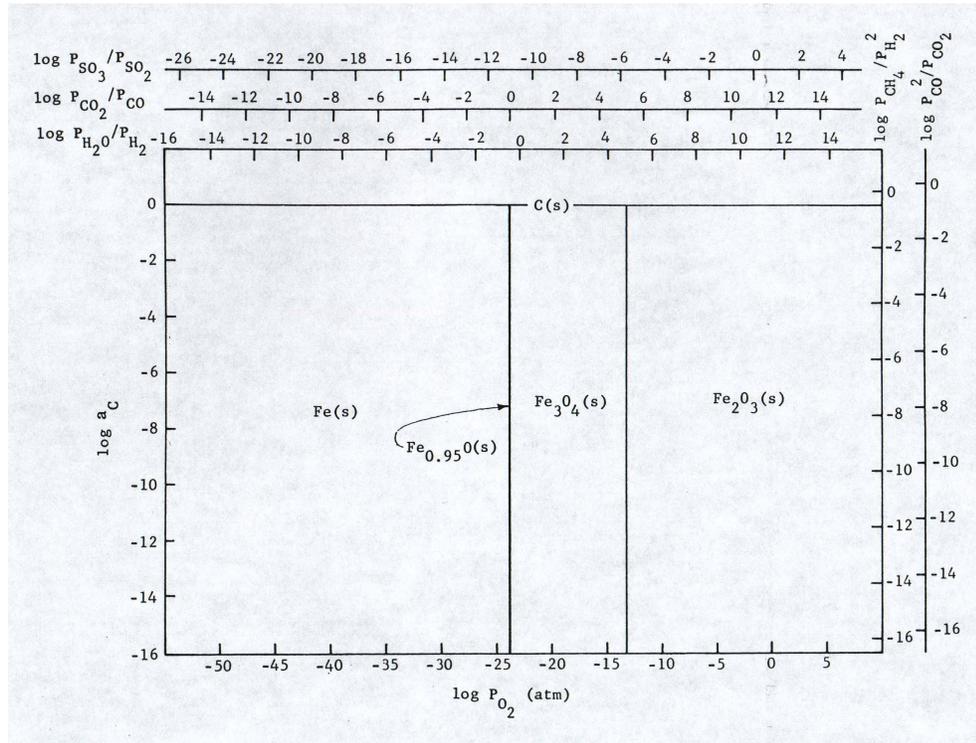
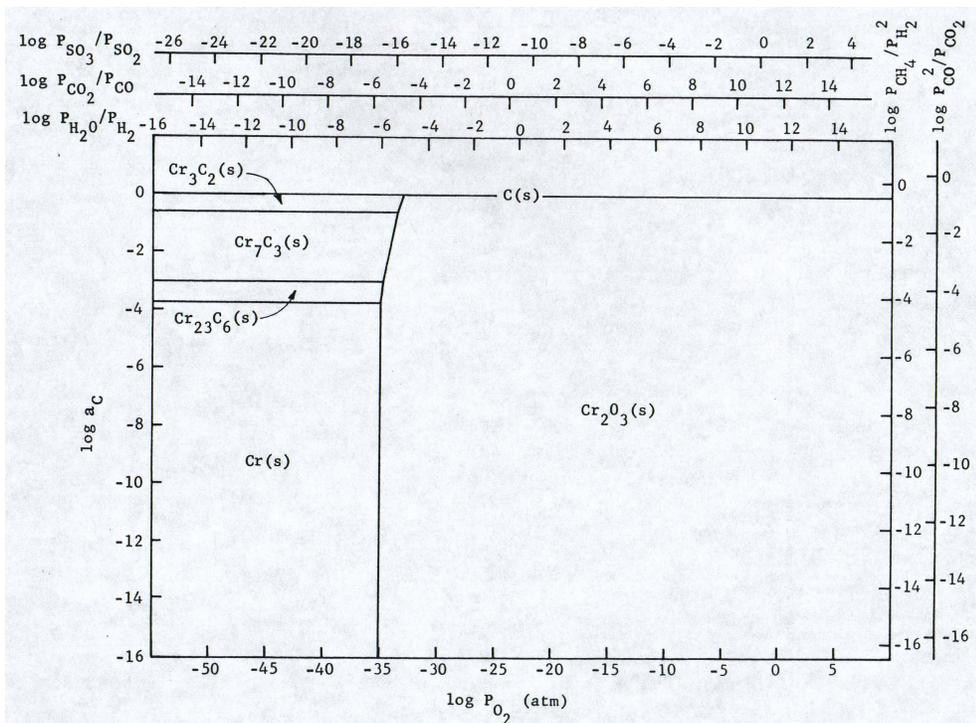


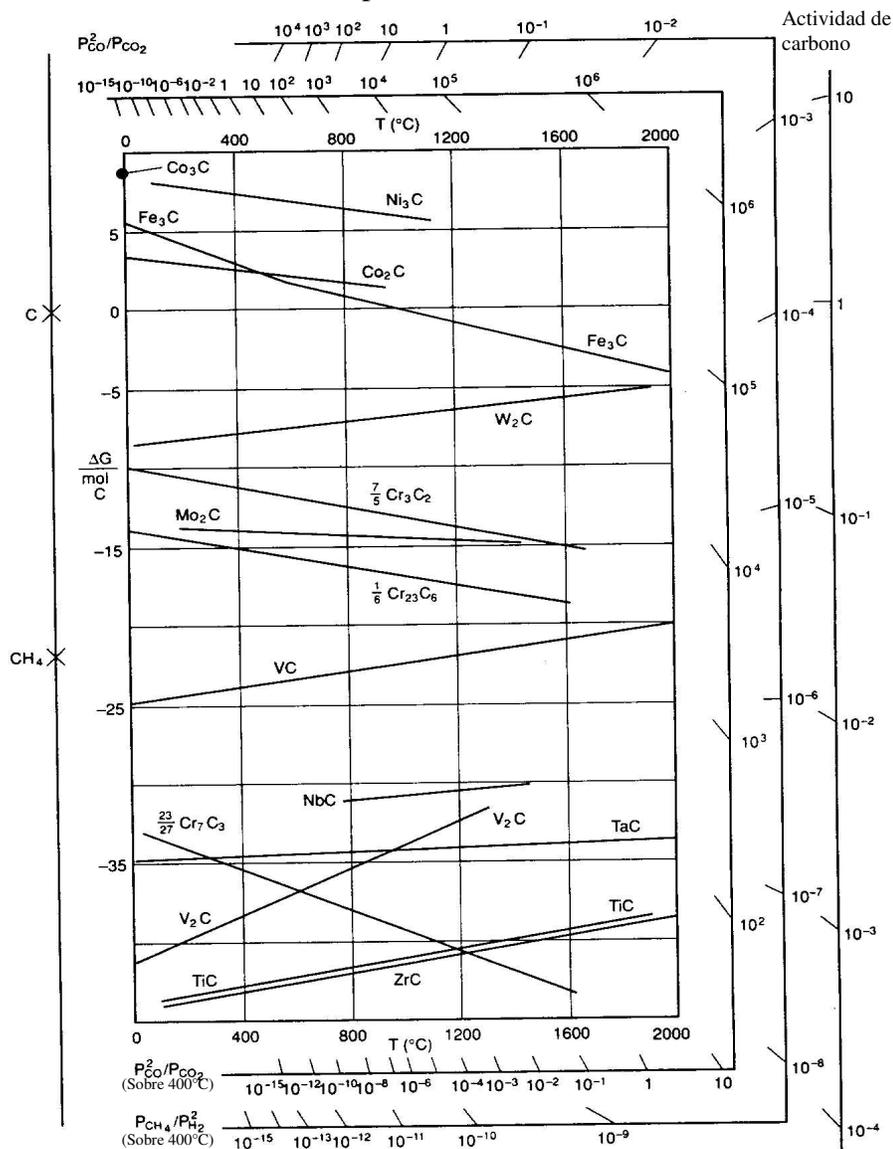
Figura 3.2b. Diagrama de estabilidad de fases para el sistema Cr-C-O a 620°C.



Fuente: Hemmings, P.L. and Perkins, R.A.^[49]. pp: 4-49, 4-26.

En el caso del acero Fe-9Cr-1Mo modificado, el cual presenta adición de elementos como Nb y V formadores de carburos, es importante conocer la relativa estabilidad de estos carburos a alta temperatura mediante los Diagramas de Ellingham que relacionan la energía libre estándar de formación en función de la temperatura para diversos carburos metálicos, como se muestra en la Figura 3.3.

Figura 3.3 Diagrama de Ellingham para carburos metálicos. Energías libres estándares de formación de carburos en función de la temperatura^[46].



Fuente: Lay, G.Y.^[46].

3.3 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA SULFIDACIÓN

El azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes en los diferentes ambientes industriales que trabajan a alta temperatura. Este elemento se presenta normalmente como una impureza en el combustible. Cuando se realiza combustión con exceso de aire (atmósfera oxidante) el azufre contenido en el combustible reacciona con el oxígeno para formar SO_2 y SO_3 . Los ambientes oxidantes son mucho menos corrosivos que los ambientes reductores, en los cuales el azufre se encuentra como H_2S ; sin embargo, la sulfidación en un ambiente oxidante o reductor es acelerada cuando se presentan otras impurezas como sodio, potasio y cloro, los cuales reaccionan durante la combustión formando sales o compuestos eutécticos de baja temperatura de fusión, resultando en un daño corrosivo más severo conocido como Corrosion en caliente (*Hot Corrosion*)^[46-48, 50].

Cuando la combustión en los procesos industriales se realiza bajo condiciones estequiométricas y subestequiométricas se generan mezclas de gases como H_2 , H_2S , CO , CH_4 y otros hidrocarburos. En este caso el ambiente es reductor y se caracteriza por bajos potenciales de oxígeno.

En muchos casos, los metales y las aleaciones poseen resistencia al ataque por sulfidación cuando en su superficie se forman capas de óxido de cromo en ambientes con bajos potenciales de oxígeno, observándose en varios casos una competencia entre las reacciones de oxidación y sulfidación. Así, con baja actividad de oxígeno, el ambiente tiende a ser sulfidante; si ocurre lo contrario, dominará el fenómeno de oxidación. La sulfidación es entonces controlada por las actividades del azufre y del oxígeno en el ambiente corrosivo.

Los ambientes industriales con presencia de azufre se agrupan en tres categorías diferentes:

- Mezcla de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ y vapor de azufre con actividades de oxígeno muy bajas, con capas de Cr_2O_3 no estables termodinámicamente.
- Mezcla de gases con ambientes reductores con actividades de oxígeno suficientemente altas, con formación de capas de Cr_2O_3 termodinámicamente estables.

- Ambientes con presencia de SO₂.

Para la formación del sulfuro metálico (MS) a partir de un metal bivalente y en un ambiente que contiene moléculas de vapor de azufre (S₂), la presión parcial en equilibrio puede ser determinada a partir del cambio de energía libre estándar (ΔG°) para la formación del sulfuro, considerando la reacción:



$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_{MS}}{a_M \cdot (P_{S_2})^{1/2}} \right) \quad (3.27)$$

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

$$P_{S_2} = 2e^{(\Delta G^0/RT)} \quad (3.28)$$

La actividad del azufre, a_s, en vapores de azufre de especies moleculares S_n tiene la siguiente aproximación:

$$a_s = K (P_{S_n})^{1/n} \quad , \text{ con } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.29)$$

Para la sulfidación en mezclas de H₂S-H₂, la presión parcial de azufre P_{S₂} resulta de la reacción de disociación:



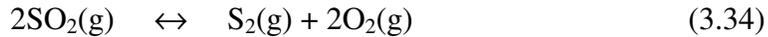
$$pS_2 = K (P_{H_2S} / P_{H_2})^2 \quad (3.31)$$

También es necesario considerar la reacción de transferencia de azufre (en contraste con las mezclas de CO₂/CO y H₂O/H₂) según la siguiente expresión:



Esta reacción es muy importante cuando se desea estudiar el equilibrio debido a que en mezclas de $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2$, el estado estable debe corresponder a actividades de azufre más bajas en no-equilibrio que las obtenidas en equilibrio.

En atmósferas que contienen SO_2 o mezclas de SO_2 y gases inertes, la presión parcial del azufre en equilibrio está dada por la reacción:



$$P_{\text{S}_2} \leftrightarrow K_1 (P_{\text{SO}_2})^2 / (P_{\text{O}_2})^2 \quad (3.35)$$

Según este equilibrio, el fenómeno de oxidación al igual que el de sulfidación es posible con un crecimiento simultáneo de capas de óxidos y sulfuros. Si el SO_2 difunde a través de una capa de óxido defectuosa y alcanza la interfaz óxido/metal, entonces la P_{O_2} corresponde al valor del equilibrio en la interfase, la cual es muy baja, conduciendo a valores de P_{S_2} muy altos. Otra reacción de equilibrio que puede presentarse en una mezcla de gases SO_2/O_2 es:



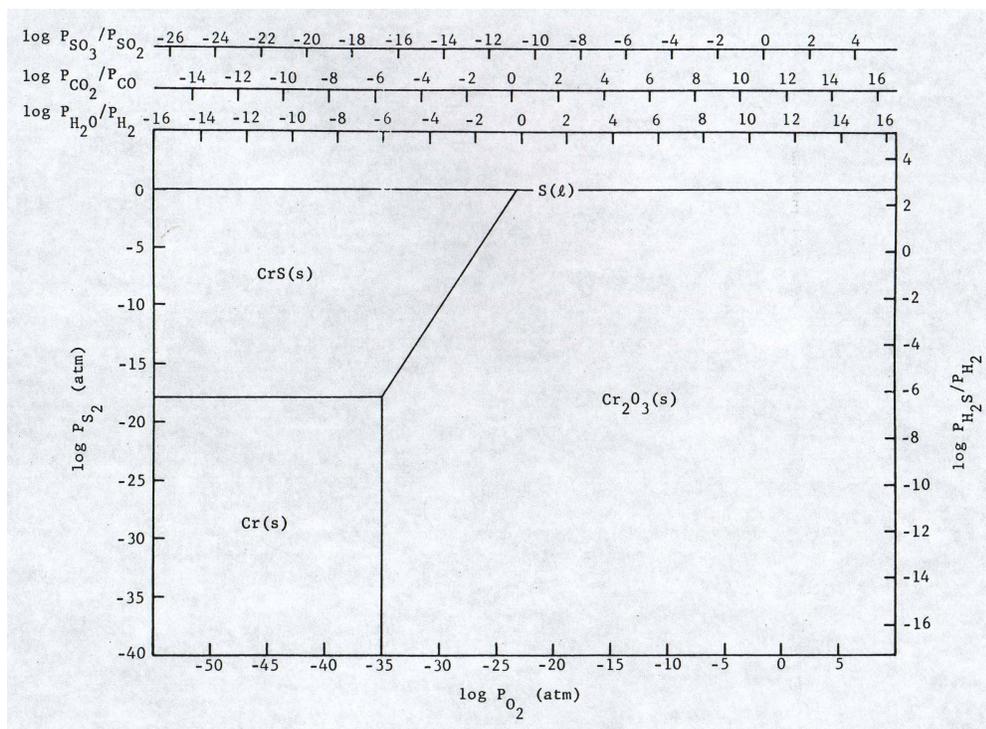
La formación de SO_3 es de gran importancia en el fenómeno de sulfidación acelerado por sales fundidas ó "*Hot Corrosion*".

Muchos ambientes sulfidantes presentan tanto actividad de oxígeno como actividad de azufre, lo cual hace necesario caracterizar los ambientes en términos de P_{S_2} y P_{O_2} , representados con los Diagrama de estabilidad de fases para el sistema metal-azufre-

oxígeno (M-S-O) como el que se muestra en la Figura 3.4 para el sistema Cr-S-O, el cual proporciona las posibles fases estables a las condiciones del sistema^[49].

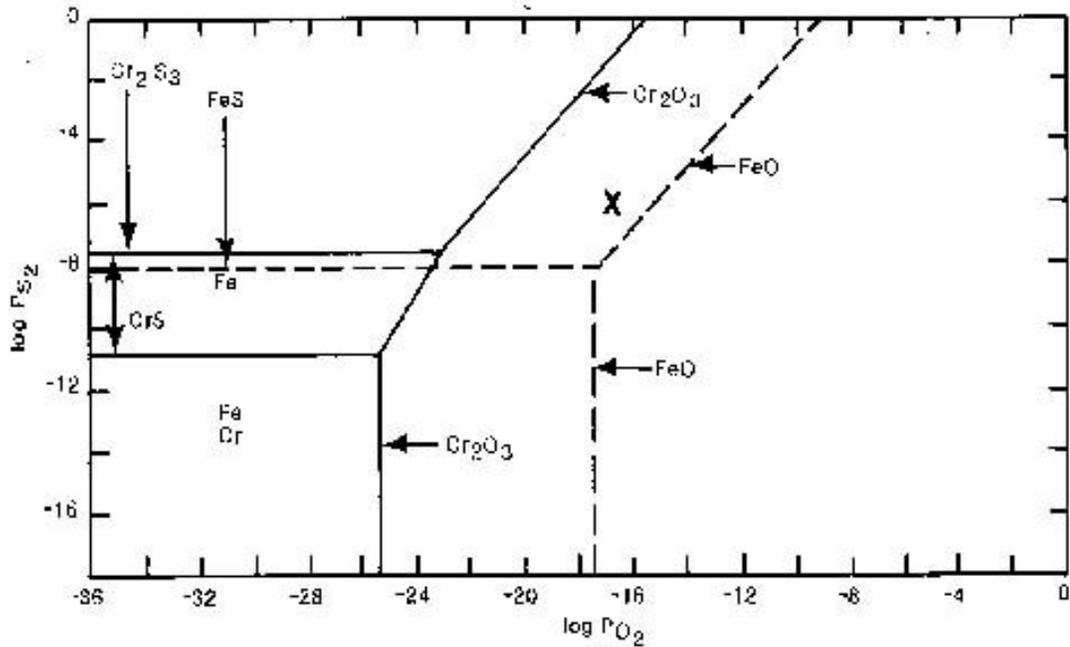
Para aplicaciones prácticas, por ejemplo en aleaciones Fe-Cr, es necesario superponer diagramas individuales para las mismas condiciones. En la Figura 3.5 se incluye un diagrama de estabilidad M-S-O para el sistema Fe-Cr, donde se muestra un punto “X” en el cual son estables las fases Cr_2O_3 y FeS en la interfase metal-gas^[46].

Figura 3.4 Diagrama de estabilidad isotérmica para el sistema Cr-S-O a 620°C.



Fuente: Hemmings, P.L. and Perkins, R.A.^[49]. pp: 4-23.

Figura 3.5 Diagrama de estabilidad isotérmica para el sistema Fe-Cr-O a 850°C.



Fuente: Lay, G.Y.^[46].

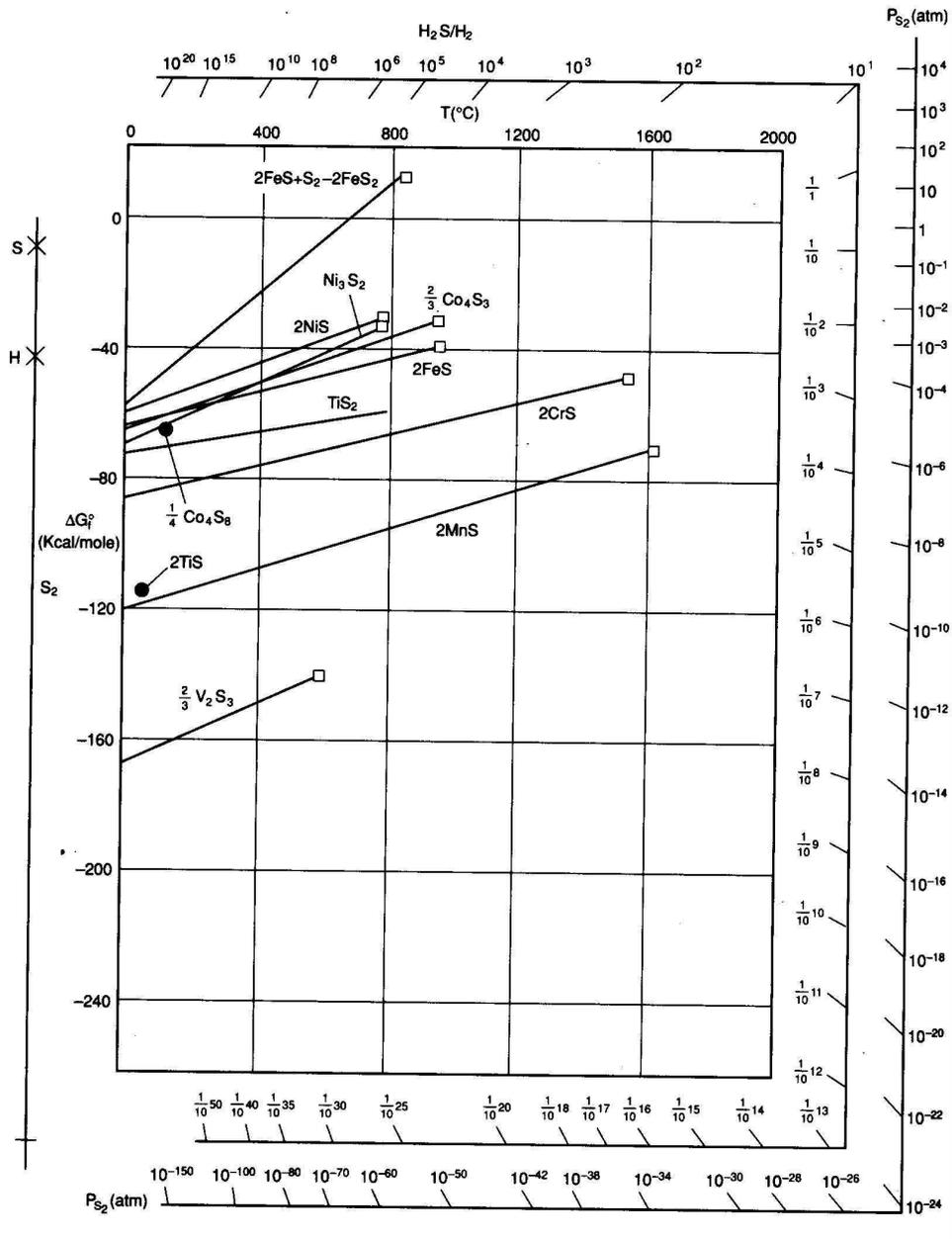
Mediante los Diagramas de Ellingham es posible determinar cuándo un ambiente tiene un potencial de azufre lo suficientemente alto para formar sulfuros, según la relación de energía libre estándar de formación en función de la temperatura, como se muestra en la Figura 3.6. El potencial de azufre es representado por las presiones parciales de azufre P_{S_2} o el equilibrio sulfuro - hidrógeno P_{H_2S}/P_{H_2} . A partir de este diagrama se deduce que el sulfuro de cromo es más estable comparado con los sulfuros de Fe, Ni o Co^[46].

3.4 ASPECTOS TERMODINÁMICOS PARA OXIDACIÓN – CARBURACIÓN SIMULTÁNEA

En el caso de ambientes de oxidación – carburación simultáneos, los valores de potencial químico del oxígeno y de actividad del carbono pueden ser calculados asumiendo que cada componente gaseoso ha alcanzado el equilibrio con un compuesto determinado, para lo cual se requiere de la superposición de los Diagramas Isotérmicos de estabilidad de fases en los que se determinan los posibles compuestos de óxidos y carburos que pueden coexistir en el

mismo ambiente gaseoso, conociendo la actividad química del oxígeno y del carbono independientemente de la composición de la mezcla gaseosa y de la concentración de elementos reactivos en la aleación^[46].

Figura 3.6 Diagrama de Ellingham para sulfuros metálicos. Energías libres estándares de formación en función de la temperatura.



Fuente: Lay, G.Y.^[46].

La actividad del medio gaseoso debe exceder la actividad del carbono o el oxígeno necesario para mantener un carburo o un óxido en equilibrio con el gas, en caso contrario no existiría transformación en la superficie ni al interior de la matriz metálica y los elementos reactivos permanecerán en solución sólida.

En el caso de las aleaciones aplicadas en procesos a alta temperatura, se seleccionan los elementos de mayor proporción (en %) y los más reactivos tales como Fe, Cr, Al, Si, etc. que forman las fases o compuestos más comunes como Cr_2O_3 , Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO , Fe_3C , SiO_2 , Al_2O_3 , etc.

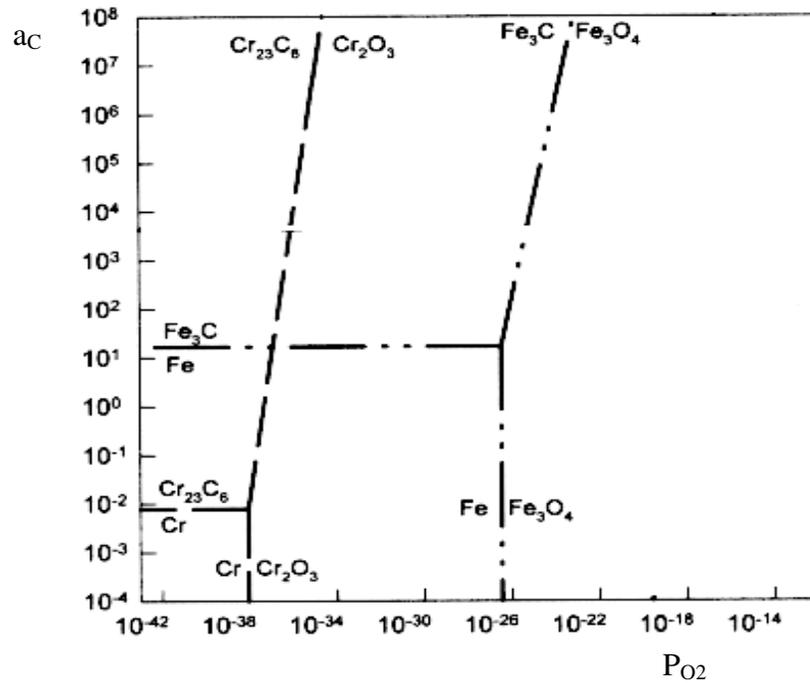
Una vez que se han seleccionado los distintos elementos, se procede a la construcción de cada uno de los diferentes diagramas isotérmicos de estabilidad de fases, como los mostrados en la Figura 3.2 para el hierro y el cromo. Posteriormente se hace la superposición de estos bajo una misma escala, como se muestra en la Figura 3.7 para aleaciones Fe-Cr-Mo^[51]. A partir de los diagramas superpuestos es posible determinar bajo qué condiciones se puede presentar carburación neta, oxidación - carburación simultánea u oxidación severa en un ambiente carburante, según la presión parcial de oxígeno y la actividad del carbono en el medio.

En los diferentes procesos de craqueo térmico de hidrocarburos, para los que se generan atmósferas oxidantes-carburantes, es común encontrar mezclas gaseosas en equilibrio compuestas de $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-CO-CO}_2$, que pueden simularse a escala de laboratorio a partir de mezclas de gases puros como $\text{CO-H}_2\text{-CH}_4$, $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$ y $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-CH}_4$.

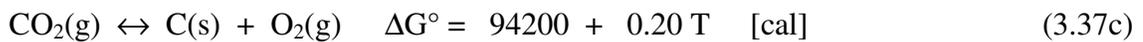
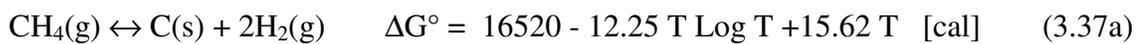
Según los requerimientos de los parámetros del ambiente gaseoso oxidante-carburante y la escala de los diferentes dispositivos de medida de flujo de gases, la mezcla de mayor uso está compuesta por $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-CH}_4$. Para poder obtener la composición de la mezcla gaseosa que se debe adicionar inicialmente al sistema, es necesario conocer la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio que genere P_{O_2} menores a 1×10^{-26} atm. y $a_{\text{C}} > 0.8$. En el

caso de la mezcla $\text{CO}_2\text{-CO-H}_2\text{-CH}_4$, las reacciones del sistema para conseguir la composición en el equilibrio son las siguientes ^[52]:

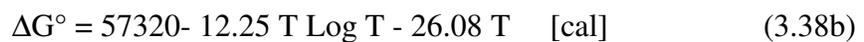
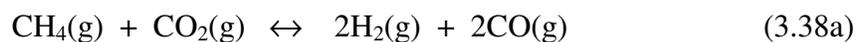
Figura 3.7 Superposición de diagramas de estabilidad de fases para los sistemas Fe-C-O y Cr-C-O a una temperatura de 550°C.



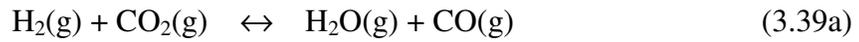
Fuente: Millward, G.W.; Evans, H.E.; Aindow, M. and Mowforth^[51].



Con una reacción general:



Una parte del H_2 remanente alcanza a reaccionar con el CO_2 según la siguiente reacción:



$$\Delta G^\circ = 8600 - 7.65 T \text{ [cal]} \quad (3.39\text{b})$$

Con las constantes de equilibrio de cada una de las ecuaciones y definiendo variables como la presión total del sistema, la presión parcial de oxígeno, la actividad del carbono y la temperatura, se obtiene un sistema de ecuaciones lineales que permite encontrar la composición en el equilibrio de las especies gaseosas del sistema. Con esta composición en el equilibrio, se procede a determinar la composición de la mezcla gaseosa que debe entrar inicialmente al sistema, teniendo en cuenta las cantidades estequiométricas que reaccionan inicialmente y las que son productos de reacción.

4. CINÉTICA DE OXIDACIÓN – CARBURACIÓN –SULFIDACIÓN

4.1 OXIDACIÓN DE ALEACIONES FERRÍTICAS

La oxidación es la reacción de corrosión más importante a alta temperatura. Los metales y aleaciones son oxidados cuando se calientan a elevadas temperaturas en presencia de aire o ambientes altamente oxidantes. La oxidación interna es un tipo de ataque intergranular que involucra disolución y difusión de elementos químicos o compuestos al interior de las aleaciones formando productos de corrosión como óxidos, carburos, sulfuros, etc.

Los principales estudios e investigaciones sobre oxidación, realizados hasta el momento han sido resumidos por Birchenall^[53] de la siguiente forma:

El primer estudio fue desarrollado por Langmuir, en 1913, quien observó la reacción del filamento de W en lámparas con baja presión de O_2 ($0.2 - 50 \mu m$ Hg), a temperaturas superiores a $800^\circ C$. La formación de WO_3 implica un incremento de la resistencia eléctrica del filamento y una pérdida de W; el cambio obedece la ley de Arrhenius con dependencia de la temperatura.

Stead, 1916, estudió la oxidación de aleaciones y encontró que existe una oxidación preferencial con patrones definidos a la cual denominó oxidación interna.

Tamman, en 1920, realizó estudios cinéticos de oxidación en metales puros. La formación de películas de óxido que crecen en la superficie de Cu, Si, Pt, Pb, en un medio como aire + I, siguen un comportamiento parabólico derivado de un modelo de difusión:

$$\xi^2 = K_p t \quad (4.1)$$

Con un cambio en la velocidad de crecimiento de acuerdo con la orientación del sustrato. Posteriormente Koster y Tamman, 1922, sugirieron un comportamiento logarítmico:

$$\xi = K_L \log t + c \quad (4.2)$$

Donde:

ξ : Espesor de la película de óxido

K_p , K_L : Constantes de crecimiento parabólico y logarítmico respectivamente.

t: tiempo de exposición al ambiente oxidante

En 1923, Pilling y Bedworth, reconocieron la doble naturaleza de las películas de óxido, cuprita (Cu_2O) y tenorita (CuO), sobre la superficie del Cu. Sugirieron que inicialmente se forman óxidos con menor volumen que el del metal consumido que no alcanzan a cubrir la superficie, para estos óxidos la ley de crecimiento es lineal:

$$\xi = K_R t \quad (4.3)$$

Más tarde Evans, en 1924, complementó el comportamiento de crecimiento parabólico y sugirió que después de que la superficie se ha cubierto con la capa de óxido, sucede un cambio en la velocidad de crecimiento; formuló entonces la ley de crecimiento paralineal.

$$\frac{t}{\xi} = \frac{1}{K_R} + \frac{\xi}{K_p} \quad (4.4)$$

El significado físico es que el crecimiento inicial, cuya velocidad está limitada por el transporte interfacial, es seguido por un crecimiento controlado por difusión.

Dunn, en 1926, propuso que la constante de crecimiento parabólico tiene una dependencia con la temperatura consistente con los procesos activados que siguen la ley de Arrhenius:

$$K_p = A \exp(-Q/RT) \quad (4.5)$$

Donde:

A: Factor de frecuencia

Q: Energía de activación

R: constante de los gases ideales; T: Temperatura absoluta

Ese mismo año, Frenkel identificó que los defectos microestructurales como átomos intersticiales y vacancias contribuyen al transporte por difusión en haluros de Ag. Tubandt, 1921, había observado que solamente la Ag tenía movilidad. Un par de estos defectos creados por el desplazamiento del catión desde su posición normal a un lugar intersticial, dejaba en la retícula un espacio vacío con un exceso de carga negativa en los aniones adyacentes:



Esta relación es conocida como defecto Frenkel. Las vacancias y los intersticiales pueden moverse en la estructura a igual o diferente velocidad, siempre y cuando exista un estímulo como la temperatura.

Fishbeck y Dorner, en 1929, observaron que los iones de Cu^{++} y SO_4^- tienen diferente movilidad, igual que lo había notado Tubandt con el ion Ag^+ .

Los trabajos de Pfeil, 1929 – 1931, sobre la oxidación del hierro fueron la base para conectar sistemas simples con complejos. Observó el crecimiento de capas de óxido y la variación de su composición con la presión parcial de O_2 . Reconoció la oxidación interna por migración de cationes a través de la capa de óxido, la cual explicó basado en la difusión iónica y las fases en equilibrio.

El conocimiento de que un compuesto sólido puede tener una amplia variación de composición, dependiendo de la cantidad de vacancias intersticiales, fue dilucidado por Jette y Foote en 1933. Compararon la densidad del cristal con el valor calculado a partir del parámetro reticular observado por DRX asumiendo que todos los sitios reticulares estuvieran ocupados, definieron el óxido sub-estequiométrico $Fe_{1-\delta}O$.

Scheil y Schulz, 1932 – 1933, observaron que los elementos de aleación menos activos que el metal base tienden a acumularse en la fase aleada cercana a la interfaz metal – óxido y Griffith, 1934, notó que las velocidades de oxidación son muy sensibles a pequeñas concentraciones de impurezas en la atmósfera de exposición.

En 1930, Wagner y Schottky, identificaron la formación simultánea de vacancias aniónicas y catiónicas como mecanismo de transporte iónico en haluros alcalinos, según la reacción:

$$nil = V_{Na}^{\cdot} + V_{Cl}^* \quad (4.7)$$

Relación conocida como defecto de Wagner – Schottky.

Donde:

nil : Región del cristal libre de defectos.

Wagner, en 1933, utilizó el concepto de movilidad iónica como resultado de la diferencia de velocidad para construir una teoría electroquímica que culminó con la formulación de las velocidades de crecimiento parabólico para óxidos y sulfuros. La migración independiente de iones debida a las condiciones termodinámicas y electrostáticas controla la diferencia de concentración y las velocidades de migración. La energía libre de formación de óxidos, sulfuros y otros compuestos a partir de los elementos fue incorporada formalmente como la fuerza conductora de la teoría de crecimiento, aunque otros lo habían propuesto anteriormente. Posiblemente el punto más importante es que termodinámicamente se producen cambios en la relación cationes/aniones que causan la movilidad de defectos de algún tipo predominante que ocasiona el proceso de crecimiento.

Fröhlich, en 1936, investigó el efecto de muchos elementos de aleación sobre la velocidad de oxidación del Cu. La mayor disminución se obtuvo con aquellos elementos que forman óxidos más estables. Price y Thomas, en 1938, demostraron la efectividad de metales altamente reactivos como Be, Al, y Si para formar óxidos de lento crecimiento. Mostraron que la oxidación selectiva de aleaciones de Ag con elementos activos proporciona una

eficiente protección contra la corrosión por sulfuros en atmósferas que contienen H₂S ó SO₂.

Portevin, Pretet y Jolivet, en 1934, obtuvieron resultados similares en los aceros. Pequeñas adiciones de Cr, Al ó Si tendían a preservar la velocidad de crecimiento parabólico de óxidos.

En 1939, Mott inició una serie de investigaciones sobre el crecimiento de películas finas de óxido en las que los efectos de cargas eléctricas no podían despreciarse. Formuló la ecuación logarítmica de crecimiento:

$$\frac{1}{\xi} = A - B \ln t \quad (4.8)$$

y la ley cúbica:

$$\xi^3 = K_C t \quad (4.9)$$

Donde:

K_C: Constante de crecimiento cúbico

A, B: Constantes específicas

Lustman y Mehl, en 1941, mostraron la utilidad de la interferencia óptica para cuantificar la velocidad de crecimiento de películas de óxido. A partir de 1946, el estudio morfológico de películas adquirió significativa importancia, lo mismo que la distribución de fases y la concentración de defectos como poros, fisuras y precipitados. Se dio continuidad a los modelos de transporte por difusión, a las rutas de corto circuito como límites de grano para penetración de gases y líquidos y se concluyó que el mayor deterioro de la protección de películas se debe a su pérdida de resistencia y cohesión.

El crecimiento epitaxial entre algunos óxidos y sus metales complicó el modelo de esfuerzos. Frank, Read y Shockley, 1951–1952, enfatizaron sobre los mecanismos de deformación y de cómo evitar su fractura. La importancia termodinámica de la energía libre como fuerza motriz de los procesos de oxidación y su influencia sobre los cambios de

composición y velocidad de crecimiento al cambiar la presión de las fases reactantes fue bien establecida en la posguerra. El papel de los defectos puntuales como el mayor mecanismo de transporte se hizo más convincente.

4.1.1 Teoría de Wagner. La teoría de Wagner ha demostrado ser bastante sólida. Las velocidades de crecimiento parabólico están basadas en la migración independiente de iones y electrones en equilibrio local con la película, controlada por la disminución de energía libre que acompaña la combinación del metal con el oxígeno para formar un óxido. Cuando se aplican trazadores radioactivos, que reemplazan los métodos electroquímicos y cuando se estudia el crecimiento de películas multielemento que implica secuencias de estados de oxidación y óxidos de composición variable con fases múltiples, la teoría de Wagner requiere de algunos ajustes.

La teoría de Wagner^[54], para oxidación de metales con cinética parabólica fue deducida con las siguientes suposiciones:

- a. La película es una barrera homogénea de difusión
- b. Sólo se forma un producto simple de oxidación
- c. El flujo de iones y electrones es unidireccional e independiente de la distancia para un espesor de película dado (crecimiento de película en estado cuasi-estable) y
- d. Se mantiene un equilibrio local en la interfase metal / película, y película / gas a través de todo el espesor de la película.

Para aleaciones ferríticas y austeníticas, la ley de crecimiento parabólico puede expresarse como:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{K_p}{\Delta x} \quad (4.10)$$

Donde:

Δx : Espesor instantáneo de la película

K_p : Constante de crecimiento parabólico. Es una medida relativa de la velocidad de oxidación de metales y aleaciones.

El modelo de Wagner para la difusión que controla la oxidación de metales, conduce a una expresión para K_p que representa las propiedades de transporte en la película y la termodinámica que conduce a su formación.

De acuerdo con la primera ley de Fick, el flujo unidireccional de metal Me a través de una película compacta $Me_{(\alpha+\delta)}x$ está dado por:

$$J_{Me} = -D \left(\frac{d C_{Me}}{d x} \right) \quad (4.11)$$

Aquí:

D : Coeficiente de difusión química para el componente Me

C_{Me} : Concentración de Me en moles por unidad de volumen de $Me_{(\alpha+\delta)}x$

Para pequeñas desviaciones de la estequiometría, $C_{Me} = (\alpha + \delta)/V^m$, donde V^m representa el volumen molecular de $Me_{(\alpha+\delta)}x$ estequiométrico. Cuando $d C_{Me} / d x = (1/V^m)(d \delta / d x)$, la ecuación (4.11) se transforma en:

$$J_{Me} = -\frac{D}{V^m} \left(\frac{d \delta}{d x} \right) \quad (4.12)$$

En estas ecuaciones,

α : Relación Me/x en el compuesto estequiométrico ó relación entre las valencias de aniones y cationes en la celda normal del compuesto estequiométrico, Z_x / Z_{Me} .

δ : Desviación de la estequiometría.

Asumiendo que $\delta \ll \alpha$, el cambio en la relación Me/x en la película $Me_{(\alpha+\delta)}x$ puede ser ignorado y J_{Me} es virtualmente independiente de x (suposición de estado cuasi-

estacionario de crecimiento de películas). En este caso el crecimiento de película puede darse como:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = J_{Me} \left(\frac{V^m}{\alpha} \right) + J_x V^m \quad (4.13)$$

La ecuación (4.13) es válida cuando existe transporte adicional de aniones y la constante de crecimiento parabólico se calcula con la siguiente relación:

$$K_P = \frac{1}{2} \int_{P_{x_2}^i}^{P_{x_2}^a} [(D_{Me}/\alpha) + D_x] d \ln P_{x_2} \quad (4.14)$$

Donde:

$P_{x_2}^a$, $P_{x_2}^i$: Representan la presión parcial del oxidante en las interfaces medio/película y película/metal, respectivamente.

Cuando se utilizan datos de conductividad iónica, la constante de crecimiento parabólico puede expresarse así:

$$K_P = \left(\frac{V^m RT}{2\alpha^2 Z_1^2 F^2} \right) \int_{P_{x_2}^i}^{P_{x_2}^a} \sigma_1' d \ln P_{x_2} \quad (4.15)$$

En esta ecuación,

R: Constante de los gases ideales

T: Temperatura absoluta

Z_1 : Carga electrónica (iónica) del Me

F : Constante de Faraday

σ_1' : Conductividad iónica parcial del Me

Las aleaciones ferrosas para alta temperatura deben ser diseñadas para formar películas de Cr_2O_3 , SiO_2 , ó $\alpha - Al_2O_3$, en lugar de óxidos de metales base como Ni, Fe o Co.

Cuando la oxidación se determina gravimétricamente (TGA – Termo-Gravimetric Analysis), la ecuación (4.10) puede expresarse como:

$$\left(\frac{\Delta m}{A_0}\right)^2 = K_g t + c \quad (4.16)$$

En este caso,

Δm : Cambio de masa durante la exposición

A_0 : Área original expuesta de la probeta

K_g : Constante de crecimiento parabólico determinada gravimétricamente

c : Constante de integración

t : Tiempo de exposición.

La relación entre K_g y K_p está dada por:

$$K_p = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{V^m}{A_x}\right)^2 K_g \quad (4.17)$$

Donde,

A_x : Peso atómico del oxidante

V^m : Volumen molar de la película por mol de oxidante.

4.1.2 Mecanismo de difusión del oxígeno en el acero. Para el desarrollo del mecanismo de difusión del crecimiento de la capa del óxido, se toma como punto de partida el modelo propuesto por Wagner, el cual proporciona una base sólida para entender el mecanismo de difusión que controla el crecimiento de las capas de óxido^[55].

Diferentes estudios en capas de óxido han demostrado que en estas fases existen iones con cargas eléctricas de ambos signos y que tales iones, así como los electrones son móviles si bien las movibilidades de las distintas partículas varían ampliamente. Sobre esta base sentó Wagner la hipótesis de que la difusión a través de las capas de óxido podría interpretarse como un proceso migratorio de iones y electrones, prácticamente sin intervención de átomos y moléculas sin carga eléctrica, existiendo dos posibilidades extremas^[56]:

1. La migración de cationes y electrones hacia la superficie externa de la capa, formándose allí el producto de corrosión Me_xO_y .
2. La migración de electrones hacia la interfaz capa /gas, donde ionizan al sistema en ausencia del metal que difunde, a su vez en sentido contrario, verificándose la reacción de corrosión en la interfaz metal / capa.

Siempre que interviene un proceso de difusión debe contarse con un gradiente de concentración previo. En el caso de las capas de óxido, la relación metal / no-metal en la interfaz metal/capa, debe superar la existente en la cara exterior de la capa e inversamente, la proporción del no-metal debe aumentar en sentido contrario, de afuera hacia adentro. Estos gradientes pueden expresarse convenientemente como las diferencias del potencial químico de una especie atómica determinada, de su actividad o concentración entre un punto situado sobre la superficie metálica y otro interior en la capa de óxido, creando desviaciones estequiométricas y adicionalmente alteraciones en el orden de las estructuras reticulares ideales.

Existen cuatro tipos básicos de desordenes estructurales en los compuestos de estequiometría no bien definida, los cuales son:

Compuestos con déficit de metal.

Compuestos con exceso de metal.

Sustancias con déficit de no-metal.

Sustancias con exceso de no-metal.

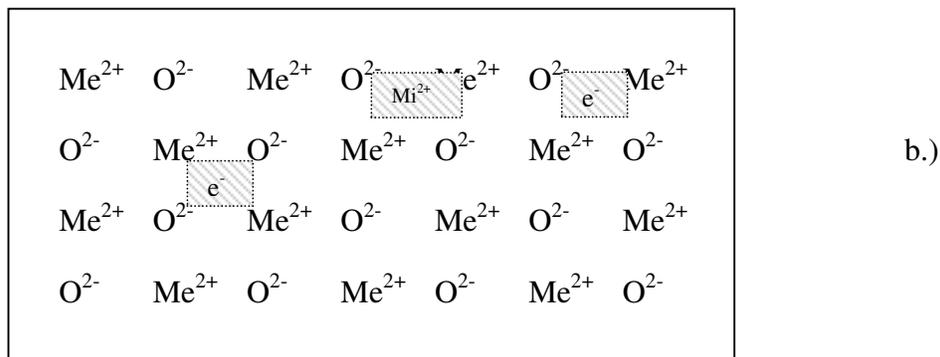
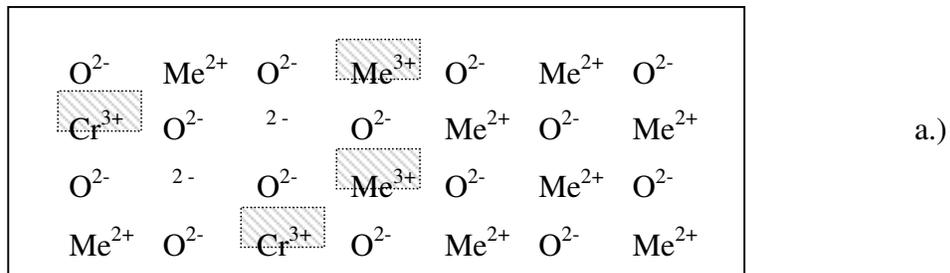
Muchos óxidos presentan un déficit de metal debido a la presencia de vacancias en la red que coexisten con defectos electrónicos (vacancias catiónicas o anión intersticial de oxígeno), los cuales generan cationes de valencia superior (huecos positivos) en cuánta tal que se mantiene la neutralidad eléctrica de la sustancia. Tal es el caso de óxidos como FeO , Cr_2O_3 y NiO , entre otros. A estos compuestos se les conoce con el nombre de

semiconductores tipo p, en los cuales es posible el transporte por difusión de los cationes a través de estas vacancias que se desplazan en sentido opuesto, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.1a.

Otros compuestos muestran un exceso de metal en forma de cationes en posición intersticial o vacancias aniónicas de oxígeno. En este caso el exceso de cargas positivas se neutraliza con electrones libres, como en los óxidos Fe_2O_3 , WO_3 , SiO_2 , MoO_3 y MnO_2 entre otros. Estos compuestos se conocen con el nombre de *semiconductores tipo n*, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.1b.

Figura 4.1. Diagrama esquemático de los semiconductores tipo *p* y *n* ^[56].

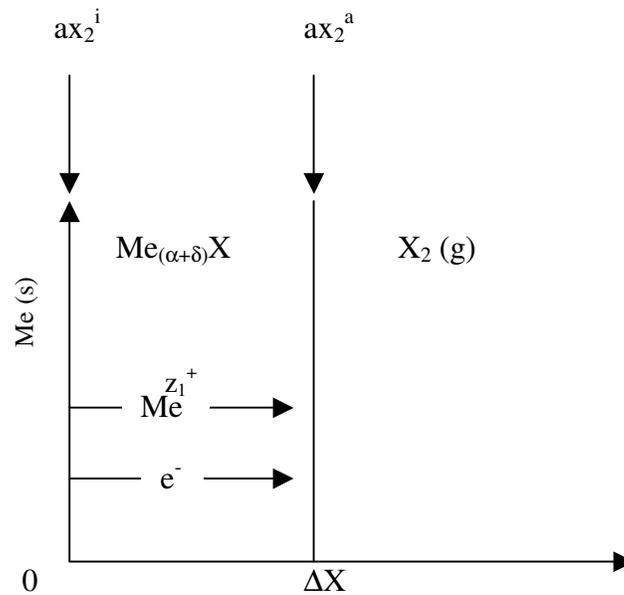
- a) Diagrama del semiconductor tipo *p*, con incremento de concentración de vacancias catiónicas en el óxido como ocurre con el Cr_2O_3 . b) Diagrama del semiconductor tipo *n*, óxido de metal con exceso intersticial de cationes M_i^{2+} y electrones libres, e^- .



Fuente: A. Jones Denny. Principles and prevention of corrosion. USA, 2 edición 1996.

Por otro lado, Wagner propuso que la oxidación de un metal puro Me en una fase gaseosa X_2 forma una película homogénea, compacta y adherente de $Me_{(\alpha+\delta)}X$ como se ilustra en la Figura 4.2. El valor de α es la relación de Me a X en el compuesto estequiométrico y está dada por la expresión ${}^zX / {}^zMe$, donde zX y zMe son las valencias de aniones y cationes, respectivamente, en la celda normal del compuesto estequiométrico. La desviación de la estequiometría esta representada por δ , el cual es positivo para compuestos con metal en exceso (tipo *n*) y negativo para compuestos con déficit de metal (tipo *p*).

Figura 4.2. Representación esquemática del crecimiento de un producto de oxidación $Me_{(\alpha+\delta)}X$, sobre la superficie del metal Me en un gas X_2 .



4.1.3 Tipos de fallas en las capas de óxido. Al intentar establecer principios generales sobre el carácter protector de las capas de óxido sobre una superficie metálica, se encuentra con la dificultad de que el comportamiento de estas capas depende de modo complejo de una serie de factores, entre los cuales están la elasticidad, la plasticidad y la adherencia del óxido. Así, para una relación similar 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 célebre 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.

$$R = \frac{Wd}{nDw} \quad (4.18)$$

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, produciendo 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, da una primera idea sobre el probable comportamiento del material expuesto a la oxidación directa a alta temperatura. En la Tabla 4.1 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, pasando a ser capas friables^[57].

La Figura 4.3, muestra esquemáticamente algunas fallas típicas de las capas de óxido. En el caso (a) la formación de un óxido con un valor de $R < 1$ es insuficientemente elástico para acoplarse al substrato metálico; como resultado se producen gran número de poros y grietas. Los otros tres casos corresponden a la formación de óxidos con valores de $R > 1$, en (b) las fuerzas de compresión lateral, resultantes del mayor volumen de óxido que de metal y la pobre adherencia motivan la formación de ampollas, en (c) la limitada capacidad de deformación plástica provoca, además, la rotura del óxido, y 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.

Tabla 4.1 Relación de Pilling – Bedworth para algunos metales y sus óxidos.

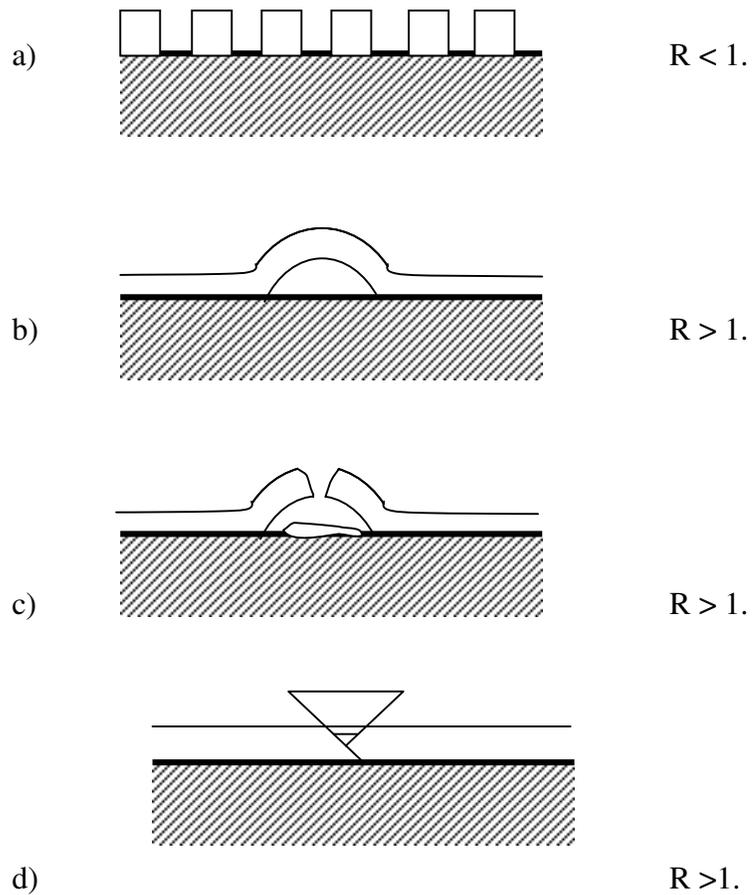
METAL	ÓXIDO	R	CARACTERISTICAS
Aluminio	Al ₂ O ₃	1.28	<i>Protector</i>
Berilio	BeO	1.68	Protector
Cobalto	Co ₂ O ₃	2.40	Protector
Cobre	Cu ₂ O	1.67	Protector
Cromo	Cr ₂ O ₃	2.02	Protector
Hierro	FeO	1.78	Protector
Hierro	Fe ₂ O ₃	2.14	Protector
Molibdeno	MoO ₃	3.27	No Protector
Níquel	NiO	1.70	Protector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

4.1.4 Propiedades de las capas de óxido. La velocidad de oxidación de una aleación puede ser minimizada si la capa de óxido tiene una combinación de propiedades favorables que incluyen:

- Buena adherencia para prevenir el desprendimiento.
- Baja presión de vapor para resistir la evaporación.
- Alto punto de fusión del óxido formado.
- La capa de óxido y el metal deben tener valores cercanos de coeficientes de expansión térmica.

- Buena plasticidad a alta temperatura para acomodar las diferencias entre el volumen específico del óxido y el metal y las diferencias de expansión térmica.
- Baja conductividad térmica y bajo coeficiente de difusión para los iones metálicos y el oxígeno.

Figura 4.3 Representación esquemática de algunas fallas posibles en las capas de óxido.



Fuente: E. Otero y F. Rauchle. Fenómenos de oxidación directa, principios termodinámicos. II Curso internacional sobre corrosión. Bucaramanga, Septiembre, 1989, 52p

4.2 CARBURACIÓN DE ALEACIONES FERRÍTICAS

La carburación se define como un fenómeno de corrosión a alta temperatura causado por el ingreso de carbono desde el ambiente al componente metálico en procesos industriales,

promoviendo la precipitación interna de carburos y cambios en las propiedades mecánicas del material. El material se considera carburado si el contenido de carbono es superior al original del material cuando fue colocado por primera vez en servicio^[58].

La carburación depende de la actividad del carbono en la aleación y en el medio carburante, de la presión parcial de O₂, de la temperatura de operación y del tipo de aleación^[59-62]. La carburación se presenta en aleaciones ferríticas Fe-Cr-Mo a temperaturas entre 450°C a 750°C^[63].

La actividad de carbono (a_C) es un parámetro termodinámico calculado a partir del equilibrio de diferentes mezclas de gases: CH₄ – H₂, CO - CO₂, CO – H₂ – H₂O, utilizando la ley de acción de masas. En procesos industriales la mezcla de gases no está en equilibrio, la a_C se estima entonces para la reacción con cinética más rápida.

Existen diferentes procesos con atmósferas corrosivas en donde la carburación es una de las principales causas de falla de componentes mecánicos de equipos. Ejemplo:

- Industria de refinación y petroquímica,
 - Hornos de pirólisis para producción de etileno
 - Hornos de reforma para producción de gas de síntesis (H₂ y CO₂)
 - Hornos de coquización
 - Hornos de viscorreducción
 - Hornos de crudo
- Industria de tratamientos térmicos
 - Hornos industriales
- Industria de generación de energía y gasificación de carbón
 - Calderas y reactores

4.2.1 Efectos de la carburación. Las capas carburadas forman una especie de material compuesto en la aleación, presentando coeficientes de expansión térmica diferente al del metal base y con el aumento de volumen, debido al aumento de átomos de carbono, se

promueven esfuerzos de tensión y compresión que se hacen más severos a temperatura ambiente, afectando fuertemente la ductilidad ^[64-68].

Dependiendo de la temperatura del metal y/o de las condiciones del proceso, la carburación puede ser lenta o acelerada y puede tener una influencia considerable sobre la seguridad del proceso. Las propiedades de las capas carburadas varían ostensiblemente respecto al metal no afectado (metal base).

En resumen los principales efectos de la carburación sobre la microestructura de los materiales y que pueden conducir a falla son los siguientes^[69]:

- Cambios en volumen y reducción del coeficiente de expansión térmica, creando esfuerzos de tensión entre la zona carburada y el metal base, muy críticos durante las etapas de enfriamiento o calentamiento de equipos.
- Cambios en propiedades mecánicas especialmente en el esfuerzo de ruptura, dureza y ductilidad. A la temperatura de operación no se presenta deterioro severo mientras que a temperatura ambiente la ductilidad y el porcentaje de elongación disminuyen apreciablemente.
- Reducción del contenido de cromo en la matriz durante la carburación. En aleaciones ferríticas afecta la resistencia a la oxidación, en aleaciones austeníticas se originan un aumento en la permeabilidad magnética de material pasando de paramagnético a ferromagnético.
- Deterioro de la soldabilidad del material, observándose grietas debido a los esfuerzos térmicos generados durante el proceso de soldadura ^[64].

4.2.2 Modelos de carburación. La carburación del material generalmente se presenta como un fenómeno de difusión de tipo intersticial en los aceros, cuyo análisis ha sido extenso a temperaturas superiores a 750°C donde es estable la fase austenítica que puede disolver mayor cantidad de carbono^[59, 64, 70], debido al tipo de red cristalina con espaciado atómico adecuado para la difusión se facilitan altas velocidades de

carburación. Los aceros ferríticos se utilizan normalmente a temperaturas inferiores a 700°C con el fin de evitar riesgos de posibles transformaciones de fase en estado sólido y consecuentemente las velocidades de carburación serán mucho menores.

La carburación ocurre por mecanismos muy complejos que requieren de un cuidadoso análisis experimental para definir las etapas controlantes: adsorción del carbono, difusión a través del límite de grano o difusión reticular, precipitación, formación y transformación de carburos ^[58, 64].

Los modelos de carburación describen la distancia, medida desde la superficie del metal, hasta la cual el carbono puede penetrar en la aleación, siendo esta profundidad de penetración proporcional al tiempo de exposición y al coeficiente de difusión para una temperatura dada. Esta velocidad de carburación se determina por la velocidad de transporte del carbono que facilita a su vez el crecimiento de los carburos en la aleación, la cual se incrementa con el aumento de la temperatura y con la concentración o actividad del carbono, a_C , en el medio ^[58].

Entre los principales mecanismos propuestos para la difusión de carbono en sólidos, están los siguientes^[70]:

- Mecanismo de vacancias, apreciable a alta temperatura. Dominante en metales y aleaciones.
- Mecanismo intersticial. Átomos muy pequeños como N, C, H difunden a través de los defectos puntuales o intersticios de la red cristalina.
- Difusión a través de defectos planares como dislocaciones y límites de grano. Mecanismo propuesto como el más factible y actualmente en etapa de investigación.

En los modelos de carburación se tienen en cuenta, básicamente, los mecanismos de tipo intersticial y el de difusión en límites de grano y reticular ^[64].

Entre los factores que contribuyen a aumentar o disminuir la solubilidad del carbono en el acero o la facilidad con que el carbono difunde en el material están: la temperatura, la

composición química de la aleación, la actividad del carbono, la estructura cristalina y la microestructura ^[58].

En lo referente a la estructura cristalina del acero, la solubilidad del carbono en la austenita es considerablemente mayor que en la ferrita. Esta diferencia se debe a la mayor dimensión de los intersticios en la austenita (octaédricos) comparados con los de la ferrita (tetraédricos). La difusividad del carbono en los materiales de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (austenita FCC) es en general menor, comparada con aleaciones con estructura cristalina centrada en el cuerpo (ferrita BCC) ^[71]. Esto se explica por la fracción de espacios ocupados por los átomos en la red cristalina, es decir, el factor de empaquetamiento, que para las estructuras FCC es de 0.74 y para las BCC es de 0.68. Además este factor de empaquetamiento puede ser interpretado como la barrera cristalina que debe superar el carbono en su camino de difusión. Estructuras con fase martensítica, que es una microestructura dura, con tensiones internas y con muchos defectos, representa una dificultad al camino de la difusión, por lo cual, el coeficiente de difusión en estructuras de este tipo será menor al encontrado en estructuras con matriz ferrítica.

Otro factor importante a considerar es la actividad del carbono en el medio a_C , la cual para que suceda el fenómeno de carburación deberá ser mucho mayor que la actividad del carbono en la aleación, permitiendo así que el carbono difunda del medio hacia el material con el transcurso del tiempo ^[58]. El fenómeno de difusión desde el medio con alto potencial de carbono hacia el interior del metal es un fenómeno activado térmicamente ^[71], según la expresión $D_{i,j} = D_0 \exp(-Q/RT)$, donde D_0 y Q pueden variar con la temperatura pero son independientes de la composición. Por ejemplo, Jeffcoat y Thorley ^[64] estudiaron el efecto de la temperatura en la carburación de un acero 9Cr-1Mo, observando carburación en límites de grano a temperaturas menores a 460°C o en forma masiva en la matriz a temperaturas mayores, con coeficientes de difusión de $D_C = 2.44 \times 10^{-8} \text{ mm}^2/\text{s}$ y $D_C = 1.09 \times 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{s}$ para 500 y 600°C respectivamente.

Tanto la primera como la segunda ley de Fick son aplicables a la cuantificación de la difusión en estado sólido, tal como ocurre con la carburación de aleaciones en ambientes a alta temperatura y su solución depende de las condiciones límites o frontera^[42, 70-74].

La fuerza motriz para que la difusión del carbono ocurra hacia el material es el gradiente de potencial químico de este elemento en el interior del acero, que matemáticamente es expresado por la primera Ley de Fick:

$$J_i = - D_{ij} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (4.19)$$

Donde

J_i : Flujo que difunde del componente i

D_{ij} : Coeficiente de difusión de i en j

$\frac{\partial C_i}{\partial x}$: Gradiente de concentración en la dirección x

Sin embargo, en caso de que el gradiente de concentración sea también una función del tiempo y considerando D_{ij} constante, la ecuación adecuada está dada por la segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial C_i(x,t)}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 C_i(x,t)}{\partial x^2} \quad (4.20)$$

Existen varios métodos matemáticos, analíticos y numéricos, para resolver la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick, dentro de los cuales se citan los siguientes métodos analíticos: el de reflexión y superposición, el de distribución inicial extendida y sistemas finitos (que utilizan la transformada de Laplace) y los de separación de variables que utiliza la serie de Fourier^[70].

La principal diferencia entre las soluciones matemáticas obtenidas, se refiere a la convergencia de cada una de las soluciones de la segunda ley de Fick. En el caso de la

reflexión y superposición, la convergencia ocurre para tiempos cortos. Para la solución por la transformada de Laplace, se obtiene una convergencia satisfactoria para tiempos cortos y moderados. La solución dada por series de Fourier, tiene una convergencia para tiempos moderados y largos, lo que sin lugar a duda es lo más cercano a la difusión del carbono en materiales metálicos.

La ecuación (4.20) es una forma simplificada de la segunda ley de Fick, la cual puede resolverse obteniendo la siguiente solución general. Para cualquier valor de concentración de carbono la profundidad de capa carburada se representa como:

$$x = K_1 \sqrt{D_{CM} t} \quad (4.21)$$

Donde

K_1 : Constante característica de cada material para difusión axial.

D_{CM} : Coeficiente de difusión del carbono en el metal

t: Tiempo de exposición

4.3 SULFIDACIÓN DE ALEACIONES FERRÍTICAS

El azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes. Este generalmente se presenta como impureza en los crudos y en combustibles, con un contenido entre 1 y 3%, dependiendo del tipo de hidrocarburo^[75].

La sulfidación a alta temperatura se refiere al proceso de corrosión por azufre con degradación de los materiales por acción del sulfuro de hidrógeno (H_2S) principalmente a temperaturas superiores a 232°C (450 F), siendo un daño mucho más destructivo que la oxidación normal, con puntos de fusión de sulfuros metálicos formados más bajos comparados con los óxidos correspondientes. Las principales variables a tener en cuenta son: la composición de la aleación y del medio, la temperatura del metal, el contenido de azufre, la velocidad del fluido y el contenido de vapor de agua.

Los problemas específicos de sulfidación en la industria de refinación, generación termoeléctrica y petroquímica están relacionados con la corrosión por ambientes agresivos como H_2S y $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ generados por la combustión de combustibles fósiles y por corrientes que los contienen en cantidades residuales. Este tipo de corrosión es más frecuente en las plantas de hidrotreatmento, hidrosulfuración, tratamiento con aminas y plantas de azufre. Además se produce sulfidación por depósitos de cenizas residuales y por sales y escorias fundidas que contienen los compuestos de azufre (hot corrosion).

Las atmósferas sulfidantes pueden clasificarse en varias categorías:

1. Productos azufrados de combustión
2. Sulfuros orgánicos
3. H_2S en:
 - a) Atmósferas libres de hidrógeno
 - b) Atmósferas con hidrógeno
4. Atmósferas con sulfato de sodio o gases sulfurados
 - a) Conjuntamente con cloruro, ej. En turbinas de gas en ambientes marinos
 - b) En hornos de petroquímica con combustibles y cargas contaminadas (crudos pesados)
 - c) Conjuntamente con V_2O_5 en cenizas residuales de combustibles corrosivos

4.3.1 Efectos de la sulfidación. La mayor severidad del daño por sulfidación se explica porque las capas formadas tienen mayor número de defectos (no estequiométricas), hay mayor relación de volumen (más exfoliación de la capa), se forman compuestos con menores puntos de fusión (eutécticos) y se presenta cinética lineal y paralineal (mayor velocidad de corrosión).

Los compuestos orgánicos de azufre (por ejemplo azufre elemental, ácido sulfídrico, mercaptanos, sulfuros) por si solos no son tan corrosivos como el H_2S , los cuales pueden descomponerse térmicamente para formar H_2S , el cual es el principal compuesto

responsable de la sulfidación. La velocidad de corrosión es función del tipo de compuesto y el grado de evolución del H₂S a la temperatura de operación.

En el caso de ataque por sulfidación en la superficie interna de los tubos, con tiempos largos de exposición, se incrementa el espesor de los depósitos de sulfuro de hierro sobre el material y por su fragilidad estas eventualmente se descascaran y la superficie vuelve a estar expuesta al ambiente sulfidante. Este ciclo de crecimiento y descascaramiento se repite periódicamente y contribuye a un mayor ataque y deterioro de la superficie metálica. Bajo ciertas condiciones, las capas de sulfuros sobre el material ofrecen alguna protección moderada como sucede con las películas de óxidos, pero en general estas películas son más quebradizas y sujetas a la exfoliación en comparación con los óxidos^[73, 74].

En ambientes oxidantes, las películas de óxidos son más estables debido a la alta actividad del oxígeno, así bajo estas condiciones la oxidación es el fenómeno que generalmente predomina sobre el mecanismo de la sulfidación. A medida que el ambiente se vuelve reductor (bajos potenciales de O₂) la corrosión es una competencia entre la oxidación y la sulfidación. Así cuando la actividad del oxígeno es muy baja el ambiente se hace sulfidante, lo cual muestra la importancia de controlar la actividad del azufre y del oxígeno para conocer el mecanismo dominante^[75].

El Cr, en combinación con el Fe, es el principal contribuyente para proporcionar una importante resistencia a la sulfidación de aleaciones Fe-Cr-Mo aplicables a alta temperatura. Algunos elementos de aleación como el Si y el Al le confieren a las aleaciones una mayor resistencia, aunque en cantidades elevadas (superiores al 3%), comprometen la estabilidad mecánica y estructural del componente.

4.3.2 Mecanismo de sulfidación. El mecanismo de corrosión por sulfidación a alta temperatura aún no está bien definido, tal como lo confirma Bornstein en una publicación del estado del arte en 1996^[76]. En laboratorio se utilizan dos métodos para el estudio de la sulfidación: el método de inmersión, para estudios gravimétricos cíclicos ó isotérmicos. En

éste las probetas metálicas se sumergen en un baño de sales fundidas o se le aplican películas de compuestos de azufre sobre la superficie; el segundo método es el de la Cámara de Combustión “Burner Rig Test”, donde las probetas metálicas están expuestas a los gases de combustión con impurezas de compuestos de azufre. Con el primer método ocurren reacciones muy rápidas que dificultan el estudio cinético y con el segundo sólo se consiguen condiciones muy similares al comportamiento en campo, con dificultad para simular y modelar.

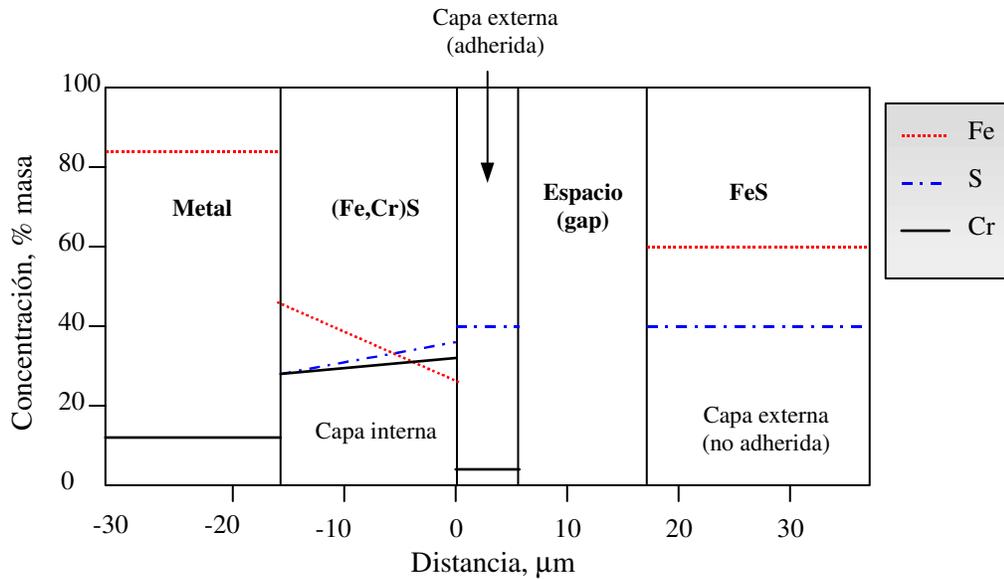
Entre los mecanismos probables más representativos se pueden mencionar los siguientes:

- a) El mecanismo de corrosión por disociación del H_2S en la superficie metálica, propuesto por Ramanarayanan y Smith en 1990^[76].
- b) El mecanismo de corrosión por descomposición catalítica de los compuestos de azufre, estudiados por Couper y Dravnieks en 1962^[77] y
- c) El mecanismo de quimiadsorción propuesto por Husen en 1970^[78].

La sulfidación es usualmente el factor determinante en la capacidad de desempeño de las aleaciones. En muchos casos, la aleación permanece protegida durante el período de oxidación, hasta la ruptura de capa de óxido antes formada, que es seguida por un ataque de sulfidación severo. Algunos autores han propuesto diferentes composiciones de las capas formadas en ambientes sulfidantes a alta temperatura para aceros ferríticos y austeníticos (mayor porcentaje de cromo). En las Figuras 4.4 y 4.5 se muestran los dos esquemas propuestos, lo cual explica la mayor resistencia de aceros austeníticos por la formación de un compuesto intermedio en la superficie del material $FeCr_2S_4$ ^[79].

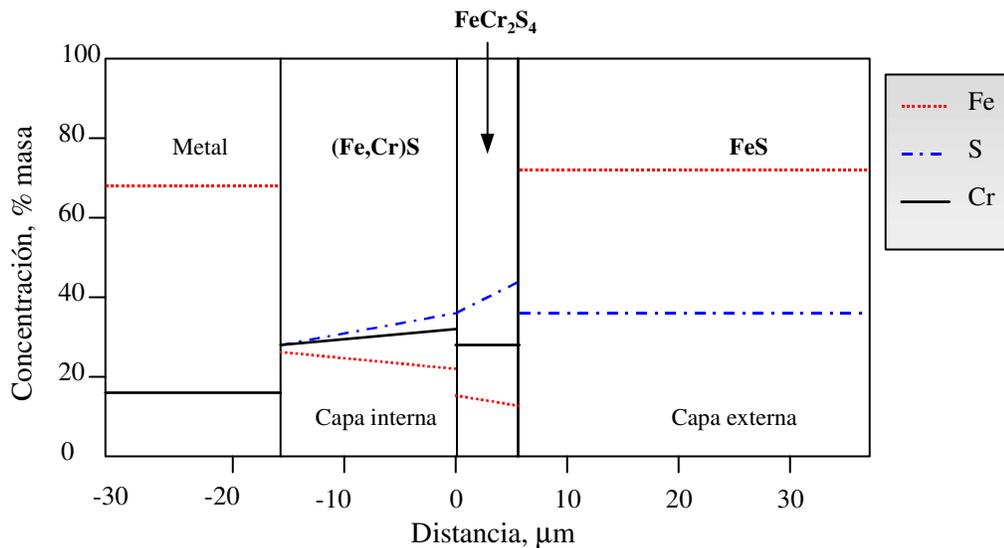
Dravnieks y Sammans^[80], sugirieron durante la sulfidación de aleaciones de hierro que la película interna fue formada por la difusión de azufre a la superficie del metal, mientras que la película externa fue formada por la difusión de iones del metal a la interfaz gas-cap. Haycock^[81] enfatiza que la película externa de la capa, fue formada predominantemente por los procesos de recristalización y crecimiento de grano.

Figura 4.4 Estructura de capas resultante de la sulfidación en aceros ferríticos de baja aleación.



Fuente: M.Schulte, A.Rahmel and M.Schütze. **Oxidation of Metals**, Vol. 49, Nos. 1/2, pp. 33-70,1998.

Figura 4.5 Estructura de capas producto de sulfidación en aceros inoxidables austeníticos



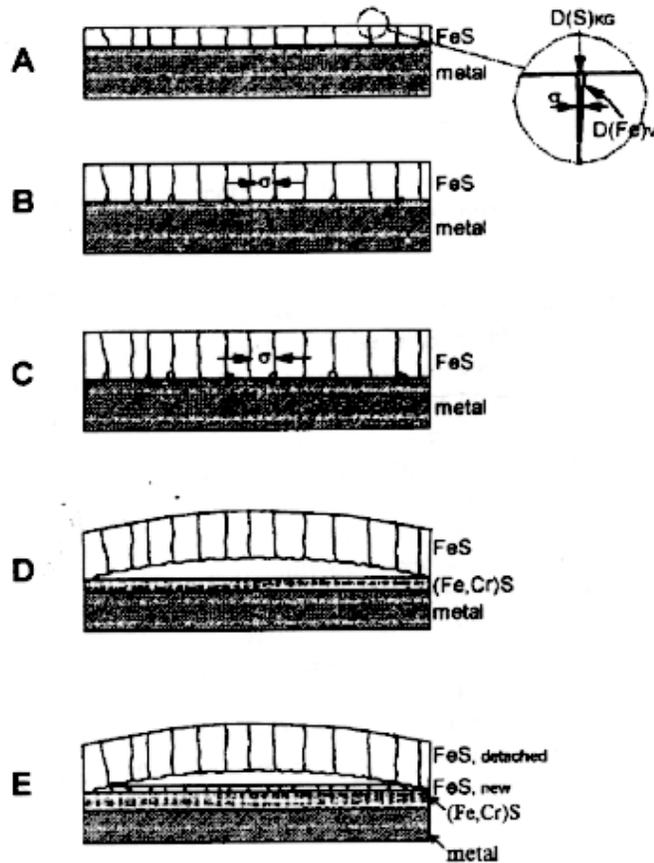
Fuente: M.Schulte, A.Rahmel and M.Schütze. **Oxidation of Metals**, Vol. 49, Nos. 1/2, pp. 33-70,1998.

Algunas investigaciones recientes hechas por Jamin-Changeart and Talbot-Besnard, y por Mathiron, Colson y Barret, sugieren que deben considerarse mecanismos alternos del proceso de crecimiento de capas^[82, 83]. Entre estas consideraciones, Schulte, Rahmel y Schütze, propusieron un modelo de mecanismos presentes en el crecimiento de capa para aceros ferríticos (1Cr-0.25Mo, 12Cr-1Mo-0.25V, 18Cr-10Ni-Ti), sometidos a atmósferas sulfidantes^[79]. La estructura de la capa indica que varios estados de la sulfidación existen como función del tiempo. Ellos son presentados esquemáticamente en la Figura 4.6, y son:

- a) En el comienzo, formación y crecimiento de una película de sulfuro presionada por el gas y libre de poros.
- b) Formación de poros en la interfase metal/capa, particularmente en los límites de grano de la película de sulfuro.
- c) Formación de una película interna porosa, en donde los elementos de aleación forman sulfuros de mayor estabilidad que el FeS, en particular el Cr y Mn.
- d) Desprendimiento de la película externa de la capa con la formación de poros relativamente largos y cavidades entre la película interna y externa.
- e) Formación de una nueva película de FeS en la parte superior de la película interna porosa, en el interior de la cavidad.

Para las condiciones de temperatura y presión parcial de H₂S típicas en hornos de viscorreducción, el Cr₂O₃ coexiste con los sulfuros de hierro. La mayor resistencia de aceros de baja aleación Cr-Mo a la corrosión por compuestos de azufre, se debe a la alta densidad y mayor tenacidad de los productos de corrosión formados respecto a aceros al carbono. La resistencia de los aceros con mayor contenido de cromo se debe a que la película interior de la capa de sulfuro que contiene el cromo es más protectora, y la reducción de la actividad catalítica del acero en la descomposición térmica de los compuestos de azufre. Por tanto, a mayor contenido de cromo menor es la cantidad de H₂S que evoluciona y menor el grado de corrosión del metal.

Figura 4.6 Crecimiento de la capa de sulfuros en aceros ferríticos.



4.3.3 Cinética de sulfidación. Existen dos tipos predominantes de reacciones cinéticas, lineal y parabólica^[84], las cuales han sido observadas durante la sulfidación de metales bajo condiciones isotérmicas, que conducen a la formación de películas de sulfuros. Entre estos dos tipos la relación parabólica entre ganancia de peso y tiempo de exposición ha sido la normalmente más observada.

La ley de crecimiento lineal de la película está definida como:

$$\Delta m = K_L * t \quad (4.22)$$

Donde:

K_L = constante de crecimiento lineal.

Δm = Incremento en peso por unidad de área de la muestra.

t = tiempo de exposición.

La ley lineal de corrosión en este caso esta asociada con las interacciones de tipo superficial. Si se considera un incremento en el peso por unidad de área Δm , debido a la sulfidación, después de un tiempo de exposición t , entonces la relación parabólica está definida como:

$$(\Delta m)^2 = K_p \cdot t \quad (4.23)$$

Donde, K_p es la constante de velocidad de reacción parabólica.

Ocasionalmente, la cinética puede ser mixta, parabólica en sus comienzos y luego lineal (cinética paralineal). Esta transición parece estar asociada con la difusión a través de una capa de espesor constante, delimitado por diversas imperfecciones mecánicas, o bien, ligada a la aparición de una fase líquida.

Otros parámetros que pueden ser usados para describir el proceso de sulfidación y la cinética, tienen que ver con el incremento del espesor de la película formada. Es importante que la película formada esté libre de poros y de superficies no-uniformes ya que este parámetro es usado solo para densidades uniformes conocidas. Esto es conveniente en estudios relacionados con la sulfidación, particularmente cuando se forman películas friables, debido a que se puede considerar la disminución en el espesor del metal como una función del tiempo, que puede ser relacionado con el espesor de película de una densidad conocida de metal y sulfuro.

Algunos autores como Hauffe y Rahmel^[85] y Pfeiffer^[86] reportaron cinéticas de tipo lineal durante la sulfidación de níquel en vapor de azufre a temperaturas entre 620 y 720°C con presiones en un rango de 0.1 y 100 torr. Esto indica que la constante de velocidad lineal (K_L), es el reflejo de una reacción límite de control en la interfaz sulfuro/azufre. En particular, consideraron que la división de moléculas de azufre durante la quimiadsorción

fue la más lenta y de esta manera fue la etapa controlante, entonces K_L es una función lineal de la presión parcial de azufre $(P_{S_2})^{1/2}$. Sin embargo, otros autores están en desacuerdo con estos resultados, ya que ellos reportan cinéticas parabólicas [87-90]. Igualmente hay un conocimiento insuficiente de datos de difusión en sulfuros, propiedades eléctricas de sulfuros y del número de transporte iónico.

En el proceso global de corrosión se superponen una serie de etapas, donde la más lenta gobierna la cinética e impone el mecanismo de la reacción. La velocidad de corrosión por sulfidación estará limitada por uno de los procesos parciales esquematizados en la Figura 4.7, los cuales se describen a continuación:

a) Adsorción y disociación de las moléculas de azufre en azufre atómico, en la interfaz sulfuro / azufre.



b) Ionización de los átomos de metal en iones y electrones de la interfase metal/sulfuro.



Seguido por un flujo de electrones en dirección interfase vapor/sulfuro/azufre, permitiendo la producción de iones de azufre.

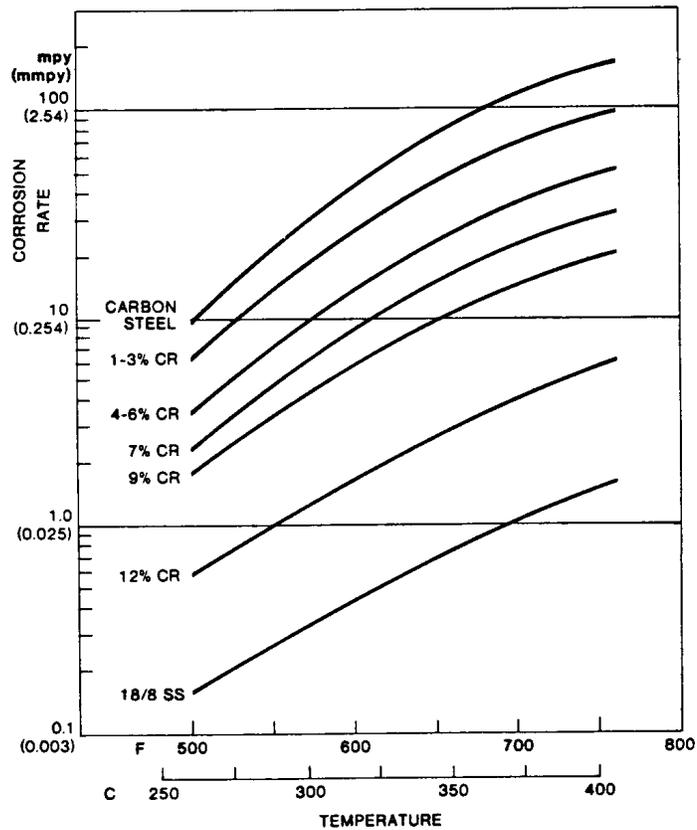


c) Difusión de cationes M^{++} hacia el exterior, a través de la red sulfuro en dirección de la interfase sulfuro / azufre; ó alternativamente los aniones S^- hacia el interior, a través de la red en dirección de la interfase metal /sulfuro. En ambos procesos se forman productos de corrosión, pero en diferentes interfaces.



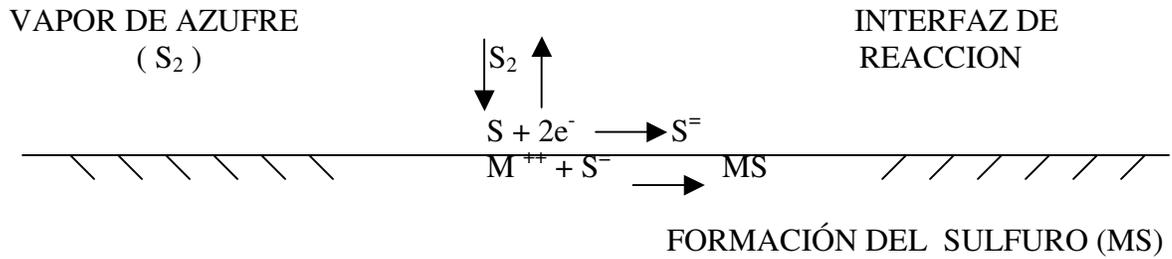
La velocidad de corrosión aumenta con el incremento de la temperatura como se muestra en la Figura 4.7 para diferentes aceros, con un mayor efecto en aceros con menor contenido de cromo. Pilling y Bedworth ^[91] proponen que las capas son protectoras cuando el volumen del sulfuro producido es mayor que el volumen del metal consumido, el crecimiento de la capa ocurre por una difusión al interior de la capa de aniones (Figura 4.8b). Sin embargo, las capas formadas por mecanismos alternativos (Figura 4.8a), también pueden ser protectoras. Esto puede afirmarse, hasta cuando una relación de volumen sulfuro/metal protector con potencial favorable exista dentro de un sistema de reacción dado, ya que los mayores esfuerzos que son producidos dentro del sistema por consecuencia de esta mayor relación de volumen en donde la capa protectora se rompe mecánicamente, generan porosidad, y conducen a un aumento en la velocidad de reacción.

Figura 4.7 Sulfidación de materiales con diferente porcentaje de Cr en función de la temperatura.

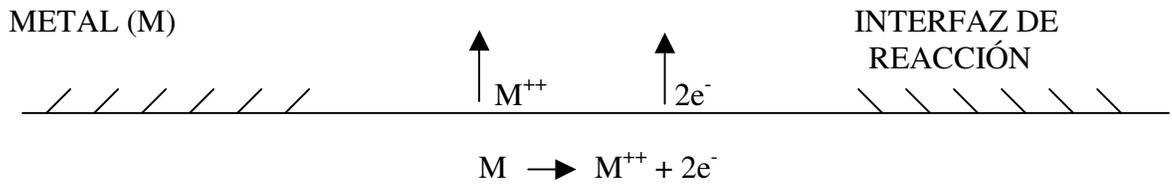


Fuente: N.B.Pilling and R.E. Bedworth, *Inst.Metals*, 1923, 29, 529.

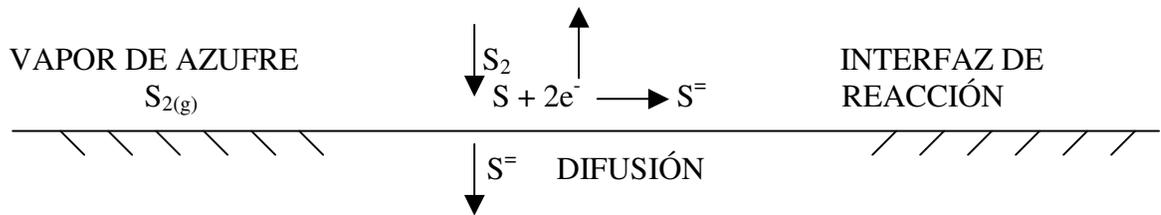
Figura 4.8 Mecanismos de formación de capas de sulfuro sobre el metal.



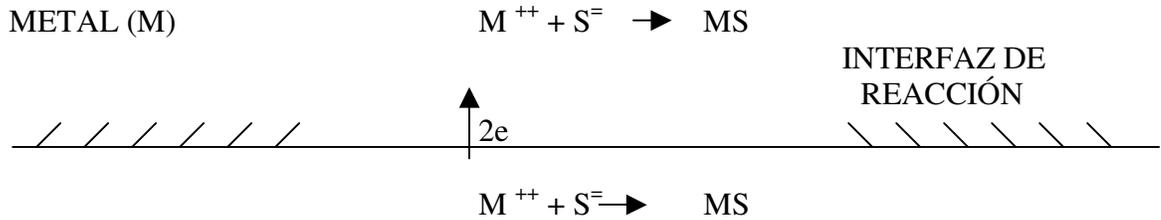
DIFUSIÓN



a) Difusión externa de cationes.



FORMACIÓN DEL SULFURO MS



b) Difusión interna de aniones.

5. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los fenómenos de corrosión a alta temperatura como oxidación, carburación y sulfidación se han estudiado individualmente en metales puros y aleaciones. En la práctica industrial estos fenómenos se presentan en forma combinada y existen grandes vacíos teóricos y experimentales para describir el comportamiento de aleaciones comerciales desarrolladas recientemente para uso en componentes estructurales en contacto con los diferentes medios agresivos con hidrocarburos y su combustión. Este trabajo de investigación está orientado a contribuir al conocimiento de la oxidación, carburación y sulfidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado con Nb y V, en forma individual y simultánea.

Para definir y evaluar la corrosión del material propuesto en una atmósfera similar a la de los procesos de refinación y petroquímica, fue necesario caracterizar completamente el acero y describir las bases termodinámicas, cinéticas y mecanismos propuestos en los primeros cuatro capítulos. En la parte experimental se analizaron los fenómenos de corrosión observados, se analizó la termodinámica y la cinética asociada con las variables temperatura, presión y composición de gases, se propusieron los modelos matemáticos de oxidación y carburación individual para este material y se estableció la influencia de dos concentraciones de H₂S sobre la oxidación-carburación simultánea.

Debido a la complejidad y alcance ambicioso del trabajo, se amplió la propuesta inicial de tesis de grado y se presentó a consideración de Colciencias y Ecopetrol-ICP para financiar la línea de investigación en “Corrosión a Alta Temperatura”, liderada en la UIS por el Grupo de Investigación en Corrosión. Se constituyó el convenio UIS-ICP-Colciencias CF-412-99, radicado en la UIS como el proyecto numero 4305-06-005-99. Para la ejecución, se consideró conveniente estudiar cada fenómeno de oxidación y carburación independiente, simular las atmósferas industriales en laboratorio y formular los modelos matemáticos que

describan su comportamiento cinético. Adicionalmente, se realizó la pasantía de investigación en el **Fontana Corrosion Center** de la escuela **Materials Science and Engineering** de la **Ohio State University**, en Columbus, Ohio, USA.

Se propusieron para la realización de la tesis dos objetivos generales:

- a) Establecer las condiciones (parámetros) y los mecanismos que expliquen la oxidación-carburación - sulfidación simultánea del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a temperaturas entre 550 y 750 °C.
- b) Elaborar un modelo matemático que describa la cinética de corrosión a las temperaturas propuestas en este tipo de acero y comparar su correspondencia con los resultados experimentales de laboratorio.

El desarrollo de un modelo matemático que describa o simule la corrosión a alta temperatura requiere de por lo menos tres disciplinas complementarias: a) Transporte y Transferencia de Masa y Carga, para detallar y relacionar los fenómenos de difusión en estado sólido; b) Matemáticas, para plantear y resolver las ecuaciones diferenciales por algún método numérico o analítico y c) Los Sistemas de Computación, para desarrollar programas eficientes y compatibles con la simulación y el trabajo experimental. La Tabla 5.1 relaciona las etapas individuales y simultáneas necesarias para la realización de parte sustancial del trabajo experimental, para la elaboración de los modelos matemáticos que describen la cinética de oxidación y carburación y para la asesoría científica y tecnológica requerida en el desarrollo de la tesis y del proyecto general.

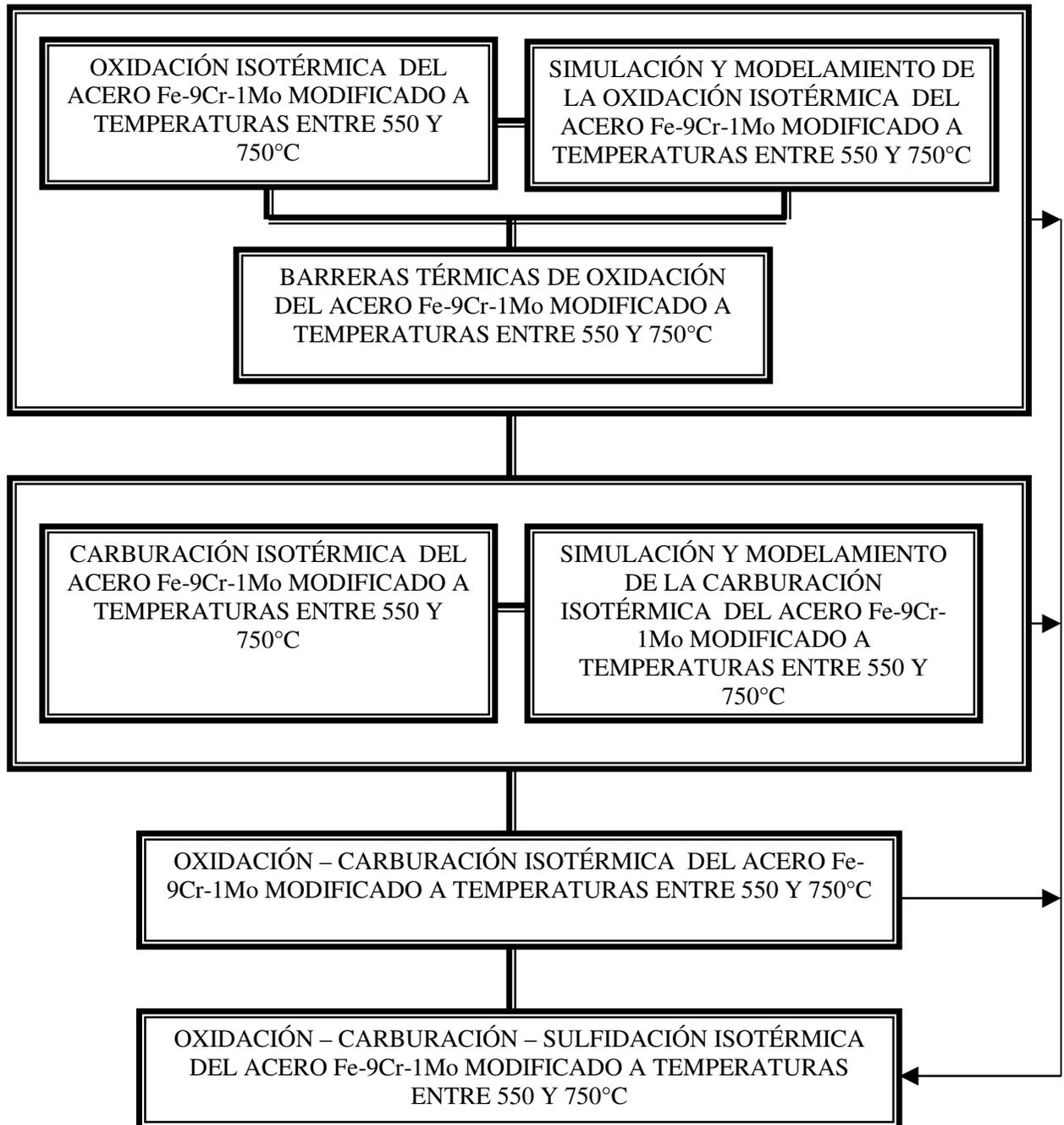
Las actividades de cada etapa se integraron en bloques de trabajo específico tal como se muestra en la Figura 5.1, con el propósito de dar cumplimiento a los objetivos planteados. Se estudió primero la oxidación isotérmica, se simuló la atmósfera industrial en laboratorio y se elaboró un modelo matemático que describe la cinética de oxidación en estado estable. Se incluyó un subproyecto para evaluar el efecto de barreras térmicas de difusión depositadas por el método de cementación empacada, aplicable al control de la oxidación isotérmica del acero Fe-9Cr-1Mo modificado. La carburación de la aleación se realizó en

atmósfera carburante con bajo potencial de oxígeno y una actividad de carbono superior a 0.8. Se elaboró un modelo de carburación aplicable a diferentes aleaciones, el cual calcula la concentración a diferentes profundidades de capa carburada y su variación con el tiempo de exposición o perfil de carburación. También se verificaron datos experimentales reportados en la literatura sobre procesos térmicos de carburación para confrontarlos con el modelo desarrollado. Para el estudio del efecto del contenido de H₂S en la mezcla de gases sobre la velocidad de oxidación y carburación, se realizaron experimentos con dos concentraciones, 0.1% y 1.0% en volumen. Finalmente se plantearon las condiciones probables que hacen que se den simultáneamente los fenómenos de corrosión considerados y los mecanismos que pueden explicarlos.

Tabla 5.1 Laboratorios y etapas desarrolladas en el trabajo experimental y de simulación

LABORATORIO	DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO REALIZADO
UIS - GIC	Trabajo experimental de oxidación Isotérmica
UIS/GIC-ICP/TEM	Modelamiento y simulación de la oxidación Isotérmica
ICP/TEM	Trabajo experimental sobre barreras térmicas de difusión
ICP/TEM	Trabajo experimental de carburación
UIS/GIC-ICP/TEM	Modelamiento y simulación de la carburación
UIS - GIC	Trabajo experimental de oxidación-carburación
ICP/TEM	Trabajo experimental de sulfidación
ICP/TEM – MSE/OSU	Trabajo experimental sobre oxidación-carburación-sulfidación, termodinámica, cinética y mecanismos.
Custodio Vázquez Q. GIC-UIS	Coordinador Grupo de Investigación en Corrosión
Clemente Retamoso GIC-UIS	Asesor Científico y tecnológico del proyecto
Dionisio Laverde C. GIC-UIS	Director de tesis de grado y del proyecto general del convenio UIS-ICP-COLCIENCIAS.

Figura 5.1 Integración de los trabajos de investigación para el estudio de los fenómenos de corrosión individuales y simultáneos



6. RESULTADOS EXPERIMENTALES

6.1 OXIDACIÓN ISOTÉRMICA

Se utilizó una balanza termogravimétrica SHIMADZU TGA-50 para el estudio de la velocidad de oxidación continua para tiempos relativamente cortos de exposición, lo cual corresponde a la etapa inicial del proceso, y un horno tubular horizontal CARS QUIMICA para oxidación discontinua y largos tiempo de exposición a temperaturas entre 550 y 750°C, con el propósito de evaluar la oxidación en estado estable.

Los objetivos principales eran determinar el comportamiento del acero Fe-9Cr-1Mo modificado en una atmósfera gaseosa oxidante 10% CO₂, 2% CO, 6% O₂ y 82% N₂, porcentajes en volumen, determinar la velocidad de oxidación, la morfología de las capas de óxido formadas y su composición química. Los resultados obtenidos en la fase estable se confrontaron con un modelo matemático, SIMOX^[92], que describe la cinética de crecimiento de películas de óxido en aleaciones ferríticas. Los tiempos de exposición fueron de 1, 10, 20, 50 y 100 horas a temperaturas de 550, 650 y 750°C a presión atmosférica. La Figura 6.1 muestra un diagrama esquemático del programa de trabajo para la oxidación isotérmica continua y discontinua.

6.1.1 Diseño de experimentos: Con la composición de la mezcla y el flujo de gas constante (250 mL/min), la presión de una atmósfera y la temperatura fija, se evaluó la variación de masa con el tiempo de exposición y se correlacionó con la velocidad de oxidación. De acuerdo con la revisión bibliográfica, capítulo 1, el límite de temperatura para uso del material seleccionado es de 750°C, temperatura por encima de la cual se podrían generar cambios microestructurales y termofluencia, indeseables en los procesos productivos.

Los procesos de refinación, petroquímica y generación de energía termoeléctrica están enmarcados dentro del rango de temperaturas seleccionados, 550, 650 y 750°C. La composición del gas es netamente oxidante y los tiempos de exposición son representativos para un ensayo de oxidación acelerado en laboratorio que incluya la etapa estable. La Tabla 6.1 describe el plan experimental, el número de probetas y los ensayos hechos en la etapa de oxidación isotérmica. Los ensayos se realizaron por duplicado con probetas ubicadas una a la entrada y otra a la salida del flujo de gases.

Figura 6.1 Diagrama esquemático del trabajo experimental de oxidación isotérmica

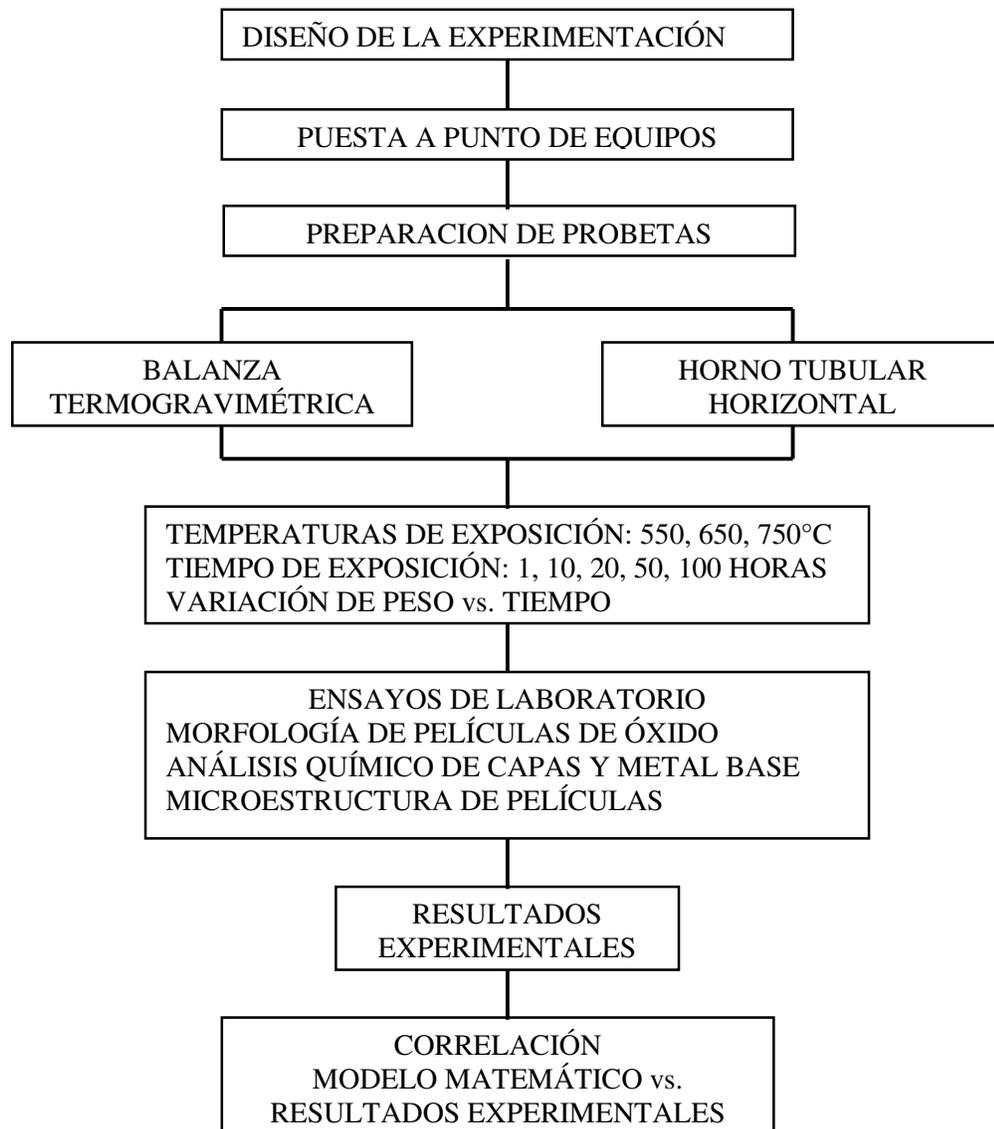


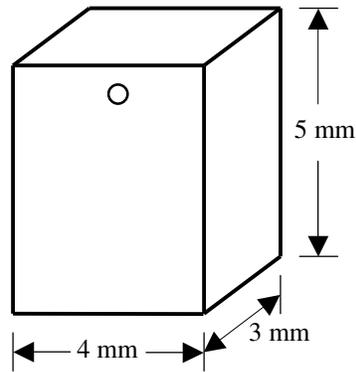
Tabla 6.1 Diseño experimental de la oxidación isotérmica continua y discontinua

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Numero de Probetas	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Numero de Probetas	
TERMOBALANZA Oxidación Isotérmica Continua			HORNO TUBULAR HORIZONTAL Oxidación Isotérmica Discontinua			
575	15	2	550	1	2	
	30	2		10	2	
625	15	2		20	2	
	30	2		50	2	
630	15	2		100	2	
	30	2		1	2	
725	15	2		650	10	2
	30	2			20	2
730	15	2	50		2	
	30	2	100		2	
825*	15	2	750		1	2
	30	2			10	2
900*	15	2			20	2
	30	2			50	2
* Temperaturas de verificación y control				100	2	

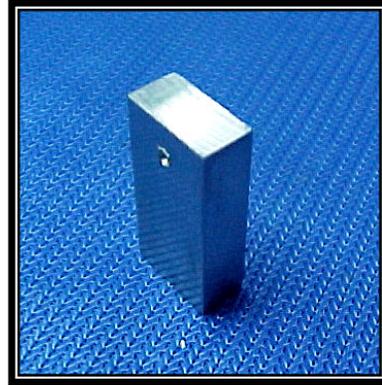
6.1.2 Materiales y Probetas: Se adquirieron, con la empresa SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES del Japón, dos tramos de tubería fabricados con la aleación ASTM A-335 Grado P91, de 1.0 m de longitud, 114.3 mm de diámetro externo y 12.0 mm de espesor. La Figura 6.2 muestra las dimensiones de las probetas utilizadas. Para la oxidación en la balanza termogravimétrica se utilizaron probetas de 5x4x3 mm, con un orificio de 1.0 mm de diámetro y a 1.0 mm del borde superior. Para la oxidación en el horno tubular horizontal se utilizaron probetas de 20x10x5 mm y un orificio guía de 1.0 mm.

Figura 6.2 Dimensiones y forma de las probetas utilizadas para oxidación isotérmica.

(a) Para balanza termogravimétrica; (b) para horno tubular horizontal



(a)

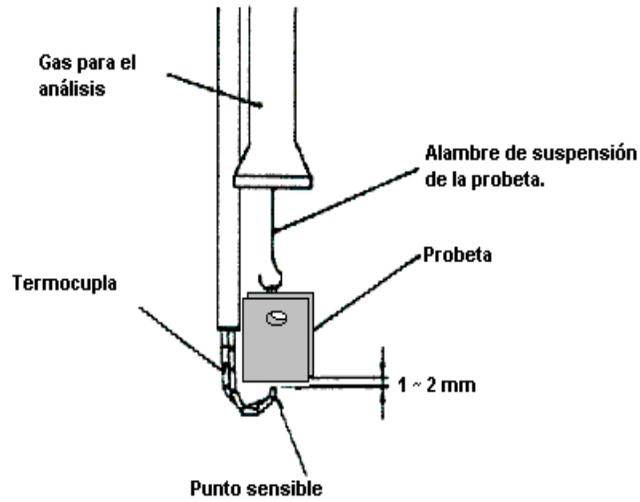


(b)

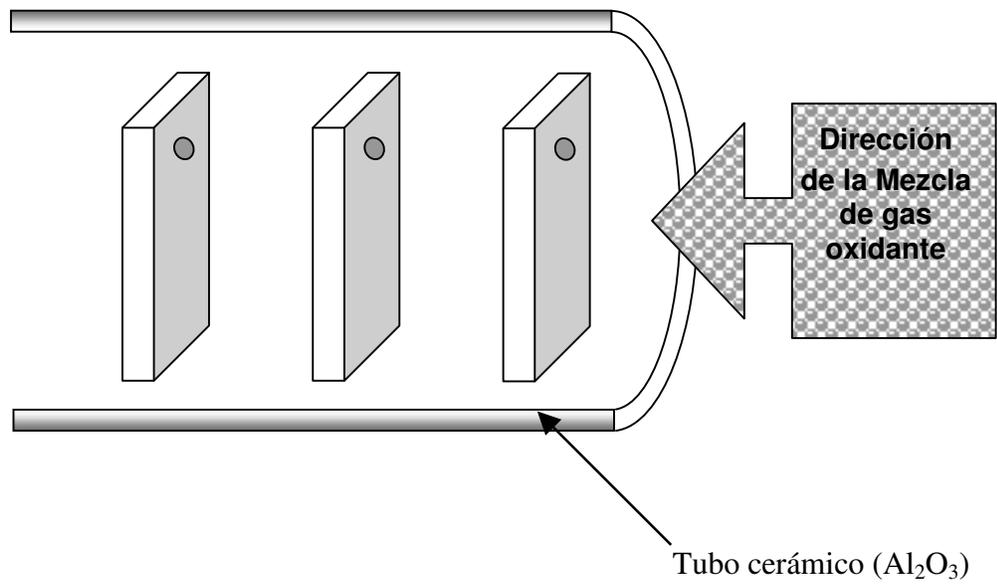
6.1.3 Equipo y ubicación de probetas: La Figura 6.3 representa esquemáticamente el montaje de las probetas en la balanza termogravimétrica y en el horno tubular horizontal. La marca del agujero sobre la parte superior de una cara de las probetas sirve de guía para indicar la dirección del flujo de la mezcla oxidante dentro del tubo cerámico^[93]. La oxidación isotérmica discontinua se realizó por el método gravimétrico, evaluación de la pérdida o ganancia de masa con el tiempo. En la Figura 6.4 se muestra el horno horizontal de fabricación nacional, producto tecnológico del proyecto, ubicado en las instalaciones de la UIS-Guatiguará.

La función de los accesorios es: el manómetro verifica que la presión interna del sistema sea de 1 atm. y su ubicación a la salida de los gases oxidantes; el rotámetro controla el flujo de la mezcla de gases oxidantes a un caudal constante de 250 mL/min, el utilizado se calibró en una escala de 0 – 1500 mL/min; las válvulas de paso ayudan al control del flujo y a mantener la presión; se utilizó un controlador de temperatura *Watlow* y un termopar tipo K. Inicialmente se calibró la lectura de temperaturas internas con el termopar certificado y se relacionó con las del indicador del controlador.

Figura 6.3 Esquema de la posición de las probetas. (a) en la balanza termogravimétrica; (b) en el horno tubular horizontal.



(a)



(b)

Figura 6.4 Horno horizontal de tubo cerámico, instalación y accesorios. Los componentes son: 1 manómetro de presión; 2 rotámetro ó flujómetro; 3 sistema carcasa-tubo-aislamiento refractario; 4 controlador de temperatura; 5 y 6 entrada y salida de gases oxidantes.



En la termobalanza, la oxidación isotérmica continua se realizó en un horno tubular vertical con tubo cerámico de Al_2O_3 de 18.5 mm de diámetro y 150 mm de largo, provisto de un termopar de Chromel-Alumel dispuesto en el centro de la zona de calor para medir y controlar la temperatura. El extremo inferior del termopar mide la temperatura de la probeta, la cual va suspendida por un filamento de platino con forma de “S” que se encuentra conectado a la unidad de registro continuo de ganancia o pérdida de peso. Inicialmente se realizó una purga con N_2 , 5 mL/s durante 5 min y luego se suministró la mezcla oxidante a un flujo de 110 mL/s. Con el flujo estable, se puso en cero el registro de la termobalanza y se inició el calentamiento a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

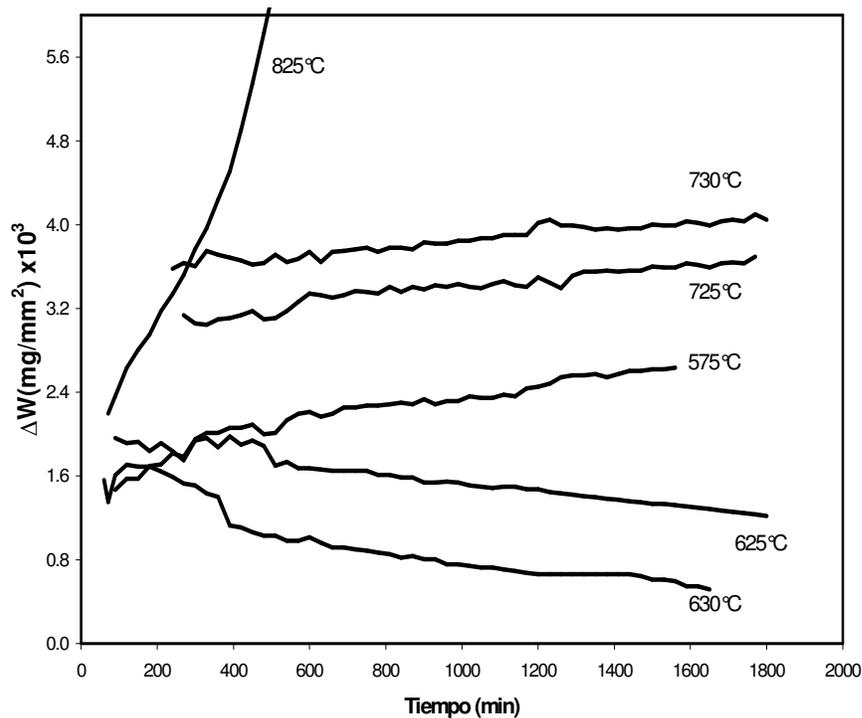
6.1.4 Procedimiento Experimental General. Para los experimentos realizados en laboratorio se siguió el siguiente procedimiento:

- Las probetas con sus dimensiones finales, se pulieron hasta lija 600. Es importante redondear las aristas para evitar efectos de borde en la formación de películas.
- Lavar probetas en baño ultrasónico y secar con aire.
- Numerar con marcadores bajo relieve y pesar cada probeta en balanza analítica de precisión.
- Introducir probetas en horno (10 simultáneas en hornos tubulares horizontales y una en horno de termobalanza).
- Purgar el sistema con un gas inerte (N_2 o Ar).
- Programar la temperatura de ensayo y las rampas de sostenimiento. Cuando se obtenga la temperatura de interés, adicionar la mezcla de gas oxidante.
- Apagar el horno o aplicar las rampas de enfriamiento cuando se termine el tiempo de exposición, cerrar la entrada de gas oxidante y purgar nuevamente con gas inerte.
- Retirar las muestras de interés, realizar inspección visual de cada una y pesarlas.
- Realizar corte con disco de diamante en la sección transversal a cada probeta que se desea someter a análisis metalográfico, análisis de capas de óxido formado y morfología en microscopio electrónico.
- Montar probetas en baquelita, pulir hasta paños con alúmina de $0.05 \mu m$, atacar químicamente con reactivo Vilella's.
- Observar en microscopio metalográfico óptico convencional – MOC, para determinar cambios de tipo microestructural.
- Observar en microscopio electrónico de barrido – SEM, para determinar espesores de películas, morfología y composición química elemental de las mismas.

6.1.5 Resultados de la Oxidación Isotérmica. De la exposición de la aleación Fe-9Cr-1Mo Modificada en atmósferas oxidantes, en termobalanza y en el horno tubular horizontal, se obtuvieron las curvas de variación de peso con el tiempo a la temperatura seleccionada. La Figura 6.5 muestra el comportamiento de la aleación en la etapa continua inicial de oxidación, obtenido en la termobalanza y de acuerdo con procedimientos especificados en la norma JIS Z 2281^[94].

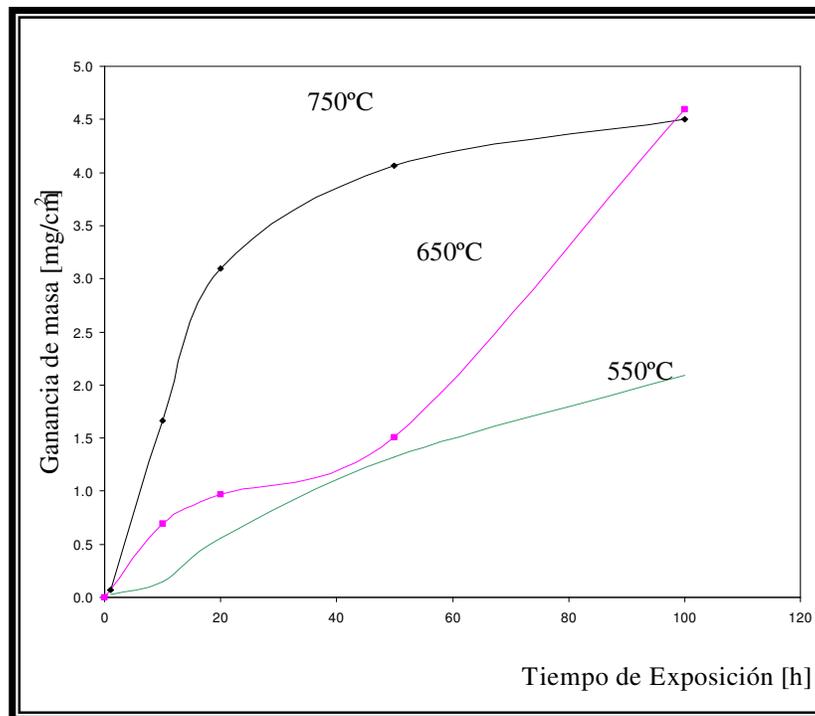
- A 575°C, se observó una ganancia de peso continua para todo el intervalo de exposición.
- Entre 625 a 630°C, se presentó una ganancia inicial de peso y luego una amplia zona de pérdida, lo que sugiere una formación y evaporación simultánea de óxidos o algún desprendimiento o rotura de la capa de óxido.
- Entre 725 y 730°C, predominó la ganancia de peso durante el tiempo de exposición.
- Para las temperaturas de control de 825 y 900°C se observó una ganancia apreciable de peso durante todo el intervalo de tiempo analizado, caracterizada por la ruptura de las capas y evaporación de óxidos.

Figura 6.5 Curvas de oxidación isotérmica continuas obtenidas en la termobalanza para el acero Fe-9Cr-1Mo Modificado a las temperaturas dadas.



La figura 6.6 muestra las curvas de oxidación isotérmica discontinua obtenidas a las tres temperaturas seleccionadas y de acuerdo con procedimientos de la norma ASTM G-54^[95]. Se aprecia de nuevo el fenómeno observado en la oxidación continua: una ganancia de peso en todo el intervalo de medición para las temperaturas de 550 y 750°C, pero a 650°C se presenta una ganancia inicial, luego una disminución y finalmente una ganancia de peso considerable.

Figura 6.6 Curvas de oxidación isotérmica discontinuas obtenidas en horno tubular horizontal a diferentes temperaturas para el acero Fe-9Cr-1Mo Modificado.



6.1.6 Observaciones visuales, en microscopio óptico y electrónico. Las probetas presentaron buen aspecto superficial, no hay evidencia de fractura o desportillamiento de las capas de óxido. La Figura 6.7 muestra una micro-fotografía de una probeta oxidada a 575°C en su fase inicial, donde se pueden apreciar los núcleos dispersos en la superficie del metal base. Para la primera hora de exposición, se observó la formación de una película gris sobre el sustrato. A las 10 horas de exposición, se observaron dos capas de óxido a las

temperaturas de 550 y 750°C y una capa a 650°C. A las 20 horas de exposición todas las probetas mostraron dos películas de óxido adheridas a la superficie del metal base, siendo las capas formadas a 550°C las de mayor espesor. Las capas internas lucen más compactas que las externas y de muy buena adherencia. A las 50 horas, las probetas expuestas a 750°C muestran tres capas de óxido, la intermedia con una alta concentración de porosidades. Para 100 horas de exposición se siguió observando el mismo patrón de oxidación, tres capas de óxido en las probetas expuestas a 650 y 750°C y dos en la expuesta a 550°C, con un fuerte deterioro de la capa interfase entre la capa interna y la capa externa de óxidos, donde se aprecia la formación de porosidades y microfisuras. Las tablas 6.2 y 6.3 resumen las observaciones realizadas.

La Figura 6.8 es un diagrama esquemático de las capas de óxido observadas y analizadas, en los tres casos se notó un bajo o nulo contenido de cromo en los óxidos externos. En estado estable, los espectros SEM-EDAX permitieron concluir que los óxidos ricos en cromo se encuentran adheridos al metal base, luego se presentan óxidos ricos en hierro: FeO (Wüstita), Fe₃O₄ (Magnetita) y α -Fe₂O₃ (Hematita). Este patrón de comportamiento es el predominante en el fenómeno de oxidación del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado.

Figura 6.7 Micro-fotografía de SEM, que muestra la formación de los primeros núcleos de óxidos a 575°C.

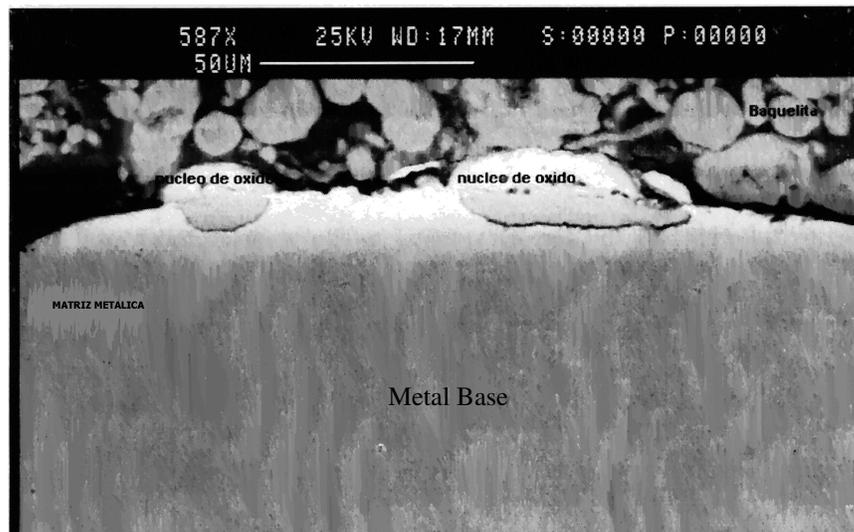


Figura 6.8 Distribución de las capas de óxidos durante el crecimiento de la película para la etapa de oxidación en estado estable.

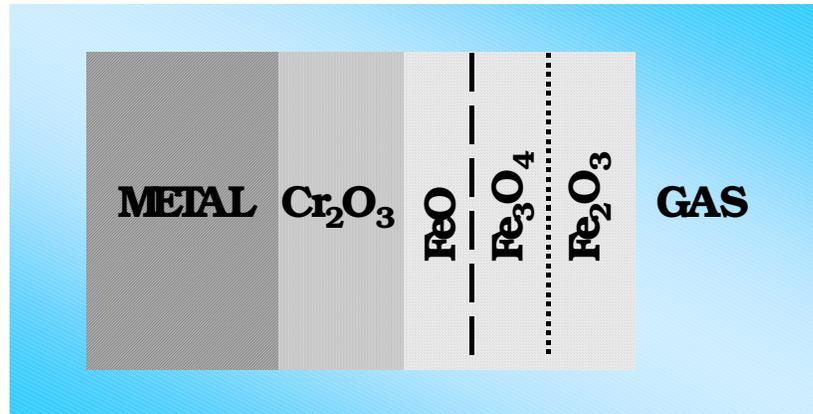


Tabla 6.2 Resultados de la observación por inspección visual y por microscopio óptico.

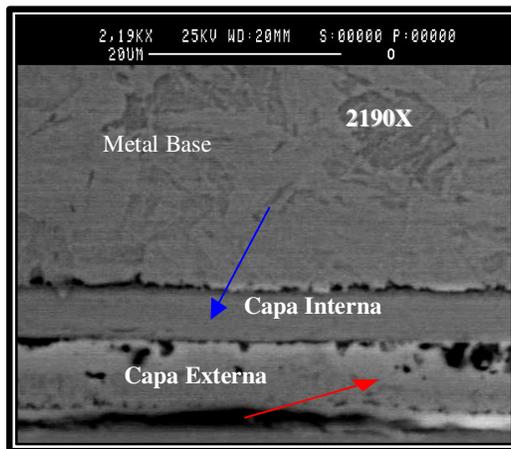
Tiempo [h]	Temperatura 550 °C	Temperatura 650 °C	Temperatura 750 °C
1	Hay sólo núcleos de óxido sobre la superficie.	Hay núcleos de óxido sobre la superficie y las superficies presentaron un color grisáceo.	Hay núcleos de óxido sobre la superficie y ésta presentó un color grisáceo.
10	Se observaron dos capas de óxido, de bajo espesor, con evidencias de porosidad en la capa exterior.	Se evidenció una capa de óxido cuyo espesor aumentó con el tiempo de exposición.	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa cuyo espesor aumentó con el tiempo de exposición.
20	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa.	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa.	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa cuyo espesor aumentó con el tiempo de exposición.
50	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa.	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa.	Hay dos capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa cuyo espesor aumentó con el tiempo.
100	Los defectos tipo poro tienen mayor severidad en la interfaz capa – metal de la probeta.	Hay tres capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa.	Hay tres capas de óxido con defectos tipo poro en la capa externa cuyo espesor aumentó con el tiempo.
En General	No hay deterioro de la superficie ni cambio significativo en la superficie del metal. No se evidenció corrosión interna. A las 20h se observó capa de óxido, que aumentó de espesor al incrementar el tiempo de exposición.	No hay deterioro de la superficie y no hay cambio significativo en la superficie del metal. No se evidenció corrosión interna.	No hay deterioro de la superficie ni cambio significativo en la superficie del metal.

Tabla 6.3 Observaciones en el microscopio electrónico de barrido, Cambridge Instruments Stereoscan 240 equipado con detector EDAX para análisis químico elemental.

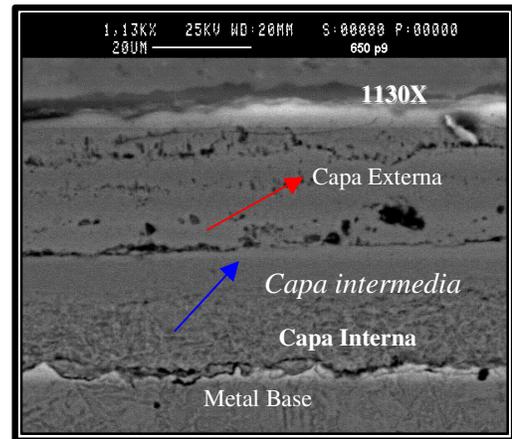
Tiempo [h]	TEMPERATURA		
	550 °C	650 °C	750 °C
1	Se presentaron núcleos de óxidos de espesores entre 0.6 y 0.8 μm .	Se notaron núcleos de óxidos de espesores entre 0.4 y 0.8 μm . Los óxidos son de hierro y cromo.	Se notaron núcleos de óxidos de espesores entre 0.5 y 0.9 μm .
10	Se presentaron dos capas de óxidos bien adheridas entre si y al metal, la vecina a él. La capa externa mostró defectos tipo poro y espesores entre 2 y 2.4 μm .	Solo se vió una capa de óxidos bien adherida al metal, con muy pocos defectos y de espesor 3 μm . Los óxidos son de hierro y cromo pero disminuidos en este último.	
20	Dos capas de óxidos bien adheridas entre si y al metal la vecina a él. La capa externa tiene defectos tipo poro cerca de la interfase capa – metal y su espesor es uniforme de 4.85 μm . La capa interna es compacta y uniforme y su espesor es 2.64 μm .	Se evidenciaron dos capas de óxidos bien adheridas entre si y al metal base, la vecina a él. La capa externa tiene pocos defectos tipo poro y un espesor uniforme de 2.5 μm . La capa interna es más compacta y uniforme con un espesor de 2 μm . En la capa externa sólo se captó óxido de hierro y en la interna óxido de hierro y cromo.	
50	Continúan las dos capas bien adheridas entre si y al metal. La capa externa presentó defectos tipo poro concentrados en la interfaz capa – capa, su espesor uniforme fue de 6.08 μm . La capa interna es compacta siendo su espesor 2.64 μm .	Se diferenciaron del comportamiento anterior en los espesores, 2.15 μm la capa externa y 2.45 μm la interna. La presencia de óxidos es similar al resultado de 20h.	Coexisten dos capas de óxidos poco adheridas entre sí pero, fuertemente, la interna al metal. La capa externa tiene pocos defectos tipo poro y un espesor uniforme de 11.3 μm . La capa interna consta de tres subcapas siendo la intermedia porosa y las dos restantes no porosas.
100	Se observaron dos capas de óxidos con separación entre ellas; la interna se ve bien adherida al metal. El espesor de la capa externa es 6.64 μm y el de la interna 4.74 μm . El conjunto luce muy parecido al de 50h.	Se notaron tres capas de óxido. La interna está bien adherida al metal con algunos defectos tipo poro y su espesor es 12.3 μm . La intermedia está bien adherida a la interna y un poco separada de la externa y su espesor es 9.5 μm . La externa con defectos tipo poro y un espesor de 24.4 μm . Los óxidos de cromo se detectaron en las capas interna e intermedia. Los de hierro en todas pero creciendo de la interna a la externa.	Se observaron tres capas de óxido. La interna está bien adherida al metal, tiene pequeños poros, un espesor de 20.7 μm y el porcentaje de óxidos de cromo es mayor que en la externa. La capa externa está algo separada de la interna, tiene pocos poros, un espesor de 24.3 μm y un porcentaje de óxidos de hierro mayor que en la interna.

6.1.7 Morfología y composición química de capas de óxido. Las Figuras 6.9 a, b y c presentan en detalle las películas de óxido formadas con 100 horas de exposición en oxidación isotérmica discontinua a las temperaturas de interés. Se pueden observar claramente las porosidades y defectos en las diferentes zonas.

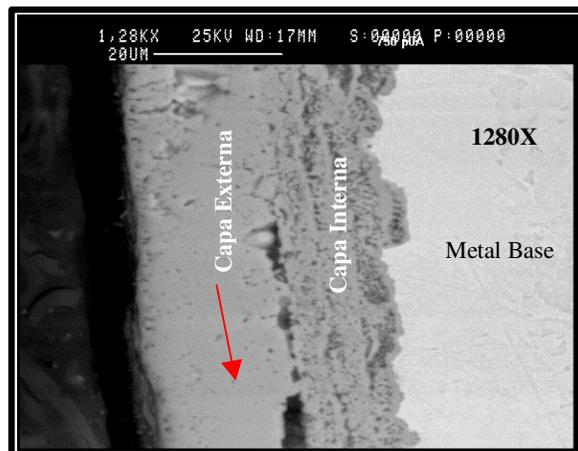
Figura 6.9 Morfología de las capas de óxido observadas en la sección transversal de las probetas: a) $T = 550^{\circ}\text{C}$, dos capas de óxido; b) $T = 650^{\circ}\text{C}$, tres capas de óxido, la externa altamente porosa; c) $T = 750^{\circ}\text{C}$, tres capas de óxido. Las flechas indican la presencia de defectos como poros y falta de adherencia.



a)



b)



c)

Las Tablas 6.4 a, b y c, muestran los porcentajes en peso de los elementos de interés analizados sobre la sección transversal de las capas, el espesor y la relación atómica de Fe/Cr en las mismas.

Tabla 6.4 Composición química y espesor de las capas formadas, analizadas sobre la sección transversal.

a) Temperatura de 550°C

Tiempo de Exposición	Tipo de capa	(% w) O	(% w) Cr	(% w) Fe	Espesor μm	Átomos Fe/Cr
1h	Núcleo inicial	23.76	4.95	46.95	0.6-0.8	8.9
10h	C. Interna	21.82	12.38	65.81	2	4.9
	C. Externa	26.99	1.55	71.45	2-2.4	4.6
20h	C. Interna	25.08	11.89	62.5	2.64	4.9
	C. Externa	21.27	2.39	76.34	4.85	29.7
50h	C. Interna	33.08	11.45	55.51	3.7	4.5
	C. Externa	35.2	1.13	63.67	6.08	51.8
100h	C. Interna	20.8	13.55	65.65	4.74	4.5
	C. Externa	21	2.1	76.9	6.64	34.4

b) Temperatura de 650°C

Tiempo de Exposición	Tipo de capa	(% w) O	(% w) Cr	(% w) Fe	Espesor μm	Átomos Fe/Cr
1h	Núcleo inicial	30.21	6.29	37.35	0.4-0.8	5.5
10h	Capa	27.31	4.2	68.5	3.0	15.1
20h	C. Interna	16.6	26.51	49.41	2.0	1.73
	C. Externa	21.65	---	78.35	2.5	α
50h	C. Interna	23.73	17.13	59.14	2.15	3.221
	C. Externa	30.92	---	69.08	2.45	α
100h	C. Interna	21.31	15.4	61.97	12.3	3.75
	C. Intermedia	22.68	13.5	62.26	9.5	4.29
	C. Externa	24.95	---	75.05	24.4	α

c) Temperatura de 750°C

Tiempo de Exposición	Tipo de capa	(%w) O	(%w) Cr	(%w) Fe	Espesor μm	Átomos Fe/Cr
1h	Núcleo inicial	17.55	7.13	75.32	0.5-0.9	9.8
50h	C. Interna	22.33	8.97	68.89	8.7	7.1
	C. Externa	22.27	1.62	76.11	11.3	44.0
100h	C. Interna	23.46	1.95	62.6	20.7	4.2
	C. Externa	25.11	0.46	74.43	24.23	148.0

Independientemente de la temperatura, siempre hay una mayor concentración de óxidos de cromo en las capas internas, lo que se ratifica con la relación átomos de Fe/Cr. Por la relación de átomos de O/Fe, se puede deducir que el óxido predominante en las capas internas es el FeO y en las externas predominan el Fe_3O_4 y el $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Verificado posteriormente por análisis de difracción de rayos X (DRX).

En la tabla 6.5 se presenta un resumen de los resultados de los ensayos de oxidación isotérmica discontinua del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a temperaturas entre 550°C-750°C y presión atmosférica, incluyendo el tipo de cinética de crecimiento, la morfología y el espesor de las capas de óxido formado junto con el valor de K_p .

6.2 MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA OXIDACIÓN EN ESTADO ESTABLE

Después de definir un comportamiento del material en una atmósfera netamente oxidante y de establecer un posible mecanismo de oxidación de la aleación ferrítica Fe-9Cr-1Mo modificado a las diferentes temperaturas de exposición, en estado estable, y de obtener las curvas cinéticas de crecimiento de películas, se procedió a plantear un modelo matemático que describe dicho comportamiento en función de las variables establecidas como temperatura y presión parcial de oxígeno Po_2 .

Tabla 6.5 Resumen de los ensayos de oxidación isotérmica discontinua a alta temperatura del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado.

Temp. de oxidación	Ley de crecimiento	Tiempo de exposic.	Capas de óxidos	Espesor μm	Valor de K_p [$\text{mg}^2/\text{cm}^4 \text{h}$]
550 °C	Parabólico	1 h	Núcleos de óxidos de hierro y cromo.	0.6 - 0.8	0.03366
		10 h	2 Capas - Capa Externa más defectos	4 - 4.4	
		20 h	2 Capas - Capa Externa más defectos	7.45	
		50 h	2 Capas - Capa Externa más defectos	9.78	
		100 h	2 Capas - Capa Externa más defectos	11.38	
650 °C	Para - Lineal.	1 h	Núcleos de óxidos de hierro y cromo.	0.4 - 0.8	0.04633
		10 h	1 Capa - Pocos defectos	3	
		20 h	2 Capas - Capa Externa pocos defectos	4.5	
		50 h	2 Capas - Las capas no están bien Adherida.	4.6	
		100 h	3 Capas - La externa más defectos y menos adherida a la capa del medio, la capa interna con pocos defectos.	46.2	
750 °C	Parabólico	1 h	Núcleos de óxidos de hierro y cromo.	0.5 - 0.9	0.26335
		50 h	2 Capas - Capa Externa más defectos.	20	
		100 h	3 Capas - Capa Interna tiene más defectos que la capa Externa.	45	

6.2.1 Modelamiento de la oxidación multicapas. Los modelos iniciales para el cálculo de la constante de velocidad de oxidación en sistemas multifase, fueron desarrollados por Wagner^[96] y más tarde modificados por Rapp y colaboradores^[97].

Ambos autores relacionan la constante de velocidad de oxidación parabólica en función de las difusividades intrínsecas, determinadas para cada componente o especies móviles (cationes o aniones) en cada fase en particular, a partir de los volúmenes molares y del gradiente de composición de cada especie o actividad química en la capa de óxido, para la oxidación de un metal puro en una atmósfera a lo sumo binaria.

Los modelos son generales ya que no es necesario realizar suposiciones especiales acerca de la naturaleza de las especies móviles; sin embargo para efectos del cálculo de la constante de velocidad parabólica requieren de una cantidad suficiente de datos experimentales^[96].

El modelo que aquí se plantea implica precisamente el cálculo de la constante de velocidad de oxidación parabólica en función de los coeficientes de difusión. La ventaja es que se dispone en la literatura sobre el tema de datos experimentales acerca de esta variable en función de otras variables macroscópicas tales como la temperatura del sistema y la presión de oxígeno, para cada capa de óxido.

Por otro lado, en el modelo se consideran los defectos estructurales predominantes en cada capa y su efecto en el coeficiente de autodifusión, lo que permite un mayor acercamiento del modelo teórico con los resultados experimentales.

Consideraciones preliminares:

- Los óxidos predominantes durante la oxidación en estado estable y que son considerados para la formulación del modelo de crecimiento de la película multifase son Cr_2O_3 , FeO , Fe_3O_4 y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- Los espectros SEM de composición elemental confirmaron la presencia de Cr y Fe en las capas de las probetas oxidadas a 1, 10, 20, 50 y 100 horas de exposición; además, los indicios de la oxidación selectiva del cromo evidenciado en la probeta oxidada a

825°C sugieren una disposición de los óxidos con respecto al metal y al gas oxidante de la siguiente forma: - metal | Cr₂O₃ | FeO | Fe₃O₄ | Fe₂O₃ | - gas.

El análisis termodinámico de estabilidad de fases en el sistema metal-gas es otra herramienta que permite confirmar la formación de los óxidos postulados, mediante el cálculo de las condiciones mínimas de actividad del oxígeno en equilibrio necesarias para la formación de los mismos. Con la ayuda de la ecuación del cambio de energía libre de Gibbs para la reacción de formación de cada óxido, se puede obtener el valor de la actividad de oxígeno para cada óxido a las condiciones de temperaturas de análisis de esta investigación. En la Tabla 6.6 se pueden observar los valores de las presiones parciales de oxígeno necesarias para tener equilibrio entre el óxido y el O₂.

Tabla 6.6 Presiones parciales de oxígeno en equilibrio y flujos mínimos y de operación con la temperatura de ensayo para garantizar oxidación.

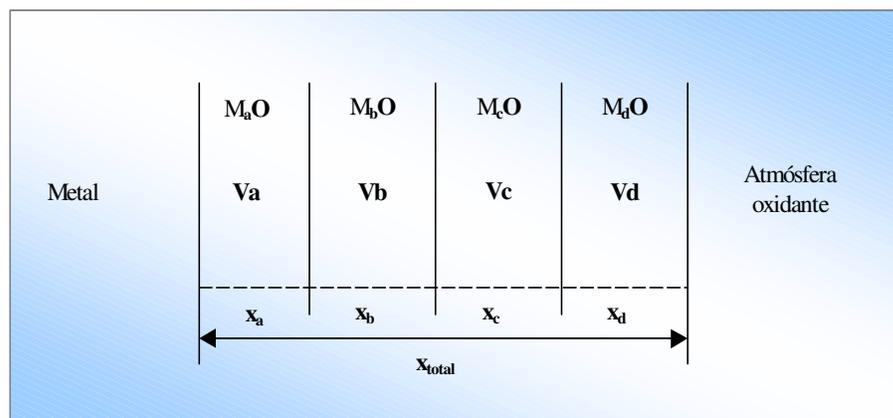
TEMPERATURA [K]	PO ₂ Mínima [atm]	FLUJO DE O ₂ Mínimo [mL/min]	FLUJO DE O ₂ operación [mL/min]
700	2.164e-32	2.113e-29	58.568
800	2.367e-27	2.64e-24	66.935
900	1.965e-23	2.466e-20	75.302
1000	2.684e-20	3.742e-17	83.669
1100	9.862e-18	1.513e-14	92.036
1200	1.354e-15	2.266e-12	100.403
1300	8.720e-14	1.580e-10	108.770

6.2.2 Suposiciones para el desarrollo del modelo teórico multicapas para la etapa de oxidación en estado estable. El modelo matemático formulado en esta investigación y que describe la velocidad de crecimiento de la película multicapas desarrollada durante la etapa de oxidación en estado estable, se fundamenta en las siguientes suposiciones que se hacen con base en la observación experimental.

- El metal forma capas de óxidos diferentes en donde el óxido más rico en el metal se establece en la interfaz metal base - capa de óxido y el óxido más rico en oxígeno se establece en la interfaz capa de óxido - gas.
- Cada capa crece mediante un mecanismo de difusión particular de acuerdo al tipo de defecto que predomine en la red.
- Los óxidos se forman de manera secuencial, o en cadena, es decir el siguiente a partir del anterior.
- La constante de velocidad de oxidación parabólica total para la formación de todas las capas es el resultado de la suma de las contribuciones particulares de cada una de las constantes de oxidación para cada óxido. Estas constantes de oxidación particulares se obtienen considerando el crecimiento exclusivo para cada óxido.
- Las capas de óxido consideradas son: el óxido de cromo, Cr_2O_3 ; la Wüstita, $\text{Fe}_{0.94}\text{O}$; la Magnetita, Fe_3O_4 y la Hematita, Fe_2O_3 .

En la Figura 6.10 se ilustra el crecimiento de las capas de óxido a partir del metal. Donde M_aO , M_bO , M_cO y M_dO son las capas de óxidos individuales y V_a , V_b , V_c y V_d son los volúmenes molares para los óxidos M_aO , M_bO , M_cO y M_dO respectivamente en (cm^3/mol).

Figura 6.10 Esquema de formación de multicapas para una aleación. La película está constituida por los óxidos M_aO , M_bO , M_cO y M_dO .



Las constantes de velocidad de oxidación parabólica experimental individual para cada óxido formado y la constante de velocidad de oxidación total experimental se nombran así:

- K_{p_a} , constante de velocidad de oxidación parabólica experimental particular para la formación de M_aO .
- K_{p_b} , constante de velocidad de oxidación parabólica experimental particular para la formación de M_bO .
- K_{p_c} , constante de velocidad de oxidación parabólica experimental particular para la formación de M_cO .
- K_{p_d} , constante de velocidad de oxidación parabólica experimental particular para la formación de M_dO .
- $K_{p_{total}}$, constante de velocidad de oxidación parabólica experimental total para la formación de toda la película de óxidos.

Los espesores de cada capa y el espesor de la película total se representan mediante las expresiones:

- x_a , espesor de capa del óxido M_aO .
- x_b , espesor de capa del óxido M_bO .
- x_c , espesor de capa del óxido M_cO .
- x_d , espesor de capa del óxido M_dO .
- x_{total} , espesor total de la película multicapas.

Donde:

$$X_{total} = x_a + x_b + x_c + x_d \quad (6.1)$$

Si cada capa crece mediante un mecanismo difusional predominante, las ecuaciones experimentales de crecimiento para cada capa de óxido se pueden representar mediante las siguientes expresiones:

$$\frac{dx_a}{dt} = \frac{Kp_a}{x_a} \quad (6.2)$$

$$\frac{dx_b}{dt} = \frac{Kp_b}{x_b} \quad (6.3)$$

$$\frac{dx_c}{dt} = \frac{Kp_c}{x_c} \quad (6.4)$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{Kp_d}{x_d} \quad (6.5)$$

El crecimiento total de la película de óxidos basado en el tratamiento de Kofstad de formación de un óxido a partir de otro^[104], es entonces:

$$\frac{dx_{total}}{dt} = \frac{Kp_{total}}{x_{total}} \quad (6.6)$$

Integrando las ecuaciones (6.2) a (6.6) con la constante de integración igual a cero, se obtienen las expresiones:

$$X_a^2 = 2Kp_a t \quad (6.7)$$

$$X_b^2 = 2Kp_b t \quad (6.8)$$

$$X_c^2 = 2Kp_c t \quad (6.9)$$

$$X_d^2 = 2Kp_d t \quad (6.10)$$

$$X_{total}^2 = 2Kp_{total} t \quad (6.11)$$

Combinando las ecuaciones (6.1) y (6.2) a (6.11), se obtiene la relación entre las constantes experimentales particulares para cada óxido y la constante experimental total:

$$Kp_{total} = (Kp_a^{1/2} + Kp_b^{1/2})^2 + (Kp_c^{1/2} + Kp_d^{1/2})^2 + 2*[Kp_a^{1/2}*(Kp_c^{1/2} + Kp_d^{1/2}) + Kp_b^{1/2}*(Kp_c^{1/2} + Kp_d^{1/2})] \quad [cm^2/s] \quad (6.12)$$

A partir de los fundamentos teóricos de Wagner^[96], se pueden calcular las constantes de velocidad de oxidación parabólica exclusiva para el crecimiento de cada capa. Es decir kp_a , kp_b , kp_c , y kp_d pueden ser calculadas a través de relaciones matemáticas con variables propias del fenómeno.

Si el metal reacciona a una presión de oxígeno lo suficientemente baja para que solo se forme MaO, la velocidad de crecimiento se podría expresar como:

$$\frac{dx_a}{dt} = \frac{kp_a}{x_a} \quad (6.13)$$

Las condiciones termodinámicas generadas durante el proceso de oxidación permiten el crecimiento secuencial de los óxidos restantes a partir del óxido inicial para lo cual se tiene que la velocidad de crecimiento de cada uno de ellos se expresa como:

$$\frac{dx_b}{dt} = \frac{kp_b}{x_a} \quad (6.14)$$

$$\frac{dx_c}{dt} = \frac{kp_c}{x_a} \quad (6.15)$$

$$\frac{dx_d}{dt} = \frac{kp_d}{x_a} \quad (6.16)$$

Las constantes de velocidad parabólica descritas en las ecuaciones (6.13) a (6.16), pueden calcularse teóricamente a partir de los fundamentos de Wagner, si la oxidación está gobernada por un mecanismo de difusión en la red y se tienen los valores apropiados de los coeficientes de autodifusión o del transporte electrónico.

Las constantes de velocidad de oxidación parabólicas, kp_a , kp_b , kp_c , y kp_d , pueden expresarse en función de las constantes de velocidad de oxidación experimental mediante el siguiente planteamiento: Teniendo en cuenta la Figura 6.10 y de acuerdo a la teoría de

Wagner^[96], el flujo instantáneo total de iones metálicos $J_{M(\text{total})}$ a través del óxido inicial formado, M_aO en moles/(cm² s) se expresa como:

$$J_{M(\text{total})} = \frac{1}{V_a} \frac{kp_a}{x_a} \quad (6.17)$$

Como solo una parte de este flujo contribuye al crecimiento de la capa de óxido, el resto se consume para el crecimiento de los óxidos restantes, M_bO , M_cO y M_dO . Entonces la fracción, f_{MaO} del flujo total que es responsable del crecimiento de MaO está relacionada con la cantidad de iones metálicos en la capa de óxido global; esta fracción se expresa por:

$$f_{MaO} = \frac{\frac{ax_a}{V_a}}{\frac{ax_a}{V_a} + \frac{bx_b}{V_b} + \frac{cx_c}{V_c} + \frac{dx_d}{V_d}} \quad (6.18)$$

Donde: a, b, c y d son las valencias aniónicas de los óxidos M_aO , M_bO , M_cO y M_dO respectivamente.

Así, la fracción del flujo total que se consume para el crecimiento de M_aO , se expresa como:

$$J_{M(MaO)} = f_{MaO} * J_{M(\text{total})} \quad (6.19)$$

Después de hacer simplificaciones y reagrupación de términos, se obtienen finalmente:

$$J_{M(MaO)} = \frac{kp_a}{V_a x_a \left(1 + \frac{bx_b V_a}{ax_a V_b} + \frac{cx_c V_a}{ax_a V_c} + \frac{dx_d V_a}{ax_a V_d} \right)} \quad (6.20)$$

Expresando el flujo en cm/s y reemplazándolo en la ecuación (6.17) se obtiene la relación entre la constante de velocidad parabólica experimental, Kp_a y la constante de velocidad parabólica teórica para la formación de M_aO , kp_a :

$$Kp_{a(\text{exp})} = \frac{kp_{a(\text{teórica})}}{\left(1 + \frac{bx_b V_a}{ax_a V_b} + \frac{cx_c V_a}{ax_a V_c} + \frac{dx_d V_a}{ax_a V_d} \right)} \quad (6.21)$$

De igual forma se obtiene la relación de las constantes de velocidad experimentales y teóricas para los demás óxidos:

$$Kp_{b(\text{exp})} = \frac{kp_{b(\text{teórica})}}{\left(1 + \frac{ax_a V_b}{bx_b V_a} + \frac{cx_c V_b}{bx_b V_c} + \frac{dx_d V_b}{bx_b V_d}\right)} \quad (6.22)$$

$$Kp_{c(\text{exp})} = \frac{kp_{c(\text{teórica})}}{\left(1 + \frac{ax_a V_c}{cx_c V_a} + \frac{bx_b V_c}{cx_c V_b} + \frac{dx_d V_c}{cx_c V_d}\right)} \quad (6.23)$$

$$Kp_{d(\text{exp})} = \frac{kp_{d(\text{teórica})}}{\left(1 + \frac{ax_a V_d}{dx_d V_a} + \frac{bx_b V_d}{dx_d V_b} + \frac{cx_c V_d}{dx_d V_c}\right)} \quad (6.24)$$

Finalmente, reemplazando las ecuaciones (6.21) a (6.24) en la ecuación (6.12), y de acuerdo con las consideraciones iniciales los subíndices a, b, c y d indican:

- a: El valor de la variable es obtenido teniendo en cuenta el óxido Cr_2O_3 .
- b: El valor de la variable es obtenido teniendo en cuenta el óxido FeO .
- c: El valor de la variable es obtenido teniendo en cuenta el óxido Fe_3O_4 .
- d: El valor de la variable es obtenido teniendo en cuenta el óxido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Se puede obtener la constante de velocidad de oxidación experimental total, $Kp_{(\text{total})}$ en función de las constantes de velocidad de oxidación teóricas, $kp_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, kp_{FeO} , $kp_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, y $kp_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$.

6.2.3 Cálculo de la constante de velocidad de oxidación parabólica de Wagner kp , para cada óxido formado. La ecuación de partida para el cálculo de la constante de

velocidad de oxidación parabólica, es la expresión de Wagner como se describe en la ecuación (6.25).

$$kp = \frac{1}{2} \int_{P_{O_2}^i}^{P_{O_2}^o} \left(\frac{z_c}{|z_a|} D_M + D_O \right) d \ln P_{O_2} \quad (6.25)$$

Donde:

Z_c: es la valencia del catión en los sitios normales de la red del compuesto estequiométrico.

|z_a|: es la valencia del anión en los sitios normales de la red del compuesto estequiométrico.

D_M y **D_O**: son los coeficientes de autodifusión del catión y del anión respectivamente.

P^o_{O₂} y **Pⁱ_{O₂}**: son las presiones parciales del oxígeno en la interfaz metal/óxido y óxido/gas respectivamente.

La derivación de la constante *Kp* se realizó en terminos de los coeficientes de autodifusión teniendo en cuenta los defectos puntuales en los óxidos, que se expresaron, a su vez, en función de la temperatura de oxidación y de la presión del oxígeno; de esta manera se realizó un análisis en detalle del transporte de diferentes tipos de defectos estructurales y el mecanismo de crecimiento correspondiente para cada óxido.

Esta derivación implica entonces el reconocimiento del tipo de defecto predominante en la estructura, así como sus propiedades de conductividad eléctrica, desviación de la estequiometría, estabilidad termodinámica y otros.

Se encontró en la revisión de la literatura sobre el tema^[96-100] la descripción de las características estructurales básicas de cada capa de óxidos consideradas como predominantes en la película multicapa, así como el tipo de defecto que predomina en la red, y la conductividad eléctrica entre otros.

Las ecuaciones de los coeficientes de autodifusión con trazadores para los cationes y el oxígeno para cada óxido individual, así como el tipo de defecto y conductividad en la red,

fueron tomadas también de la literatura^[99]. Durante esta investigación no se realizaron ensayos experimentales para obtenerlos.

Ecuación de los coeficientes de autodifusión y de la constante de oxidación parabólica para el cromo. Hagel, Seybolt, Hoshino, Peterson, Kinloch, Atkinson y Taylor, en la referencia^[99] hallaron valores experimentales del coeficiente de difusión medido con técnicas de difusión con trazadores para el cromo, y a partir de estos datos se calculó la relación de D_{cr} con la temperatura:

$$D_{cr} = 57.974 \exp\left(\frac{-499,102 (Kj / mol)}{RT}\right) [E] \frac{cm^2}{s} \quad (6.26)$$

Ecuación de los coeficientes de autodifusión y de la constante de oxidación parabólica para la Wüstita ($Fe_{1-y}O$). Los coeficientes de autodifusión tanto del hierro como el oxígeno en la wüstita, se obtuvieron mediante técnicas de difusión con trazadores^[99] el valor de D_{Fe} y D_{O_2} para $1-y = 0.94$, $Fe_{0.94}O$ en equilibrio con mezclas de $CO + CO_2$, se expresan respectivamente como:

$$D_{Fe} = 1 \times 10^{-7} \exp\left(\frac{-123 (Kj / mol)}{RT}\right) [E] \frac{cm^2}{s} \quad (6.27)$$

$$D_{O} = 1.2 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-375 (Kj / mol)}{RT}\right) [E] \frac{cm^2}{s} \quad (6.28)$$

Reemplazando las ecuaciones (6.27) y (6.28) en la ecuación (6.25), se obtiene la expresión para el cálculo de kp teórico para la formación de la wüstita:

$$kp_{FeO} = \frac{1}{2} \left[\frac{z_c}{|z_a|} D_{Fe} + D_{O} \right] \left(\ln P^{\circ}_{O_2} - \ln P^i_{O_2} \right) \quad (6.29)$$

Donde: $P^i_{O_2} = P_{O_2 eq FeO}$

Ecuaciones de los coeficientes de autodifusión y de la constante de oxidación parabólica para la Magnetita (Fe_3O_4). En todo el espesor de la magnetita, el coeficiente de difusión del hierro se expresa como:

$$D_{Fe} = \left[\frac{D^{\circ}_v P_{O_2}^{2/3} \text{EXP}\left(-\frac{E_v}{RT}\right)}{f_v} + \frac{D^{\circ}_i P_{O_2}^{-2/3} \text{EXP}\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{f_i} \right] \quad (6.30)$$

Donde:

$$D^{\circ}_v = 3.98 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D^{\circ}_i = 7.94 \times 10^7 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$E_v = 137 \text{ Kj/mol}$$

$$E_i = 613.2 \text{ Kj/mol}$$

f_v : Factor de corrección = 0.78

f_i : Factor de corrección = 1 para el mecanismo intersticial simple

Asumiendo que $D_{Fe} \gg D_O$ se obtiene la expresión para el cálculo de la constante de velocidad de oxidación para la formación de la magnetita a partir de la wüstita así:

$$kp_{Fe_3O_4} = \frac{3}{4} \frac{zc}{|za|} \left[D^{\circ}_v \text{EXP}\left(-\frac{E_v}{RT}\right) \left(P^{\circ}_{O_2}^{2/3} - P^i_{O_2}^{2/3} \right) - D_i \text{EXP}\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \left(P^{\circ}_{O_2}^{-2/3} - P^i_{O_2}^{-2/3} \right) \right] \quad (6.31)$$

Donde: $P^i_{O_2} = P_{O_2 eq Fe_3O_4}$

Ecuaciones de los coeficientes de autodifusión y de la constante de oxidación parabólica para la Hematita α - Fe_2O_3 . Se ha encontrado que el coeficiente de autodifusión del oxígeno a 1 atmósfera de presión de oxígeno se expresa en función de la temperatura así:

$$D^{\circ}_o = 1.01 \times 10^4 \exp\left(\frac{-405 \text{ (kJ/mol)}}{RT}\right) \left[= \right] \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \quad (6.32)$$

Para capas de óxidos deficientes de oxígeno, en donde $P^{\circ}_{O_2} \gg P^i_{O_2}$, la constante de velocidad de oxidación parabólica se determina mediante el coeficiente de auto difusión en la interfase metal/óxido^[99] en este caso en la interfase magnetita/hematita, ya que el coeficiente de autodifusión no se ve afectado por la presión parcial del oxígeno en el ambiente.

Considerando que la hematita presenta vacancias de oxígeno doblemente cargadas, en donde $D_O \gg D_{Fe}$, el coeficiente de autodifusión del oxígeno se representa por:

$$D_O = D^{\circ}_O (P_{O_2})^{-1/6} + D^{\circ}_O (P^i_{O_2})^{-1/6} \quad (6.33)$$

Donde D°_O es el coeficiente de difusión del oxígeno a 1 atmósfera de presión de oxígeno. Reemplazando la ecuación (6.33) en la ecuación (6.25), y teniendo en cuenta las consideraciones anteriormente mencionadas, se obtiene finalmente la expresión de constante de velocidad de oxidación parabólica para la hematita:

$$kP_{Fe_2O_3} = D^{\circ}_O \left[-3(P^{\circ}_{O_2})^{-1/6} - (P^i_{O_2})^{-1/6} \right] + \frac{1}{2} (P^i_{O_2})^{-1/6} \text{Ln} \left(\frac{P^{\circ}_{O_2}}{P^i_{O_2}} \right) \quad (6.34)$$

Donde: $P^i_{O_2} = P_{O_2 \text{ eq } \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$

Una vez definida la expresión de la constante de velocidad de oxidación parabólica de Wagner, que describe el crecimiento exclusivo de cada capa de óxido, representado en las ecuaciones (6.26), (6.29), (6.31) y (6.34); las etapas de cálculo que deben seguirse para obtener el valor de la constante de velocidad de oxidación parabólica total experimental para la formación de la película multicapas son:

- Reemplazar respectivamente las ecuaciones (6.26), (6.29), (6.31) y (6.34) en las ecuaciones (6.21), (6.22), (6.23) y (6.24) junto con las propiedades fisicoquímicas para cada capa como: el espesor de capa, el volumen molar, la valencia aniónica, etc. Con esto se obtiene el valor de la constante de velocidad de oxidación parabólica experimental, $K_{pCr_2O_3}$, K_{pFeO} , $K_{pFe_3O_4}$ y $K_{p\alpha-Fe_2O_3}$, para cada capa de óxido individual.
- Reemplazar el valor de la constante de velocidad parabólica obtenida en las ecuaciones (6.21), (6.22), (6.23) y (6.24) en la ecuación (6.12) y finalmente se obtiene el valor de la constante de velocidad de oxidación total para la película, $K_{p_{total}}$

Para realizar el proceso de cálculo matemático descrito y obtener la curva de ganancia de peso con el tiempo de oxidación, se desarrolló un programa de computador en Visual C++ bajo ambiente Windows, cuyo algoritmo de cálculo y condiciones de manejo se describen con detalle a continuación.

6.2.4 SYMOX 1.0^[92]: Programa para el cálculo de la constante de velocidad de oxidación parabólica K_p , para la etapa de oxidación en estado estable. SYMOX 1.0 es un programa interactivo que se elaboró en la investigación contemplada en el Convenio UIS/ICP/COLCIENCIAS CF-412-99, está construido en Visual C++ 6.0 y permite al usuario calcular la constante de velocidad de oxidación parabólica durante la etapa de oxidación en estado estable, desarrollado para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado con Niobio y Vanadio en una atmósfera similar a la generada por los gases de combustión en procesos de refinación de petróleo.

Rutina para el cálculo de la constante de velocidad de oxidación, K_p , y la curva de oxidación que sigue el programa SYMOX 1.0. El programa de computador SYMOX 1.0, está sujeto a la secuencia de pasos descritos por Zuñiga^[92], para obtener el valor de la constante de velocidad de oxidación, K_p y con ésta, generar la curva de ganancia de peso que sufre la probeta con el tiempo de oxidación. Para generar la curva de ganancia de peso, se debe transformar la $K_{p(experimental - total)}$ en unidades de $\text{masa}^2/\text{area}^4 \cdot \text{tiempo}$ a fin de

compararla con la obtenida en los experimentos. De acuerdo a esto se tiene que:

$$\left(\frac{\Delta m}{A_o} \right)^2 = 2 K_p \text{ exp - total } \bar{\rho}^2 \text{ oxido - total } t = Kgt \quad (6.35)$$

Donde Δm = Cambio de masa que ha sufrido la probeta por efecto de la oxidación, en gramos [g].

A_o = Área superficial inicial de la probeta expuesta a la oxidación, en centímetros cuadrados [cm²].

$\bar{\rho}_{\text{oxido-total}}$ = Densidad promedio de la película de óxidos, en gramos por centímetro cúbico [g/cm³]. Esta se obtiene mediante la expresión:

$$\bar{\rho}_{\text{oxido-total}} = \frac{(\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}) + (\rho_{\text{FeO}} X_{\text{FeO}}) + (\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}) + (\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} X_{\text{Fe}_2\text{O}_3})}{(X_{\text{Cr}_2\text{O}_3} + X_{\text{FeO}} + X_{\text{Fe}_3\text{O}_4} + X_{\text{Fe}_2\text{O}_3})} \quad (6.36)$$

$\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, ρ_{FeO} , $\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, son las densidades en [g/cm³] de los óxidos individuales y $X_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, X_{FeO} , $X_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, son los espesores en centímetros [cm] de cada uno de los óxidos individuales.

t = tiempo de oxidación en horas.

Kg = constante de velocidad de oxidación parabólica en unidades de masa por área por tiempo [gr²/cm⁴.h].

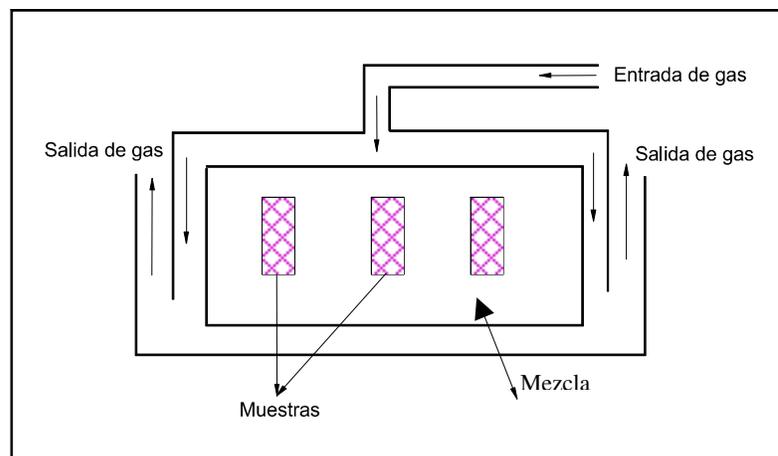
Para determinar la validez del modelo matemático que describe el comportamiento de crecimiento de películas de óxido, durante la oxidación discontinua en aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo modificado, se hizo una evaluación comparativa entre los resultados experimentales en estado estable a 550, 650 y 750°C, con tiempos de exposición hasta 100 horas. Los análisis de resultados se incluyeron en el siguiente capítulo.

6.3 BARRERAS TÉRMICAS DE DIFUSIÓN

Para inhibir la corrosión a alta temperatura, se pueden utilizar tres métodos: a) diseñar la aleación con los elementos químicos necesarios y suficientes; b) utilizar recubrimientos metálicos o cerámicos y c) modificar la composición química de la superficie del sustrato por medio de la difusión de átomos de elementos reactivos que formen películas estables de óxido sobre la superficie modificada.

Se propuso en la investigación el estudio del efecto sobre la velocidad de oxidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado cuando se deposita Cr y Al sobre la superficie del sustrato por el método de difusión por cementación empacada. La cementación consiste en sumergir el metal base en una mezcla de tres compuestos básicos: un material inerte de relleno (alúmina ó 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, AlCl₃, entre otras) ^[101]. La cementación se realizó en dos etapas a temperaturas entre 900 y 1100°C por un tiempo de difusión de 24 horas. Las muestras cementadas se expusieron a la atmósfera CO₂-CO-O₂-N de la oxidación isotérmica a temperaturas de 550, 650 y 750°C. Una representación esquemática de un proceso de cementación se muestra en la Figura 6.11. Los resultados confirman el efecto inhibidor de las barreras térmicas de difusión.

Figura 6.11 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 gran cantidad del elemento a depositar, se realiza a menor temperatura (650 – 815°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 cantidad del elemento a depositar y se realiza a mayor temperatura (815– 1150 °C) sin posterior tratamiento térmico.

Cuando el elemento se deposita sobre la superficie, ocurre difusión en estado sólido hacia el substrato metálico. Los elementos más comúnmente depositados son aluminio (aluminizado), cromo (cromizado) y silicio (siliconizado). Además, puede depositarse una combinación de estos elementos para mejorar las propiedades del recubrimiento^[102]. En este caso se pretende realizar difusión de cromo y aluminio para darle al material una buena resistencia a la oxidación.

6.3.1 Plan de trabajo de la cementación. De manera general los pasos que se siguieron en los ensayos de cementación fueron los siguientes:

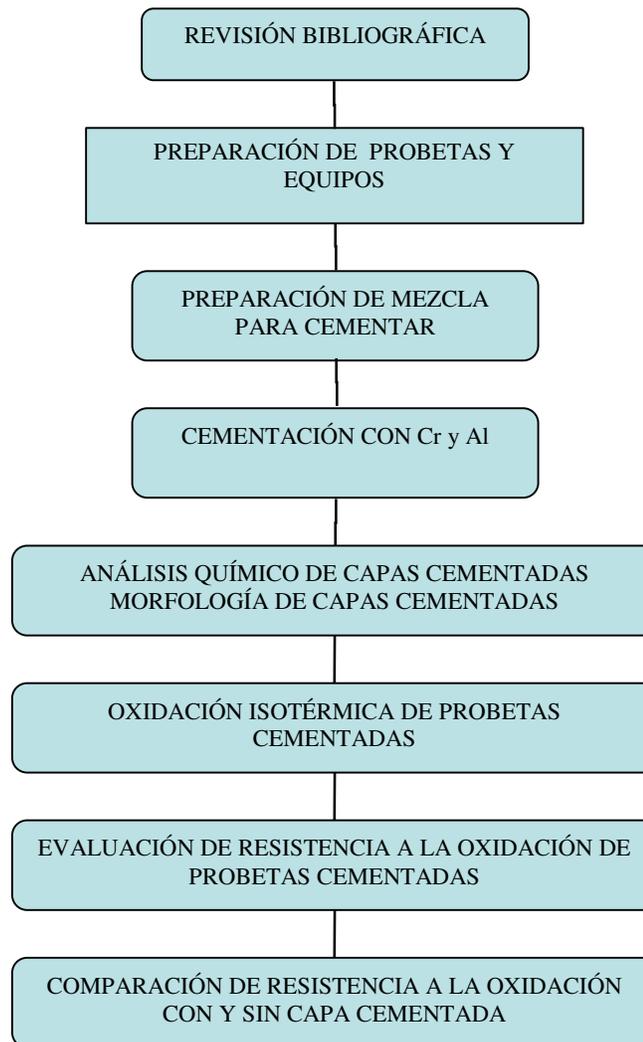
- Preparación de la mezcla
- Homogenización y molienda de la mezcla por medio de molino de bolas cerámicas, por un periodo de 24 horas
- Precalentamiento de la mezcla por 2 a 3 horas a una temperatura entre 120 – 150°C para retirar posible humedad.
- Preparación de las probetas, pulido hasta lija 600, lavado, secado y pesado. Se utilizaron probetas del tipo placa plana rectangular de dimensiones 20 X 10 X 5 mm.
- Empaquetamiento de la mezcla y las probetas a cementar en el crisol cerámico y posterior sellado del mismo.
- Precalentamiento a 250°C por un periodo de 3 horas, para reducir la humedad de la mezcla. Inyección permanente de argón de alta pureza.
- Calentamiento del horno hasta 900°C utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto y sostenimiento por 5 horas. La segunda etapa hasta 1100°C.

- Sostenimiento del sistema a 1000°C por un periodo de 19 horas.

Posteriormente se realizó la caracterización de la barrera obtenida por medio de análisis metalográfico y microscopía electrónica de barrido SEM – EDX.

Diseño de experimentación. En la Figura 6.12 se presenta la ruta que se siguió para desarrollar la experimentación y se destacan las etapas más importantes en asocio con el número y clase de ensayos en cada etapa.

Figura 6.12 Etapas y ensayos realizados en la cementación empacada y en la oxidación.



La Tabla 6.7 muestra las temperaturas y tiempos de exposición para la oxidación isotérmica y el número de probetas ensayadas con capa cementada y sin ella. El horno empleado para cementación fue un Thermolyne 79500 con tres zonas de calentamiento y para oxidación isotérmica un Thermolyne 54500, ambos con tubo cerámico de alúmina en posición horizontal. Para cementación y para oxidación se utilizaron las probetas mostradas en la Figura 6.2b, con dimensiones 20x10x5 mm., con el orificio como plano de referencia. La mezcla utilizada para la deposición de Cr y Al fue:

67% Al₂O₃ (Material inerte)

25% Cr en forma de polvo fino (malla -200, Metal para difusión con 99% Cr)

5% Al en forma de polvo fino (malla -200, Metal para difusión con 90% Al)

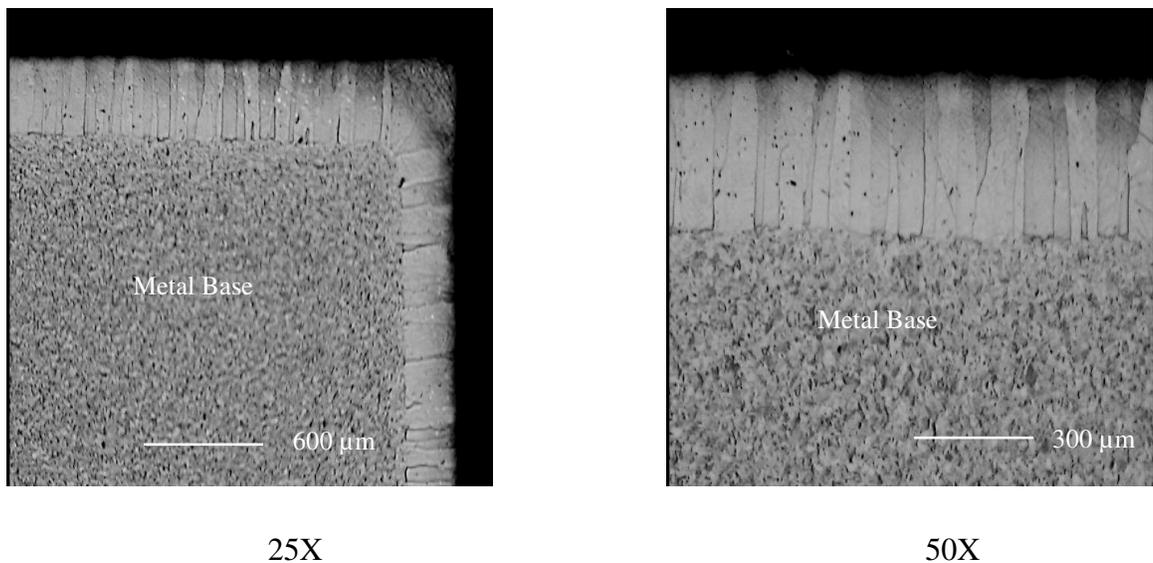
3% (NaCl + AlCl₃) (Activador)

Tabla 6.7 Diseño de la experimentación para las pruebas de oxidación isotérmica post-cementación.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Número de Muestras		Ensayos a realizar
		Sin barrera	Con barrera	
550	1	2	2	1. Cementación 2. Composición química de capas cementadas. 3. Morfología de capas 4. Oxidación isotérmica. 5. Caracterización morfológica de la capa de óxidos formados. 6. Análisis químico de capas de óxido. Atmósfera para exposición: 10%CO ₂ , 6%O, 2%CO, N ₂
	10	2	2	
	50	2	2	
	100	2	2	
	300	2	2	
650	1	2	2	
	10	2	2	
	50	2	2	
	100	2	2	
	300	2	2	
750	1	2	2	
	10	2	2	
	50	2	2	
	100	2	2	
	300	2	2	

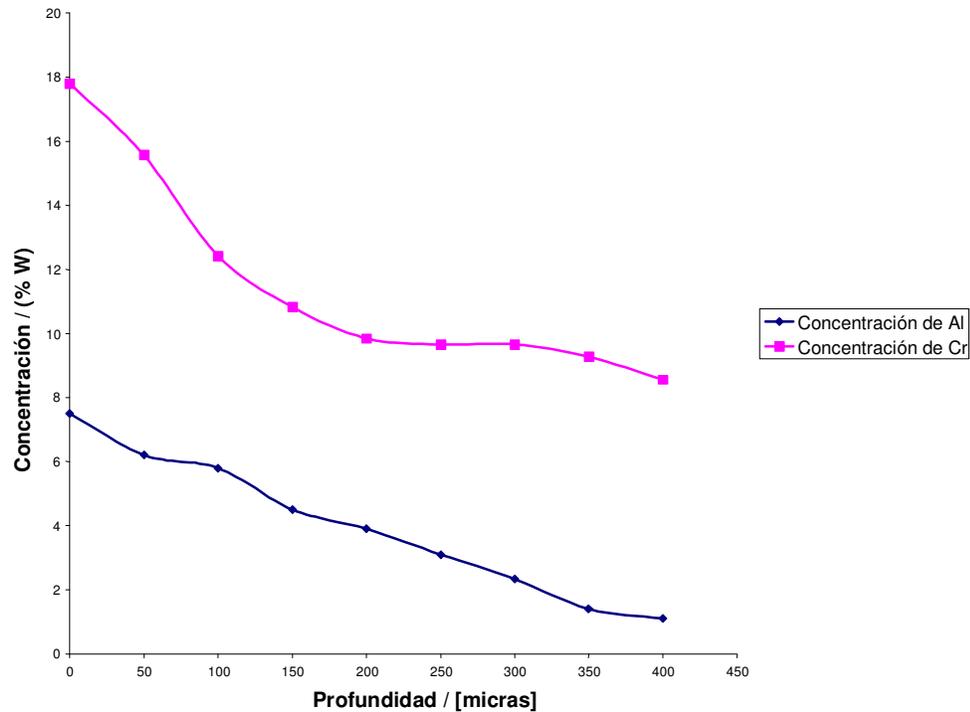
6.3.2 Resultados de la cementación: Se obtuvo una capa o barrera térmica homogénea en toda la periferia de las muestras. Esta capa presenta una microestructura de granos columnares sin evidencia de agrietamientos en ninguna de las caras observadas ni en las esquinas, sin presencia de porosidades en la interfaz metal-película, tal como lo describe la Figura 6.13. El espesor de capa cementada varió entre 250 y 400 μm .

Figura 6.13 Capas obtenidas por difusión de Cr y Al mediante el proceso de cementación empacada. Ataque químico Nital - Picral.



Con la microsonda SEM-EDAX se realizaron análisis puntuales cada 50 μm para determinar los perfiles de concentración de los diferentes elementos, en especial Cr, Mo y Al, evaluando el porcentaje en peso Vs. La profundidad o distancia desde la superficie cementada. Los resultados de este análisis se reportan de manera gráfica en la Figura 6.14. La barrera que se logró obtener en este experimento presenta muy buenas características morfológicas y una buena profundidad de capa. Ambos, el aluminio y el cromo difundieron en la aleación hasta una profundidad de 400 μm aproximadamente.

Figura 6.14 Perfiles de concentración de Al y Cr en un acero 9Cr – 1Mo modificado cementado.



6.3.3 Oxidación isotérmica comparativa. Los resultados de la oxidación isotérmica con barrera y sin barrera hasta 300 horas de exposición discontinua a temperaturas de 550, 650 y 750°C se muestran en la Figura 6.15. Puede observarse en todos los casos la gran diferencia en la resistencia a la oxidación de las probetas con presencia de barrera o capa cementada.

Las Figuras 6.16 y 6.17 muestran la diferencia en la morfología de las capas de oxidación superficial a 750°C de exposición por 300 horas. Las probetas cementadas forman óxidos estables de Al_2O_3 y Cr_2O_3 en la superficie del metal base, inhibiendo la reacción con el oxígeno. Las probetas sin capa cementada presentan un crecimiento notable de las capas de óxido en la superficie, con un crecimiento de cuatro capas diferenciadas, tal como se indicó en el mecanismo propuesto de la oxidación.

Figura 6.15 Resultados del análisis gravimétrico para la oxidación isotérmica del acero 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica de difusión.

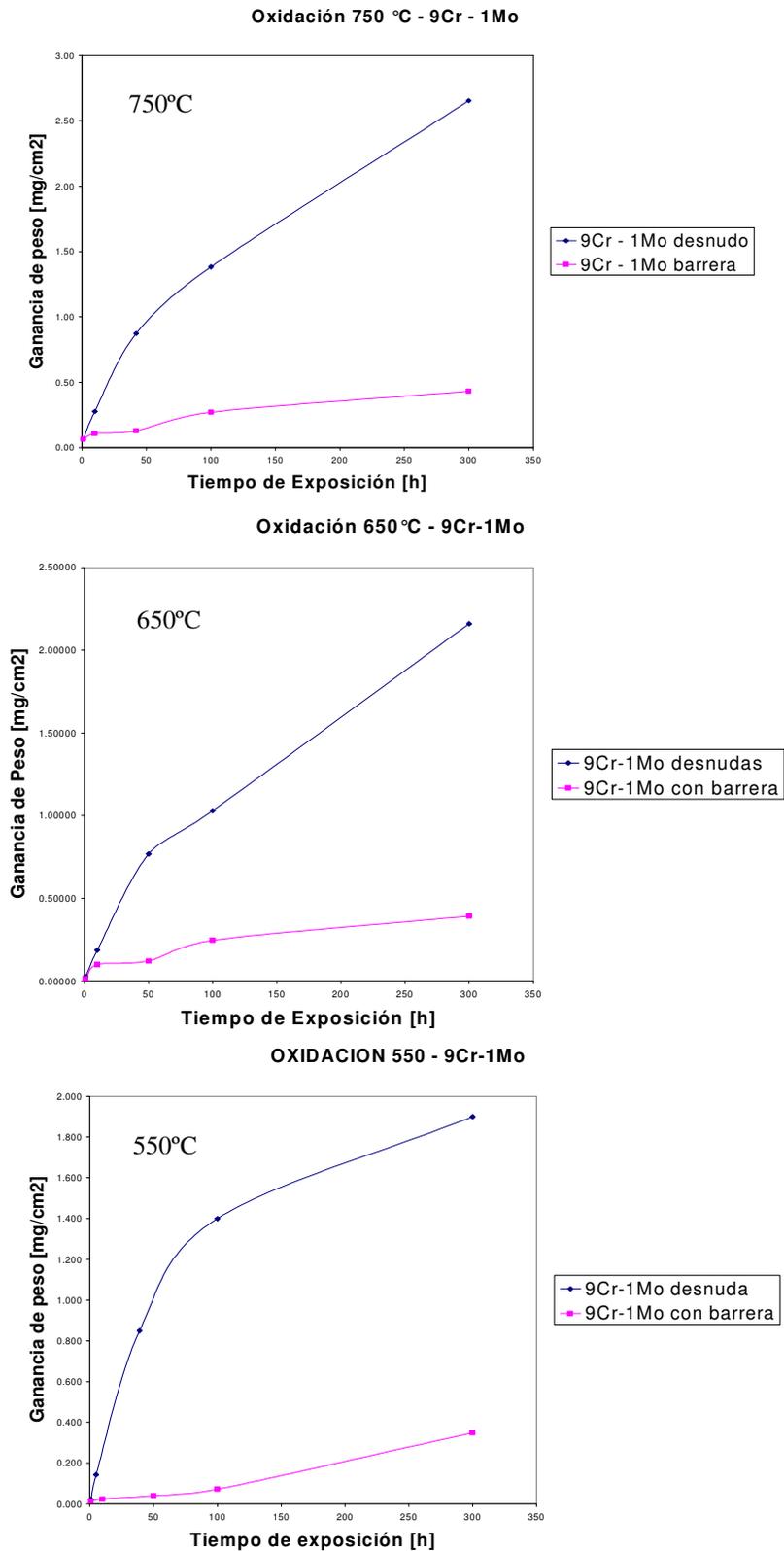


Figura 6.16 Morfología de las capas de oxidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuesto a oxidación isotérmica discontinua por 300 h, a 750°C. a) con capa cementada; b) sin capa cementada.

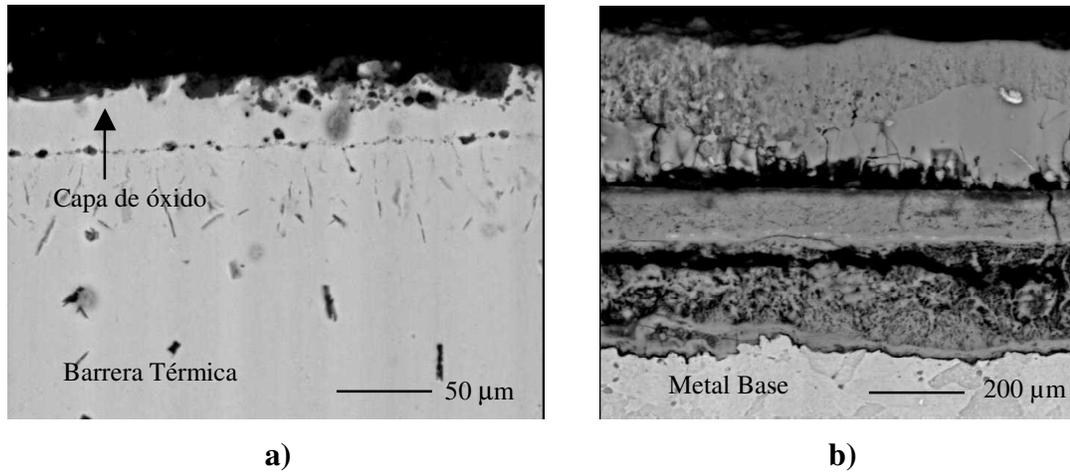
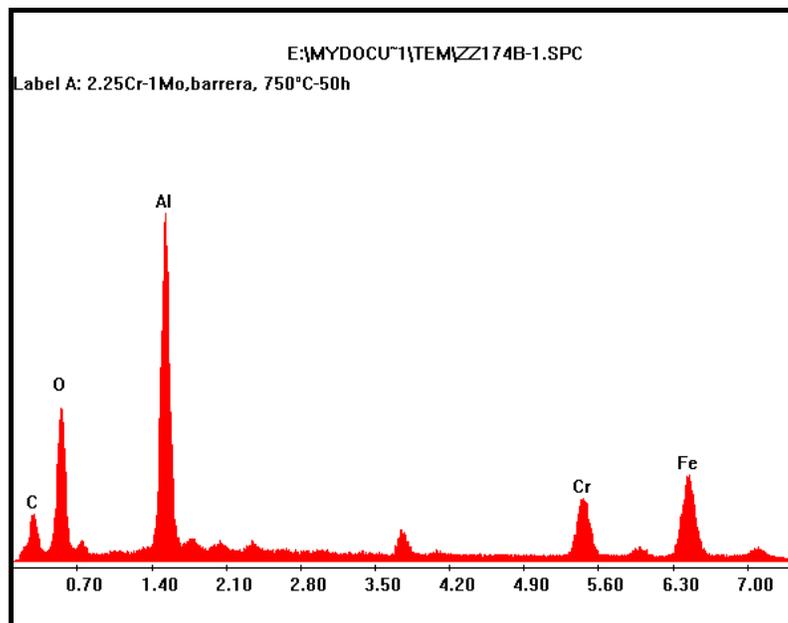


Figura 6.17 Espectro de la composición química obtenida sobre la superficie del óxido formado sobre la probeta a) de la Figura 6.16 en el punto indicado en la flecha



6.4 CARBURACIÓN

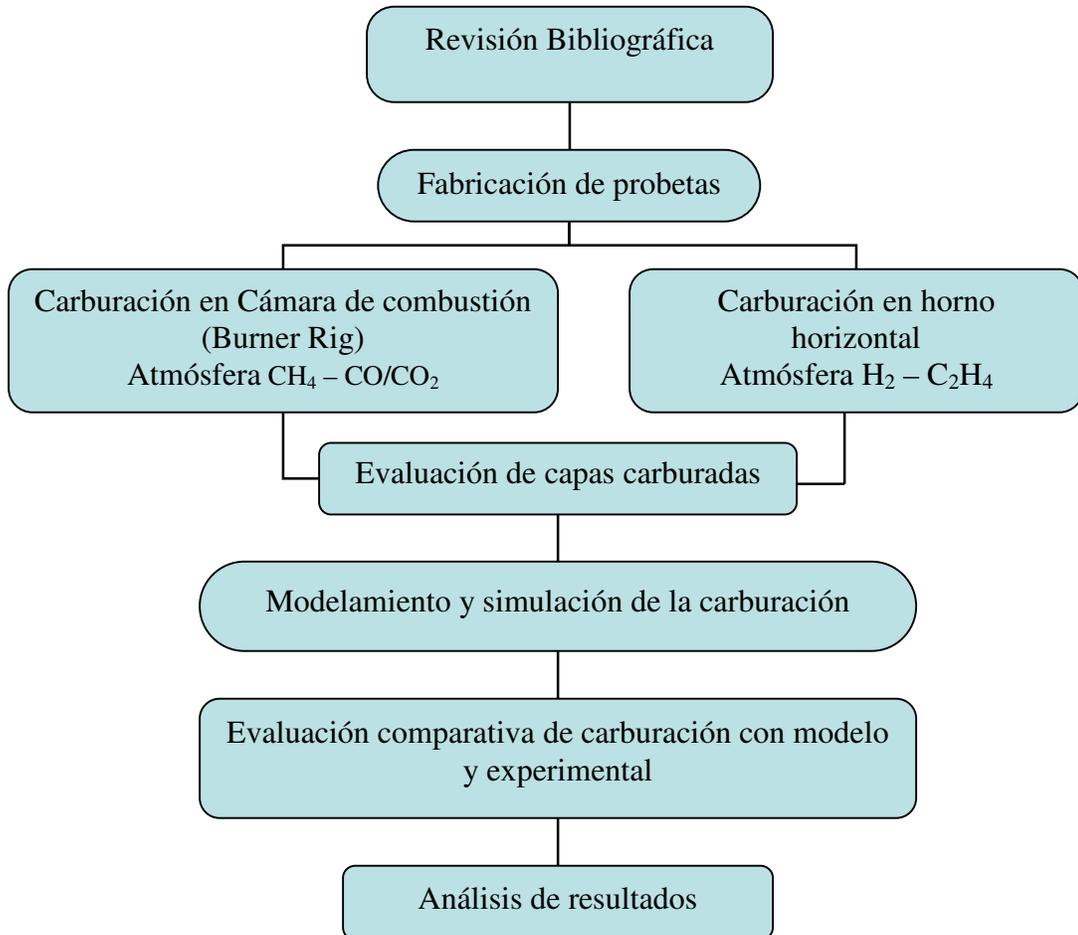
La carburación de los aceros ferríticos utilizados en los procesos de refinación y petroquímica se presenta en la superficie interna en contacto con los hidrocarburos, generada por el aumento de la actividad del carbono durante las etapas de decoquizado y por la presencia de defectos en las capas de óxido que facilitan la difusión del carbono desde la atmósfera con hidrocarburos.

Para la investigación se generó una atmósfera gaseosa de $H_2-C_2H_4$ y un horno horizontal con tubo cerámico, con probetas rectangulares de 20x10x5 mm, con una actividad de carbono ligeramente superior a 0.8. Adicionalmente se empleó la cámara de combustión instrumentada de laboratorio (Burner Rig), quemando gas natural, tratando de mantener una baja concentración de O_2 y una alta relación CO/CO_2 . El objetivo era verificar la velocidad de carburación a la temperatura de 700°C, determinar la profundidad de capa carburada y los perfiles de concentración de carbono a diferentes tiempos de exposición, con los datos obtenidos se evaluaron el modelo matemático y la simulación de la carburación desarrollado para aleaciones ferríticas y austeníticas^[103]. La Figura 6.18 muestra el esquema de carburación en el horno horizontal; la Figura 6.19 muestra el “Burner Rig” con el carrusel portaprobetas y el tipo de probetas utilizadas. Este equipo es un desarrollo tecnológico diseñado y construido por el ICP – Desarrollo de Equipos (DEM) que permite simular atmósferas oxidantes, carburantes, sulfidantes y de sales corrosivas (*hot corrosion*)^[104]. Este equipo cuenta con un dispositivo en la parte posterior que permite exponer todas las probetas de geometrías rectangulares planas y cilíndricas, con las mismas dimensiones y condiciones de los ensayos mecánicos para evaluación de propiedades mecánicas e influencia de las diferentes capas formadas en la superficie de los materiales metálicos expuestos a las atmósferas de interés^[105, 106]. Las probetas se montan en un carrusel que rota con una velocidad constante, para luego ser retiradas y evaluadas a diferentes intervalos de tiempo. En la Figura 6.20 se describe el procedimiento seguido para la carburación en laboratorio.

Figura 6.19 Cámara de combustión instrumentada de laboratorio (Burner Rig), carrusel portaprobetas y tipo de probetas utilizadas en oxidación – carburación - sulfidación.



Figura 6.20 Diagrama de flujo para la carburación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado



La temperatura evaluada fue la de 700°C, debido a los largos tiempos de exposición necesarios para obtener una capa carburada medible. Esta temperatura es el límite superior de aplicación en procesos de refinación y petroquímica y es representativa para ensayos acelerados de laboratorio y además, porque no existen referencias en la literatura sobre el comportamiento de este material en este tipo de ambientes. Los tiempos de ensayo para la toma sistemática de las muestras para evaluación varían entre 10 y 1000 horas para observar el comportamiento del acero en función del tiempo. Como variables respuesta se determinaron la profundidad de capa carburada, el cambio del contenido de carbono con la

profundidad de la capa carburada y los cambios microestructurales. En la Tabla 6.8 se presenta el diseño de los ensayos de carburación y las variables consideradas.

Tabla 6.8 Diseño experimental de la carburación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado a 700°C.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Numero de Muestras		Ensayos a realizar
		Horno	Burner ¹	
700	10	2	3	Evaluación por microscopio óptico y electrónico de profundidad de capa carburada, composición de la muestra, especialmente %C y %Cr
	50	2	-	
	100	2	-	
	300	2	3	
	500	2	-	
	1 000	2	3	
	1259	2	-	

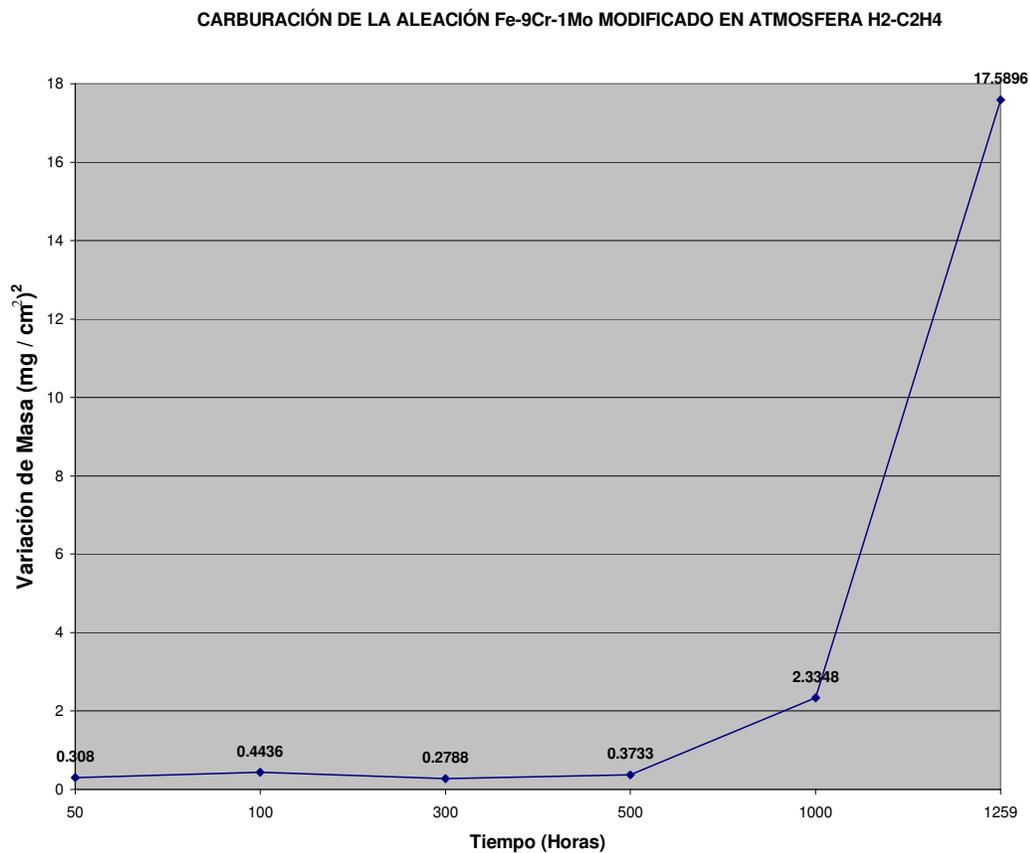
¹ Dos probetas para ensayos mecánicos de tensión
Una probeta para ensayos de termofluencia

6.4.2 Resultados de la carburación.

a) Carburación en el Burner Rig: Las probetas para ensayos mecánicos se fabricaron según especificaciones de la norma ASTM E-370. Luego de someter las probetas al ambiente carburante por 300 horas en una atmósfera gaseosa con una composición promedio de: CO, 5.0-6.0% vol.; CO₂, 6.5-7.5% vol.; SO₂, 500-700 ppm; O₂, 0.20-1.50% vol.; temperatura de trabajo 730-740°C, se evaluaron según la norma ASTM G-79 ^[107], de acuerdo con los cuatro métodos recomendados para identificar y medir el grado de carburación del material: Ganancia total de masa, Análisis Metalográfico, Perfil de difusión de Carbono y Cambio en las propiedades mecánicas (dureza, tensión, impacto), comparadas con los datos para el material nuevo. Aunque se obtuvo ganancia de masa, los análisis metalográficos mostraron en la sección transversal de las probetas la formación y crecimiento de una capa de óxido de cromo, pero carencia de una capa carburada.

b) Carburación en el horno cilíndrico horizontal: La ganancia de masa hasta 1259 horas de exposición en una atmósfera netamente carburante de $H_2-C_2H_4$, con una actividad de carbono superior a 0.8, se muestra en la Figura 6.21. Los análisis metalográficos mostraron para la temperatura de ensayo, $700^\circ C$, y el tiempo máximo de exposición de 1259 horas una profundidad de capa carburada del orden de $50 \mu m$.

Figura 6.21 Ganancia de masa $(\Delta m / A)^2$ vs. Tiempo obtenida en la carburación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado en una atmósfera carburante de $H_2-C_2H_4$.



6.5 MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA CARBURACIÓN

Se propuso un modelo matemático para predecir los perfiles de concentración de carbono en aleaciones ferrosas expuestas en ambientes carburantes, $H_2-C_2H_4$, a temperaturas entre

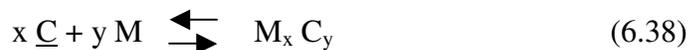
550 y 750°C. El modelo considera tanto la difusión del carbono como la formación y precipitación de carburos de cromo. Se utilizó la técnica de diferencias finitas para plantear el modelo que calcula, basado en la segunda ley de Fick, la profundidad de difusión, la concentración del carbono con el tiempo y el carbono en equilibrio necesario para que haya precipitación. El modelo CARBUFER 1.0 se resuelve usando un programa de computadora desarrollado y escrito en Visual C++ 6.0, que define los perfiles de concentración de carbono para cualquier configuración geométrica (plana, cilíndrica, esférica)^[103].

6.5.1 Reacciones de carburación. Se propuso que el proceso de carburación a altas temperaturas ocurre de acuerdo con la siguiente secuencia de eventos^[108]:

- Disociación del hidrocarburo en la superficie del acero, liberándose hidrógeno puro.



- Absorción y Difusión del carbono en la aleación. En este evento el carbono formado por disociación del hidrocarburo se absorbe y difunde en la aleación para dar paso a la siguiente etapa.
- Precipitación de los carburos formados. En este evento el carbono reacciona con cada uno de los metales que constituyen la aleación para formar el carburo:



- Transformación de carburos.

Los dos primeros eventos (la disociación del hidrocarburo, y la absorción y difusión del carbono en la aleación) están relacionados con la difusión en estado sólido y la termodinámica del proceso, mientras los dos últimos (la precipitación y transformación de carburos) son eventos determinados solo por la termodinámica asociada al proceso.

Los modelos propuestos que predicen la difusión del carbono en aceros se basan fundamentalmente en la primera y segunda ley de Fick^[65]:

$$J_{CM} = -D_{CM} \frac{\partial C_C}{\partial X} \quad (6.39)$$

Donde: J_{CM} = Flujo de masa de carbono en la aleación. (masa/ L² t).

D_{CM} = Coeficiente de difusión del carbono. (L²/t).

C_C = Concentración de carbono. (masa/ L³).

X = Profundidad de la capa carburada. (L).

Una predicción aproximada de la composición de carbono, en la aleación con el tiempo, debida a la carburación, se puede obtener por medio de la ecuación de continuidad, la cual involucra transporte y difusión de carbono sin reacción química entre el carbono y los elementos activos de la aleación y sin transformación de carburos.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{CM} \left(\frac{\partial C_C}{\partial X} + \frac{\partial C_C}{\partial Y} + \frac{\partial C_C}{\partial Z} \right) = D_{CM} \nabla^2 C_C \quad (6.40)$$

Se han planteado soluciones tanto de tipo analítico como numérico para resolver las ecuaciones diferenciales asociadas con el transporte difusional en condiciones de alta temperatura (entre 850°C-1100 °C) y para el caso de aceros austeníticos^[109-115].

Teniendo en cuenta que el grado de aproximación de modelos cuya solución analítica es buena pero de uso limitado cuando los sistemas considerados son más complejos, por ejemplo, cuando se considera dependencia del coeficiente de difusión con la concentración o condiciones límite que varían con el tiempo o formación de más de una fase o condiciones no isotérmicas que afectan los coeficientes de difusión o productos de solubilidad y difusión de algunos elementos adicionales a la difusión del carbono, entre otros^[109]. Este trabajo se orientó entonces al análisis de los modelos resueltos numéricamente, específicamente a aquellos que utilizan la técnica de diferencias finitas.

6.5.2 Modelos numéricos de carburación. Algunos de los modelos basados en la técnica de diferencias finitas son los planteados por:

- Goldstein y Moren^[110], en 1978, quienes presentaron un modelo que describe el proceso de carburación para el caso de difusión binaria de aleaciones Fe-C y ternaria Fe-C-X, donde X es un elemento soluto como Ni, Mn, Cr, Si, que afectan la difusividad y la solubilidad de C en austenita. Su modelo aunque solo tiene en cuenta el mecanismo de difusión del carbono es importante porque plantea una expresión para el coeficiente de difusividad en función de la concentración, además plantea modificaciones a la primera y segunda ley de Fick para cada una de las aleaciones según sean binarias o ternarias.
- Otros modelos son los propuestos por Bongartz, Lupton y Schuster en 1980^[111]; Bongartz, Schulten, Quadackers y Nickel en 1986^[112] y Bongartz, Schulten, Quadackers y Nickel en 1989^[113]. Estos modelos son muy importantes, están descritos en una serie de trabajos que predicen la carburación en aleaciones austeníticas, que tienen en cuenta tanto la difusión del carbono como la formación, precipitación y transformación de carburos y que plantean desde la formación de un solo carburo $M_{23}C_6$ hasta la formación de cualquier número y tipo de carburos que puedan coexistir simultáneamente en un mismo lugar. Esta serie de modelos considera la difusión, la formación, precipitación y transformación de carburos como fenómenos independientes. Así, en la ecuación diferencial de continuidad no se involucra el término de reacción química.
- Otra investigación que considera la difusión, formación, precipitación y transformación de carburos como fenómenos independientes es la realizada por Engström y coautores en 1994^[114]. La diferencia de este trabajo comparado con los modelos propuestos por Bongartz y sus colaboradores radica en que los cálculos del equilibrio son realizados por un paquete termodinámico de programación por lo cual no hay restricciones en el número de componentes o fases.

- Finalmente otro trabajo importante es el planteado por Sockel et al. en 1987^[115], pues este trabajo incluye la reacción de formación de carburos en la ecuación diferencial de continuidad.

Estos trabajos resumen las dos formas con las cuales es posible abordar el estudio de la difusión del carbono y la precipitación simultánea de carburos. En la primera, el cálculo del perfil de carbono es interrumpido después de cierto número de intervalos de tiempo y el último perfil es corregido por el producto de solubilidad del carburo. El cálculo es continuado y el procedimiento de cálculo y la corrección es repetida. En el segundo método se incluye la reacción de formación de carburos en la ecuación de continuidad.

6.5.3 Planteamiento del modelo matemático. El modelo planteado abordó el estudio de la difusión del carbono y la precipitación simultánea de carburos, estudiando de forma independiente los dos mecanismos y posteriormente, después de cierto número de intervalos de tiempo se realiza la corrección del último perfil por el producto de solubilidad del carburo. Se tomó como base el modelo de Bongartz, Schulten, Quadackers y Nickel de 1980.

Con base en los trabajos realizados para predecir la carburación en aleaciones austeníticas se plantea como una primera hipótesis que las ecuaciones que predicen el fenómeno de la carburación en los aceros ferríticos son las mismas que las planteadas para las aleaciones austeníticas y que la diferencia se encuentra fundamentalmente en los parámetros activados térmicamente tales como el coeficiente de difusión del carbono, los parámetros de equilibrio y los datos termodinámicos como actividad del carbono y coeficientes de actividad.

El proceso de carburación se lleva a cabo de la siguiente manera:

1. En un punto de la red, la concentración del carbono que difunde se calcula con el modelo de difusión por diferencias finitas.

2. De acuerdo con los parámetros de solubilidad para la reacción de formación del carburo:

$$K' s(M_{23}C_6) = \frac{1}{N_{Cr}^{16} * N_C^6} \quad (6.41)$$

se calcula la cantidad de carbono removido del carbono que difunde y que se combina con el Cr de acuerdo con la ecuación (6.41).

3. El carbono remanente luego del segundo cálculo es entonces el carbono disponible para difundir en el siguiente punto de red. De esta forma el contenido total de carbono y el contenido de carbono y cromo remanentes en solución sólida pueden ser calculados.

Consideraciones específicas para la etapa de difusión.

- Se asumió difusión volumétrica.
- Se consideró variación del coeficiente de difusividad sólo con la temperatura, se supuso que este es independiente con respecto a la composición.
- La difusión ocurre en una sola dimensión del espacio, x.

El modelo de difusión asumido es:

$$D \frac{d^2C}{dx^2} + D \frac{Z}{x} \frac{dC}{dx} = \frac{dC}{dt} \quad (6.42)$$

Donde: Z es una constante dependiente de la geometría.

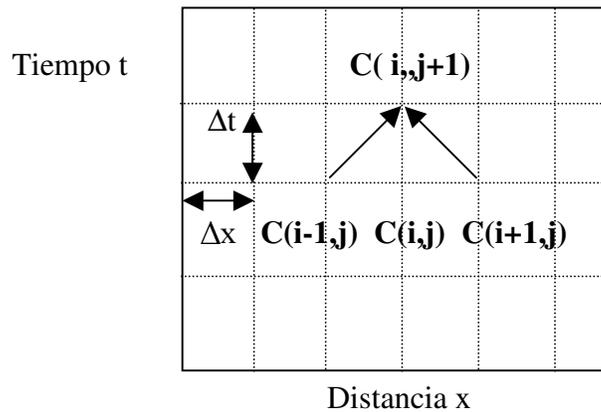
Z=0 Geometría planar. Z=1 Geometría cilíndrica. Z=2 Geometría esférica.

Cada una de las diferenciales es expresada en diferencias finitas. Se asume una red bidimensional de puntos de espacio / tiempo con diferencias finitas en x, Δx y t, Δt, como se observa en la Figura 6.22. La concentración C(x,t) será C(i,j).

$$C(i, j+1) = U(i) * C(i-1, j) + V * C(i, j) + W(i) * C(i+1, j) \quad (6.43)$$

$$U(i) = \frac{D\Delta t}{2\Delta x} \left(\frac{2}{\Delta x} - \frac{Z}{x_i} \right); \quad V = 1 - \frac{2D\Delta t}{\Delta x^2}; \quad W(i) = \frac{D\Delta t}{2\Delta x} \left(\frac{2}{\Delta x} + \frac{Z}{x_i} \right)$$

Figura 6.22. Red de carburación con puntos en el espacio y en el tiempo.



Se asume difusión del carbono a través de una lámina con espesor infinito R comparado con la profundidad de carburación. En la superficie interna: $x = 0$ e $i = 0$. En la superficie externa: $x = R$ e $i = N$.

Se consideraron las siguientes condiciones iniciales y límite:

Condición inicial. Para un $t = 0$, se usa un perfil $C = C(i, 0)$ para $i = 0, 2 \dots N$. Como condicional inicial puede asumirse la composición de carbono en la aleación. Luego de un Δt y con la concentración inicial es posible calcular la concentración en un tiempo posterior $j = 1$, con la ecuación en diferencias finitas $C(i, 1)$ para $i = 2, 3, 4 \dots N-1$.

Condiciones límite. En la superficie externa, el flujo de carbono es cero. Utilizando diferencias progresivas se tiene que $C(0, 1) = C(1, 1)$. En la superficie interna de la lámina, se asume constante e igual a la máxima solubilidad de C en la aleación.

Consideraciones específicas para la etapa de precipitación de carburos. El incremento Δt es lo suficientemente grande para que los carburos precipitados reaccionen hasta alcanzar el equilibrio. Se supondrá que sólo se forma y precipita como carburo el más estable $M_{23}C_6$ donde M es fundamentalmente Cr y Fe, por ser los que se encuentran en mayor proporción, de acuerdo con la reacción:



La nucleación ocurre homogéneamente (la nucleación en los límites de grano no se tiene en cuenta).

6.6 OXIDACIÓN – CARBURACIÓN

En los procesos de combustión del gas natural en hornos y calderas industriales se generan gases tales como: CO-CO₂-C-HC-H₂-H₂O-H₂S. La investigación en esta etapa, verificó la cinética de oxidación y carburación simultánea del acero Fe-9Cr-1Mo modificado en el rango de temperaturas de 550°C a 750°C. También, se evaluó si las capas de óxido formadas en una atmósfera con bajos potenciales de oxígeno y alta actividad de carbono, protegen el acero contra la carburación al interior de la matriz metálica.

Los objetivos en esta fase de la experimentación fueron: a) Determinar teórica y experimentalmente las condiciones de los ambientes gaseosos oxidantes-carburantes simultáneos con bajos potenciales de oxígeno y altas actividades de carbono; b) Simular ambientes gaseosos oxidantes-carburantes simultáneos, en laboratorio, similares a aquellos que se presentan en los procesos de refinación y petroquímica; c) Evaluar el comportamiento cinético en el proceso de oxidación-carburación simultánea en el rango de temperaturas de 550°C a 750°C y tiempos de exposición de 300 horas; d) Caracterizar las películas de óxidos y carburos formadas; e) Determinar para las diferentes condiciones de exposición el mecanismo de corrosión que explique el fenómeno de la oxidación-

carburación simultánea y f) Definir si las películas de óxido generadas en el acero Fe-9Cr-1Mo modificado, inhiben o no la carburación al interior de la matriz metálica en los ambientes gaseosos seleccionados.

6.6.1 Metodología experimental. El diagrama de flujo de la Figura 6.23 muestra la secuencia del trabajo experimental realizado en laboratorio^[116]. El equipo para la realización de los ensayos estaba constituido por:

- Horno horizontal con tubo cerámico de Mullita, con temperatura de trabajo hasta 1200°C
- Dispositivos de control de gases y mezclas de gases: manómetros, flujómetros, mezclador – precalentador de gases.
- Sistema de suministro: cilindros, reguladores, tubería de conducción de acero inoxidable.
- Control: medidores de presión, flujo y temperatura

La Figura 6.24 muestra el montaje completo utilizado para la experimentación. El equipo fue calibrado para que las variaciones de temperatura estuvieran en el rango de $\pm 5^\circ\text{C}$. Igualmente se calibraron los flujómetros para cada gas en particular (CO , CO_2 , CH_4 , H_2), los manómetros y las termocuplas. Finalmente se verificó la estabilidad operacional con una corrida con N_2 hasta una temperatura de 700°C , una presión de salida de 14.5 psig y un tiempo de 50 horas, asegurando plena confiabilidad en las mediciones.

6.6.2 Verificación de predicciones termodinámicas. De acuerdo con lo expuesto en la metodología para el estudio de la oxidación-carburación simultánea, la fase experimental está compuesta de un estudio preliminar con tres condiciones de presión parcial de oxígeno en un ambiente carburante, $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-16}$, 1×10^{-19} , 1×10^{-23} atm., por un tiempo de 300h y temperatura de 750°C . Todas las mezclas con los potenciales de O_2 analizadas presentaron capas de óxido con buena adherencia y homogeneidad, siendo la de $P_{\text{O}_2} = 1 \times 10^{-23}$ la más estable y con tendencia a formar una monocapa de óxido rica en Cr_2O_3 . Es posible entonces, seleccionar una mezcla gaseosa que permita el crecimiento de una capa de óxido

protector (Cr_2O_3), que sirva de barrera contra el fenómeno de la carburación al interior de la matriz metálica.

Figura 6.23 diagrama de flujo del trabajo de oxidación – carburación simultánea del acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

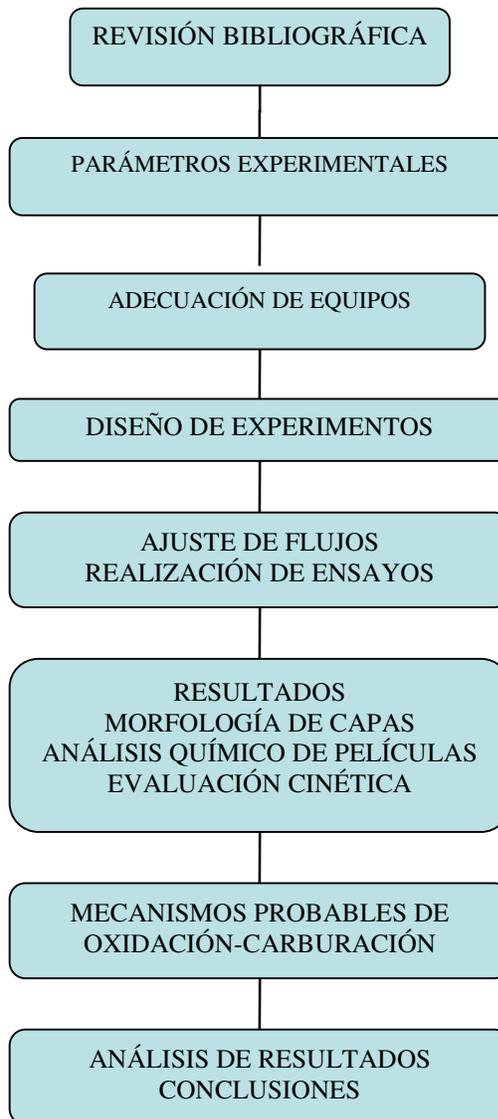
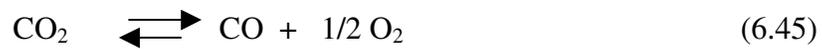


Figura 6.24 Montaje completo para la realización de la parte experimental del fenómeno de oxidación-carburación.



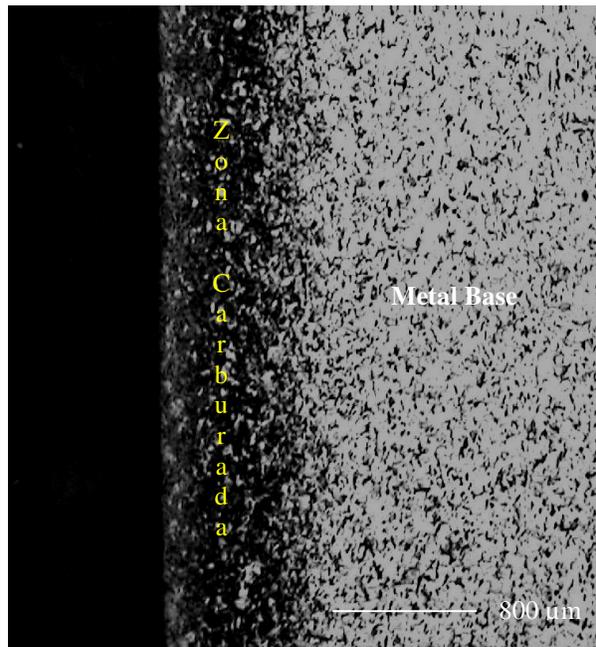
Se planteó trabajar inicialmente con gases con una actividad fija de carbono de 0.8 en la mezcla ($\text{CH}_4\text{-H}_2$) y diferentes proporciones de CO-CO_2 con las que se obtendrán diferentes presiones parciales de oxígeno mediante el uso de las siguientes relaciones:



$$P_{\text{O}_2} = \exp\left(\frac{-\Delta G^o}{RT}\right) \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}\right)^2 \quad (6.46)$$

Inicialmente se verificó la carburación de la aleación en una atmósfera sin potencial de oxígeno, con una actividad de carbono, $a_c \geq 0.8$ generada por una mezcla H_2-CH_4 , a temperatura de $750^\circ C$, presión del sistema de 1 atm., tiempo de exposición de 100 h. La capa carburada obtenida fue de $700 \mu m$ tal como se muestra en la Figura 6.25.

Figura 6.25 Espesor de capa carburada formada en un acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a $750^\circ C$



De acuerdo con los diagramas de estabilidad de fases^[117], se estimó que una mezcla de gases con un potencial de oxígeno de 1×10^{-26} atm., generaría el ambiente carburante y oxidante simultáneo.

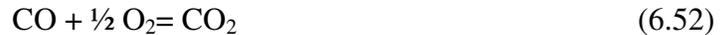
6.6.3 Cálculo de la composición de la mezcla de gases en equilibrio. La mezcla de trabajo es la compuesta por $CO_2-CO-H_2-CH_4$. Para obtener la composición de la mezcla gaseosa que se debe adicionar inicialmente al sistema se debe conocer primero la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio que genera presiones parciales de oxígeno $\leq 1 \times 10^{-26}$ atm. y una actividad del carbono $a_c \geq 0.8$.

Para tal fin se debe partir de:

- Valores de las variables experimentales:

- Temperaturas de ensayo 550°C, 650°C, 750°C.
- Presión parcial de oxígeno 1×10^{-26} atm. para asegurar la formación de una capa de óxido más rica en cromo.
- Actividad de carbono ≥ 0.8
- Presión total del sistema de 1 atmósfera.

Entre las diferentes reacciones que hacen parte del sistema que permiten calcular la composición en equilibrio están^[118]:



Para definir la composición de la mezcla gaseosa que produce presiones parciales de oxígeno de 10^{-26} atm. y actividades de carbono de 0.8, fue necesario hacer una serie de cálculos termodinámicos que se mencionan a continuación:

1. Se tomaron las reacciones que involucran la actividad del carbono, para así obtener las relaciones de mezcla gaseosa para cada reacción involucrada; es de destacar que cuando se tiene más de una reacción que produzca carbono, es necesario que cada reacción produzca la misma actividad de carbono, para la atmósfera gaseosa seleccionada, las reacciones que producen carbono son:



$$\Delta G^{\circ} = -16520 + 12025 T \text{ Log } T - 15.62T. \text{ (cal)} \quad (6.54)$$



$$\Delta G^{\circ} = 40800 - 41.70T \quad (\text{cal}) \quad (6.56)$$

Determinando las constantes de equilibrio para las anteriores reacciones se tiene que:

$$\frac{PCH_4}{PH_2^2} = a_c e^{\left(\frac{16520 - 12.25T \log T + 15T}{1.987 * T} \right)} \quad (6.57)$$

y

$$\frac{PCO^2}{PCO_2 a_c} = e^{\frac{-40800 + 41T}{1.987 * T}} \quad (6.58)$$

En donde:

ΔG° : es el cambio de energía libre de Gibbs, en calorías.

T: es la temperatura del sistema, en grados Kelvin.

Pi: corresponde a la presión parcial de los gases involucrados.

a_c : es la actividad de carbono en el medio gaseoso.

La Tabla 6.9 muestra los valores correspondientes a las diferentes relaciones de gases carburantes en función de la temperatura.

Tabla 6.9 Relación de las presiones parciales de los gases que intervienen en la generación de la actividad de carbono de 0.8.

Temperatura °C (K)	$\frac{PCH_4}{PH_2^2}$	$\frac{PCO^2}{PCO_2}$
550 (823)	0.7917	1.52×10^{-2}
650 (923)	0.1949	0.2269
750 (1023)	$6.13 * 10^{-2}$	1.9966

2. Para las reacciones que involucran la presión parcial de oxígeno.



$$\Delta G^\circ = -58900 + 13.1T \text{ [cal]} \quad (6.60)$$



$$\Delta G^\circ = -67500 + 20.75T \text{ [cal]} \quad (6.62)$$

Hallando las constantes de equilibrio para las reacciones (6.59) y (6.61), se obtienen las relaciones de las presiones parciales de los gases que intervienen en la generación de oxígeno libre así:

$$\frac{PH_2O}{PH_2} = P_{O_2}^{1/2} e^{\frac{8900-13.1T}{1.987*T}} \quad (6.63)$$

$$\frac{PCO_2}{PCO} = P_{O_2}^{1/2} e^{\frac{67500-2075T}{1.987*T}} \quad (6.64)$$

Tomando $P_{O_2} = 1 \times 10^{-26}$ atm y temperaturas entre 550, 650 y 750°C, los resultados de las relaciones de la mezcla gaseosa oxidante se resumen en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10 Relación de las presiones parciales de los gases que intervienen en la generación del potencial de oxígeno de 1×10^{-26} atm.

Temperatura °C (K)	$\frac{PH_2O}{PH_2}$	$\frac{PCO_2}{PCO}$
550 (823)	0.6013	2.4603
650 (923)	$1.21 * 10^{-2}$	$2.81 * 10^{-2}$
750 (1023)	$5.25 * 10^{-4}$	$7.69 * 10^{-4}$

3. Para calcular la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio se deben tener en cuenta las otras dos reacciones. Al igual que en las anteriores, tomado el cambio de energía libre y

las constantes de equilibrio, se determina la relación de mezcla gaseosa que hace parte de éstas:



$$e^{\left(\frac{-53.320+12.25T\text{Log}T+26.08T}{1.987*T}\right)} = \frac{PH_2^2 P_{CO}^2}{P_{CO_2} P_{CH_4}} \quad (6.66)$$



$$e^{\left(\frac{8600+7.65T}{1.987*T}\right)} = \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2}} \quad (6.68)$$

Para el caso de tomar la reacción (6.65), los resultados se pueden encontrar en la Tabla 6.11. Manteniendo el sistema con una presión total 1 atm se tendrá en el equilibrio que:

$$P_T = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2} \quad (6.69)$$

$$1 = P_{H_2} + P_{H_2O} + P_{CH_4} + P_{CO} + P_{CO_2} \quad (6.70)$$

Para las temperaturas de 550, 650 y 750°C se sigue el mismo procedimiento, los resultados de las composiciones de las mezclas gaseosas en el equilibrio están dados en la Tabla 6.12.

Tabla 6.11 Relación de mezcla gaseosa para la reacción en el equilibrio (6.65) para las tres temperaturas propuestas.

Temperatura °C (K)	$\frac{PH_2^2 P_{CO}^2}{P_{H_2} P_{CO_2}}$
550 (823)	$1.92 * 10^{-2}$
650 (923)	1.164
750 (1023)	32.54

Tabla 6.12 Composición de las mezclas gaseosas en equilibrio con las que se estudió el fenómeno simultáneo de oxidación carburación.

Temperatura °C (K)	P_{CH_4}	P_{H_2}	P_{H_2O}	P_{CO}	P_{CO_2}
	[atm.]	[atm.]	[atm.]	[atm.]	[atm.]
550 (823)	0.1572	0.4457	0.2679	$3.23 * 10^{-2}$	0.0917
650 (923)	0.1396	0.8465	0.010	$6.37 * 10^{-2}$	$1.7 * 10^{-4}$
750 (1023)	0.054	0.9434	$5 * 10^{-4}$	$1.5 * 10^{-3}$	$1.17 * 10^{-6}$

Una confirmación de los resultados obtenidos en la anterior tabla de la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio, con los parámetros del ambiente gaseoso, se hace demostrando que la mezcla gaseosa corresponde a la composición en el equilibrio que va a generar para las diferentes temperaturas los potenciales de oxígeno y actividad de carbono que se tuvieron en cuenta para la realización de esta investigación. Los resultados de esta confirmación se dan en la Tabla 6.13.

Tabla 6.13 Confirmación del cálculo de la actividad de carbono y la presión parcial de oxígeno que se obtuvo a partir de la composición de la mezcla gaseosa en equilibrio.

Temperatura °C (K)	ac		P_{O_2}	
	$P_{CH_4}/P_{H_2}^2$	P_{CO_2}/P_{CO}	P_{H_2O}/P_{H_2}	P_{CO_2}/P_{CO}
550 (823)	0.7996	0.7999	$1 * 10^{-26}$	$1 * 10^{-26}$
650 (923)	0.79999	0.84	$9 * 10^{-27}$	$2 * 10^{-27}$
750 (1023)	0.799	0.80	$1 * 10^{-26}$	$1 * 10^{-26}$

4 Una vez obtenida la composición de la mezcla gaseosa en el equilibrio, se procedió al cálculo de la composición de la mezcla inicial que se debe introducir al interior del reactor, de acuerdo al siguiente procedimiento:

Teniendo en cuenta las posibles reacciones que sucederán al interior del reactor y que alcanzarán el equilibrio con la superficie de la aleación de trabajo, se calcula la

espontaneidad de las reacciones, para la determinación de la posible acción que tendrán éstas hasta alcanzar el equilibrio, Tabla 6.14.

- 1) $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$
- 2) $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$
- 3) $2\text{H}_2 + 2\text{CO} = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$
- 4) $\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$
- 5) $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2$
- 6) $\text{CO}_2 = \frac{1}{2} \text{O} + \text{CO}$

La secuencia probable de las reacciones en función de la temperatura será:



Una vez que se ha hallado la secuencia de las reacciones, se procede al cálculo de la composición de la mezcla inicial que permite alcanzar el equilibrio en las tres temperaturas de experimentación.

Tabla 6.14 Cálculo del cambio de energía libre estándar de Gibbs en calorías para las reacciones que hacen parte del sistema simultáneo de oxidación carburación utilizando la mezcla gaseosa seleccionada.

T °C (K)	ΔG_1 (cal)	ΔG_2 (cal)	ΔG_3 (cal)	ΔG_4 (cal)	ΔG_5 (cal)	ΔG_6 (cal)
550 (823)	-6480	-1707	6463	2304	48118	50422
650 (923)	-2310	-2589	-278	1539	46808	48347
750 (1023)	1859	-5219	-7079	774	45498	46272

En este trabajo, con las relaciones de equilibrio encontradas y acudiendo a la estequiometría se obtuvieron siete ecuaciones con siete incógnitas. Al resolver este sistema se determinó la composición de la mezcla inicial que se debe alimentar al reactor para alcanzar la presión parcial de oxígeno y la actividad de carbono requerida; estos resultados se reportan en la Tabla 6.15.

Tabla 6.15 Composición de la mezcla gaseosa que se alimenta al sistema para que al interior del reactor se alcance el equilibrio para las tres temperaturas propuestas.

T °C (K)	% vol CH ₄	% vol H ₂	% vol CO	% vol CO ₂
550 (823)	18	34	32	16
650 (923)	24	46	20	10
750 (1023)	28.6	41.34	21.08	8.59

6.6.4 Diseño experimental. Como variables independientes o factores, se tuvieron en cuenta la temperatura, la composición de la mezcla oxidante-carburante simultánea y el tiempo. Para temperaturas se escogieron los tres niveles de experimentación ya mencionados, 550, 650 y 750 °C. Estos niveles son de interés porque en este intervalo operan generalmente los equipos que usan el material objeto del estudio. Para el tiempo se escogieron valores de 20, 50, 100, 300, 500, 700 y 1000 horas.

Como atmósfera de trabajo se seleccionó una mezcla de gases cuya composición inicial se da en la Tabla 6.15, obtenida a partir de las pruebas preliminares., para cada temperatura de experimentación. Se consideró que ésta es una mezcla representativa de los ambientes que generalmente se presentan en equipos que trabajan a las temperaturas ya mencionadas. El diseño de pruebas se resume en la Tabla 6.16. La geometría de las probetas utilizadas corresponde a un paralelepípedo de 20mm x 10mm x 5mm, Figura 6.2b.

Como variables respuesta se escogieron principalmente: el comportamiento cinético, el estado microestructural al final de cada experimento, la composición y morfología de las películas formadas. Los ensayos se realizaron por duplicado para tener copia de cada muestra y obtener resultados experimentales más representativos, por tal razón se tomaron dos muestras por cada tiempo de experimentación en las tres temperaturas de trabajo.

6. 6.5 Comportamiento cinético del acero Fe-9Cr-1Mo modificado ante la oxidación-carburación simultánea. Los datos obtenidos de ganancia de masa con respecto al tiempo de las probetas del acero Fe-9Cr-1Mo modificado expuestos al ambiente oxidante-carburante simultáneo con presiones parciales de oxígeno de 1×10^{-26} atmósferas y actividad de carbono de 0.8, para las temperaturas de 750, 650 y 550°C y tiempos de 20, 50, 100, 300, 500, 700 y 1000 horas se reportan en la Tabla 6.17.

El comportamiento cinético encontrado de los productos de corrosión, se caracteriza por obedecer una ley de crecimiento parabólico, demostrando que éste es un proceso controlado por la difusión en estado sólido para las tres temperaturas de experimentación. Éste es un comportamiento característico cuando se generan capas de óxidos protectores de alta estabilidad termodinámica sobre la superficie metálica del acero en estudio.

En la Figura 6.26 se nota que el comportamiento cinético tiende a ser uniforme. El crecimiento de capa presenta un comportamiento inicial que se caracteriza por obedecer a un régimen transitorio que corresponde a la nucleación y rápida formación de una capa de óxido compuesta por los elementos más activos con el oxígeno, así como la incorporación de carbono que difunde al interior de la capa hasta que llega a alcanzar un régimen de crecimiento estable para tiempos superiores a las 300 horas de exposición al medio; esto es debido a dos causas:

- a) La disminución en la presión parcial de oxígeno debida a la incorporación de carbono libre en la interfaz ambiente gaseoso - capa de óxido.
- b) La estabilidad de la capa de óxido generada.

Los valores obtenidos de K_p para las tres temperaturas y tiempos analizados se reportan en la Tabla 6.18.

$$K_p = \left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 / 2 * t \quad (\text{mg} * \text{cm}^{-4} * \text{s}^{-1}) \quad (6.71)$$

Tabla 6.16 Diseño de la experimentación para el estudio de la oxidación carburación simultánea.

Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Número de Muestras	Ensayos a realizar
550	20	2	1. Gravimetría discontinua. 2. Caracterización microestructural. 3. Caracterización morfológica y composición química semi - cuantitativa de la capa de óxido formada.
	50	2	
	100	2	
	300	2	
	500	2	
	700	2	
	1000	2	
650	20	2	
	50	2	
	100	2	
	300	2	
	500	2	
	700	2	
	1000	2	
750	20	2	
	50	2	
	100	2	
	300	2	
	500	2	
	700	2	
	1000	2	

Tabla 6.17 Ganancia de masa obtenida en las probetas expuestas a oxidación-carburación simultánea.

TIEMPO DE EXPOSICIÓN (Horas)	GANANCIA DE MASA (mg/cm ²)		
	750 °C	650 °C	550 °C
20	0.1428	0.0143	0.005
50	0.25	0.0286	0.007
100	0.328	0.0572	0.01
300	0.485	0.1285	0.011
500	0.514	0.1571	0.012
1000	0.53	0.18	0.015

Figura 6.26 Cinética de crecimiento de capas en el proceso de oxidación carburación simultánea, a) para 750 °C, b) para 650 °C y c) para 550 °C.

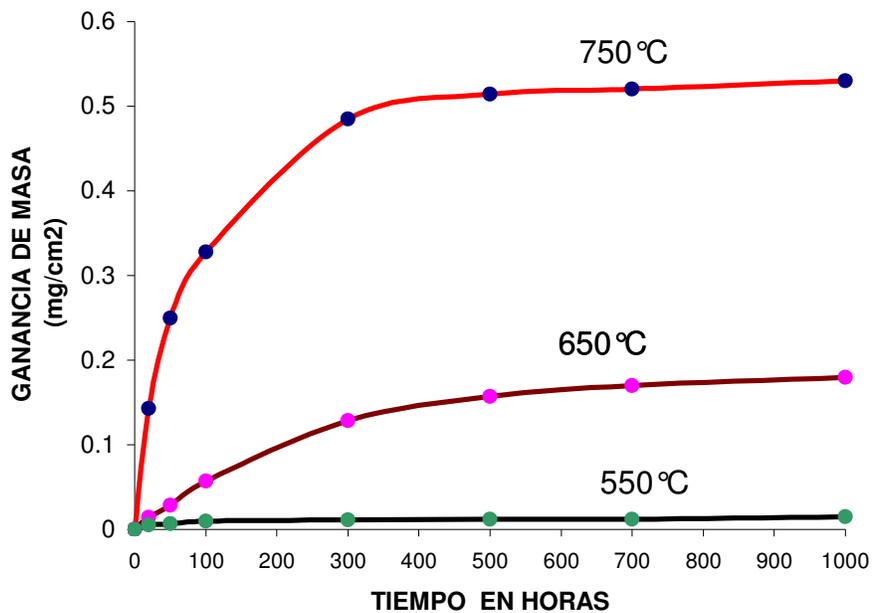


Tabla 6.18 Valores de la constante de crecimiento obtenidas del comportamiento cinético del acero en la oxidación-carburación.

Temperatura (°C)	Kp (mg*cm ⁻⁴ s ⁻¹)
550	9.38*10 ⁻¹¹
650	3*10 ⁻⁸
750	6*10 ⁻⁸

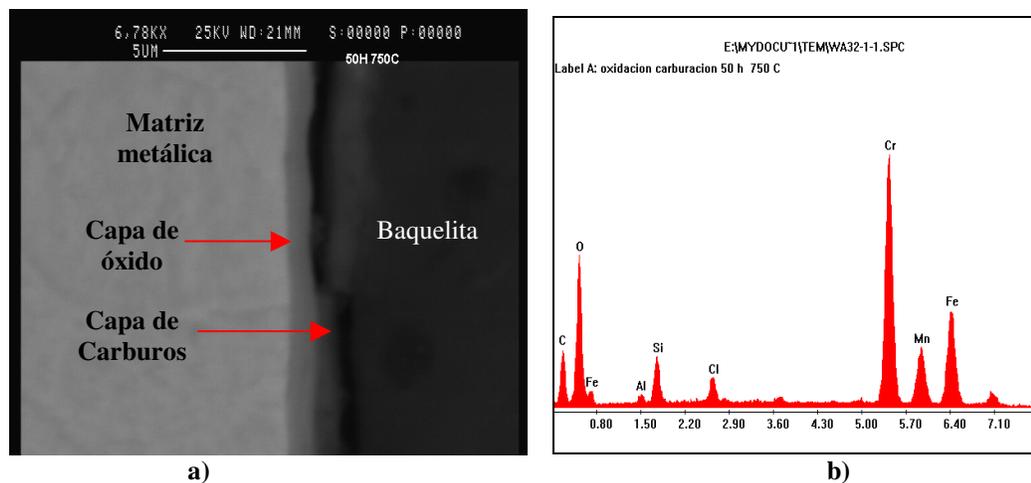
6.6.6 Caracterización de las películas formadas en la oxidación-carburación. Mediante el uso de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX) y microscopía óptica convencional, se procedió a caracterizar las capas de óxido y la evolución del fenómeno de oxidación carburación simultáneo, estableciendo características tales como la morfología, espesor de películas y composición elemental.

Películas formadas a la temperatura de exposición de 750°C. Las pruebas realizadas a la temperatura de 750°C en el ambiente gaseoso compuesto por la mezcla 28.6% CH₄, 41.34% H₂, 21.8% CO y 8.59% CO₂ y tiempos de exposición hasta de 1000 horas permitieron observar que:

- Hay formación de una capa de óxido en la superficie metálica, presentándose una descomposición de ésta en la interfaz capa - ambiente gaseoso, ocasionada por la reacción del carbono depositado en su superficie, que se transforma en carburos metálicos.
- La formación de una zona agotada, disminución de elementos Cr, Fe y C, entre las capas de óxido y la matriz metálica, que empieza a generarse a partir de las primeras 50 horas de exposición.
- No se evidenció difusión de carbono al interior de la matriz metálica, mostrando inhibición de la carburación asistida por los carburos metálicos formados a partir de la capa de óxido y por la capa de óxido rica en cromo.

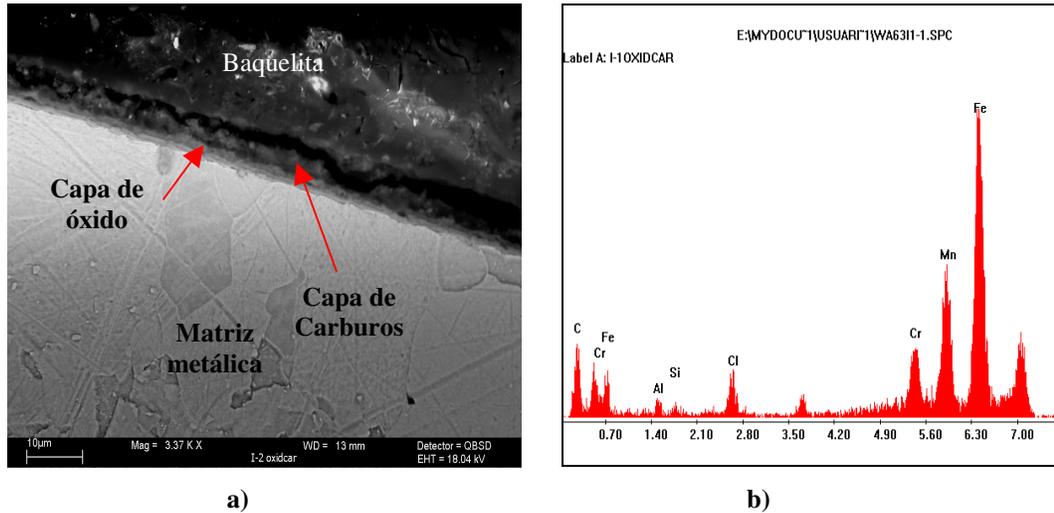
Morfología de las capas. Al observar las Figuras 6.27 y 6.28, que corresponden a las micrográficas obtenidas por SEM-EDAX, se puede ver que se genera una capa de óxido compacta en la interfaz con la matriz metálica mostrando un alto nivel de adherencia, en ella no se aprecia agrietamiento ni la generación de compuestos internos. En la interfaz capa de óxido-ambiente gaseoso se identifican la capa de carburos metálicos que se ha formado como producto de la reacción del carbono depositado sobre la superficie de la capa de óxido. Este compuesto de carburos es compacto y uniforme en toda la extensión, pero de naturaleza friable, mostrando un fácil desprendimiento de la capa de óxido.

Figura 6.27 a) Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto a 750 °C por 50 horas. b) Espectro de composición de la capa de óxido formado



Crecimiento de las capas formadas. El comportamiento seguido en el crecimiento es de tipo parabólico tal y como se observa en la Figura 6.29, confirmando que éste corresponde a un proceso netamente controlado por la difusión en el estado sólido, que alcanza una extensión máxima de 1.2 micras para tiempos de exposición de 1000 horas. A medida que aumenta el tiempo de exposición el crecimiento de capa se ve alterado por el carburo metálico que se forma producto de la descomposición de esta capa. Para el caso de la capa de carburos exterior, ésta alcanza un crecimiento máximo de 2 micras en las 1000 horas de exposición.

Figura 6.28 a) Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso (28.6% CH₄, 41.34% H₂, 21.8% CO y 8.59% CO₂) a 750 °C y 1000 horas. b) Espectro de composición de la capa de óxido formado.



Composición química de capas. Mediante la técnica SEM-EDAX se pudo establecer de manera semicuantitativa la composición química de las capas formadas; tales resultados se reportan en la Tabla 6.19 y en la Figura 6.30. En ella se observa que la composición de la capa de óxido, a medida que aumenta el tiempo de exposición del material al ambiente gaseoso, gana elementos tales como el Cr, Mn, Si, Al y Fe que son los responsables de darle la alta estabilidad en el crecimiento.

De acuerdo con lo estudiado en los diagramas isotérmicos de estabilidad de fases, únicamente se esperaba que difundiera el cromo, pero se ve el efecto que produce la generación de la capa de carburos metálicos, que es la de disminuir la presión parcial de oxígeno y conseguir de esta forma que migren cationes metálicos más reactivos que el cromo y también se alcancen altos niveles de hierro. Se encontró que la capa en la interfaz con el ambiente gaseoso está compuesta principalmente por carbono, oxígeno, cromo, silicio y hierro, que corresponde a la disolución parcial del óxido rico en cromo para convertirse en carburo metálico.

Figura 6.29 Extensión de la capa de óxido formada a la temperatura de 750°C.

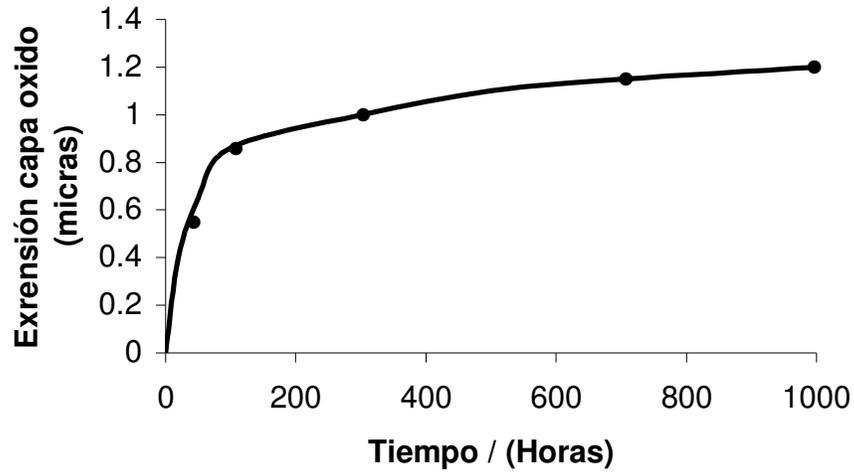
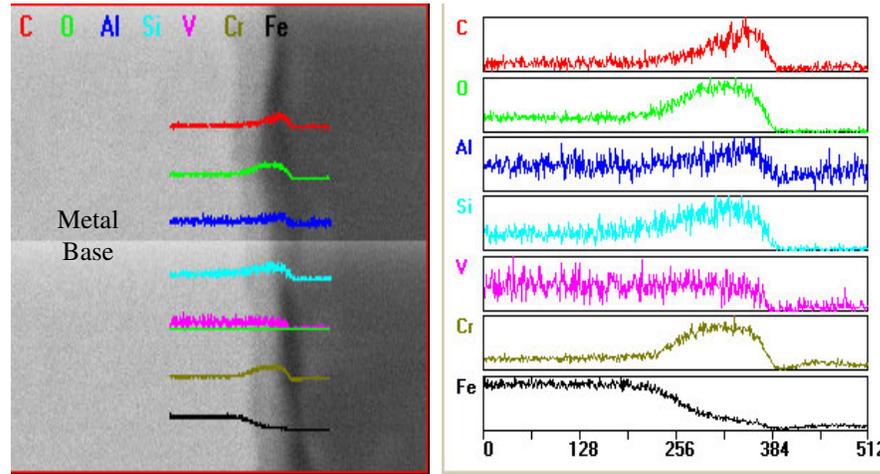


Tabla 6.19 Composición química semicuantitativa de la capa de óxido en función del tiempo de exposición a 750 °C

ELEMENTO	% EN PESO				
	50 Horas	100 Horas	300 Horas	700 Horas	1000 Horas
C	18.00	8.00	17.62	25.23	15.70
O	25.00	28.00	22.00	22.00	15.05
Si	2.57	3.21	6.38	6.30	6.68
Mn	4.19	4.00	12.30	17.37	17.31
Fe	17.06	29.00	26.00	37.00	12.23
Cr	30.30	27.00	19.40	20.34	31.07
Al	0.66	0.59	0.00	1.11	0.67
V	0.00	0.58	0.00	0.00	0.00

Figura 6.30 Registro EDAX Auto LinScan de los elementos que componen la capa de óxido formada para las primeras 50 horas de exposición.



Morfología de la zona empobrecida en elementos. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante la microscopía óptica, la zona empobrecida producto de la difusión de los cationes se caracteriza por presentar una fase libre de precipitados y de ser continua en toda la extensión de la subsuperficie de la matriz metálica; en ella no se evidenció la formación de compuestos de segunda fase, ni precipitados intermetálicos ni la formación de vacíos. En esta zona se pueden apreciar los diferentes caminos de difusión preferencial del carbono, que migran al interior de la matriz metálica por los límites de grano, tal como se ve en la Figura 6.31.

Crecimiento de la zona empobrecida. La zona presenta un tipo de crecimiento parabólico, que caracteriza el fenómeno cuando es controlado por difusión en el estado sólido y su crecimiento es dependiente de la demanda de cromo en la capa de óxido y la capa de carburos metálicos que se está generando. Esta zona alcanzó un máximo de 35 micras en 1000 horas de exposición, como se observa en la Figura 6.32.

Figura 6.31 Micrografía de la zona empobrecida de elementos en el acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso (28.6% CH₄, 41.34% H₂, 21.8% CO y 8.59% CO₂) a 750 °C y 1000 horas de exposición.

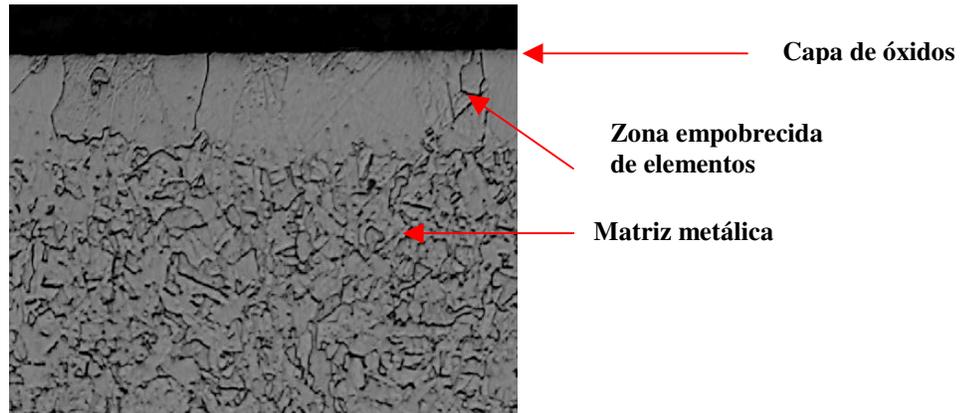
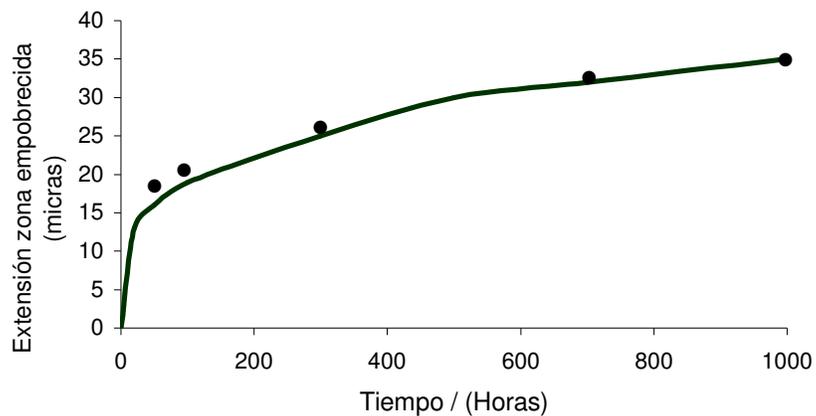
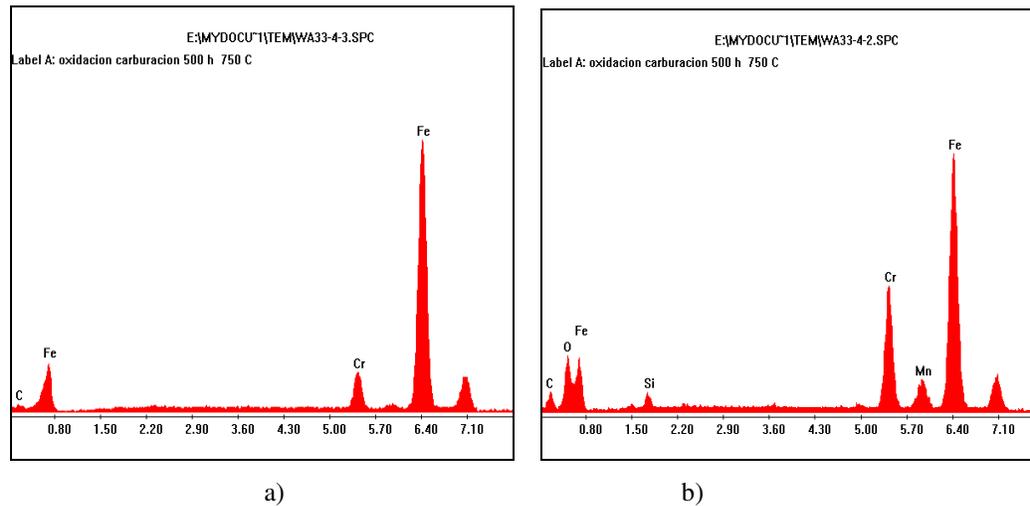


Figura 6.32 Extensión de la zona empobrecida en elementos para la exposición en el ambiente gaseoso correspondiente a la temperatura de 750 °C.



Composición de la zona empobrecida. De los espectros obtenidos por SEM-EDAX, se ve como esta zona agotada está altamente disminuida en carbono, silicio, manganeso y cromo con respecto a la composición de la matriz metálica. Los respectivos espectros se pueden observar en las Figuras 6.33 a) y 6.33 b).

Figura 6.33 Espectro de composición obtenido por SEM correspondiente a: **a)** Composición de la zona disminuida en elementos activos y **b)** Composición de la matriz metálica expuesta al ambiente gaseoso a 750 °C por 1000 horas.



Películas formadas a la temperatura de exposición de 650°C. Para la temperatura de 650 °C y el ambiente gaseoso compuesto por la mezcla gaseosa (24 % CH₄, 46 % H₂, 20 % CO y 10 % CO₂) se pudo encontrar:

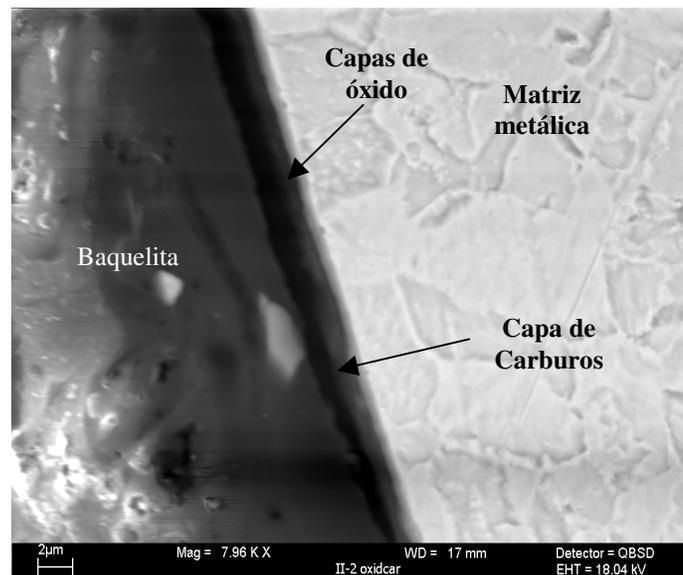
- La evolución de una capa de óxido en la superficie metálica y otra en la interfaz con la matriz metálica, presentándose descomposición de la primera en la interfaz capa-ambiente gaseoso, debido a la reacción del carbono depositado en su superficie, transformándose en carburos metálicos.
- La formación de una zona empobrecida en elementos en la subsuperficie de las probetas, que se empieza a generar a partir de las 700 horas de exposición.
- No se evidenció difusión de carbono al interior de la matriz metálica

Morfología de las capas de óxido. Al observar las Figuras 6.34, 6.35, 6.36 y 6.37 que corresponden a las micrografías obtenidas por SEM-EDAX se ve que durante la

exposición se generó una capa de óxido exterior uniforme y compacta, que se mantiene hasta las últimas horas de experimentación pese a que se presenta la descomposición de ésta en la interfaz con el ambiente gaseoso, generando una capa de carburos metálicos.

Para la segunda capa de óxido que se genera entre la interfaz con la matriz metálica, se ve que corresponde a un compuesto uniforme en toda la extensión de la superficie, es homogénea y compacta, no se presentan compuestos en el interior de ésta. Este compuesto de carburos se observa que no es compacto y es de naturaleza friable, mostrando un fácil agrietamiento y desprendimiento de la capa de óxido.

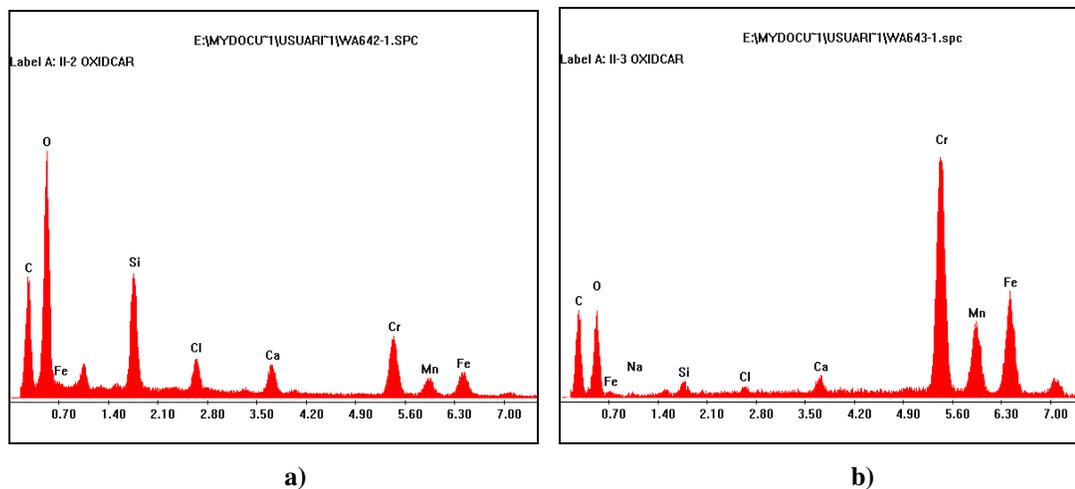
Figura 6.34 Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso (24 % CH₄, 46 % H₂, 20 % CO y 10 % CO₂) a 650 °C y 300 horas.



Crecimiento de las películas de óxido. En la Figura 6.38 se reporta la extensión alcanzada por la capa de óxido en el ambiente gaseoso que corresponde a esta temperatura. El comportamiento seguido en el crecimiento de la capa de óxido es de tipo parabólico, confirmando que éste corresponde al característico de un óxido protector que alcanza una

extensión máxima de 0.62 μm para tiempos de exposición de 1000 horas. A medida que aumenta el tiempo de exposición, el crecimiento de la capa llega a ser estable y el cambio del régimen de crecimiento transitorio al régimen de crecimiento estable no afecta su morfología; lo mismo sucede con el compuesto que se genera en el interior de esta capa.

Figura 6.35 Espectro de composición química obtenida por SEM de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado expuesto al ambiente gaseoso (24 % CH_4 , 46 % H_2 , 20 % CO y 10 % CO_2) a 650 °C y 300 horas, a) Capa de óxido externa, b) Capa de óxido interna.



La capa interna empieza a ser evidente a partir de las primeras 100 horas de exposición al ambiente gaseoso, alcanzando una extensión máxima de 0.356 μm . En la Figura 6.32 se vió que el crecimiento obedece a una ley parabólica y corresponde al comportamiento característico de una capa de óxido protector. En la interfaz capa de óxido-ambiente gaseoso se identifica la capa de carburos metálicos que se ha formado producto de la reacción del carbono depositado en la superficie de la capa de óxido y que llega a alcanzar una extensión máxima de 5 μm .

Figura 6.36 Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso (24 % CH₄, 46 % H₂, 20 % CO y 10 % CO₂) a 650 °C y 1000 horas.

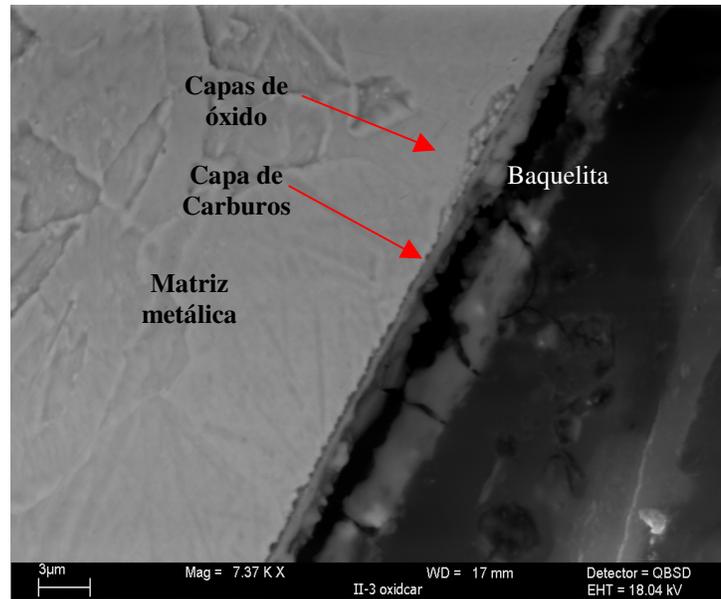


Figura 6.37 Espectros de composición obtenidos por SEM-EDAX de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso a 650 °C por 1000 horas. **a)** Espectro de composición de la capa de óxido externo; **b)** Espectro de composición de la capa de óxido interno.

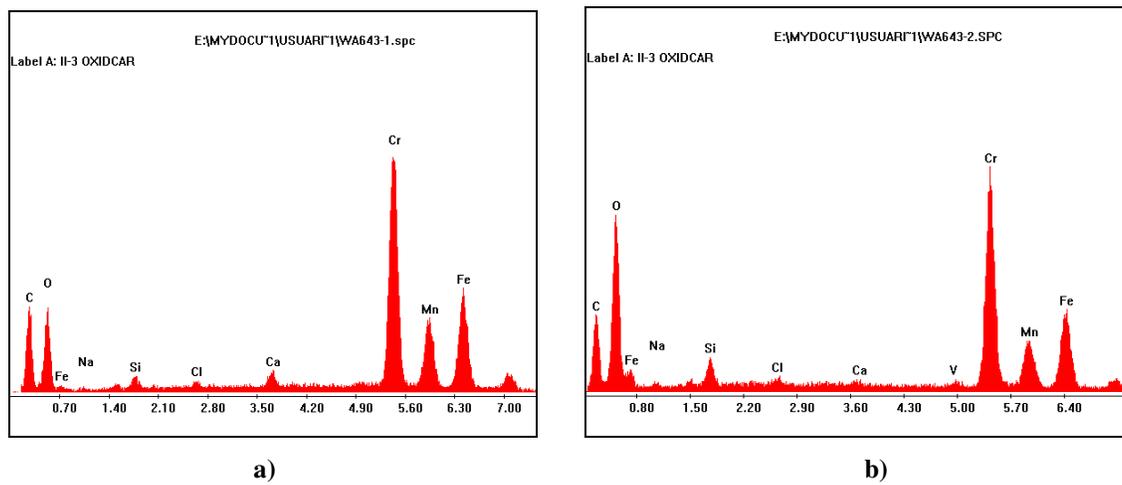
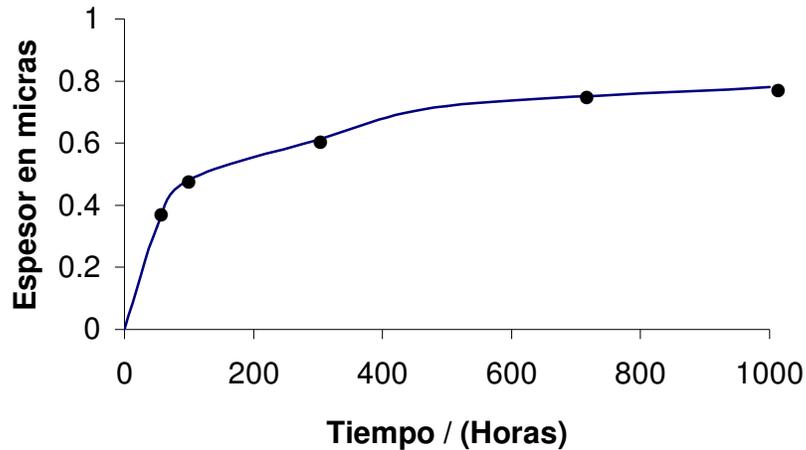


Figura 6.38 Extensión de la capa de óxido formada en el ambiente gaseoso correspondiente a la temperatura de 650 °C.



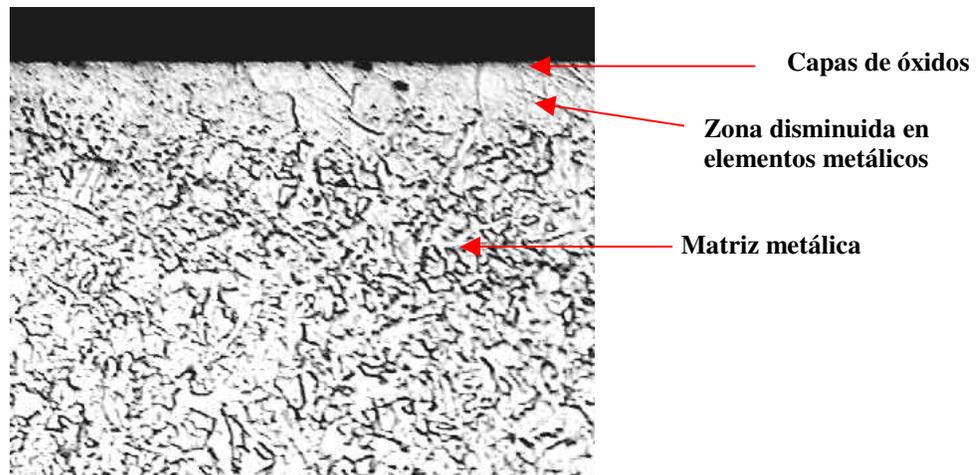
Composición de las capas formadas. La composición química de las capas de óxido, mostrada en los espectros elementales muestra que a medida que se aumenta el tiempo de exposición la capa va ganando cromo, manganeso, silicio y aluminio que son los elementos responsables de darle alta estabilidad a ésta. De acuerdo con lo estudiado en los diagramas isotérmicos de estabilidad de fases para esta temperatura, únicamente se esperaba que difundiera el cromo, pero se ve el efecto que produce la generación de la capa de carburos metálicos que es la de disminuir la presión parcial de oxígeno y conseguir de esta forma que migren cationes metálicos más reactivos que el cromo.

El compuesto que se forma en esta capa a partir de las 700 horas es rico en oxígeno, carbono, silicio y cromo, tal y como lo confirma el respectivo espectro de composición. Se encontró que la capa exterior está compuesta principalmente por carbono, oxígeno, cromo, silicio y hierro que corresponde a la disolución parcial del óxido rico en cromo para convertirse en carburo metálico. La composición de la capa de óxido interna está enriquecida en silicio, manganeso y cromo, considerándose que esta capa se ha generado a

partir de la disminución en la presión parcial de oxígeno ocasionada por la transformación de la capa de óxido exterior en carburos metálicos.

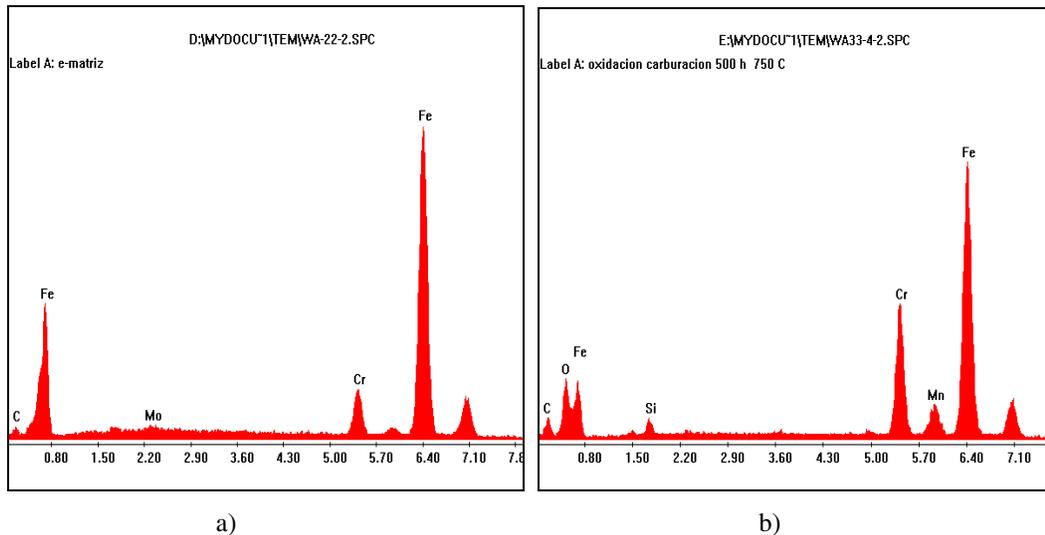
Morfología de la capa empobrecida en elementos metálicos. La zona agotada empieza a generarse a partir de las 700 horas, la máxima extensión que alcanzó esta capa es aproximadamente de 8 μm . En esta zona se evidencia que existen todavía carburos no disueltos y que estos, para tiempos superiores a las 1000 horas de exposición a esta temperatura, servirán, como depósitos de cromo, para atender la demanda que genera el crecimiento de la capa de óxido exterior. La Figura 6.39 muestra la extensión de la zona pobre en elementos.

Figura 6.39 Micrografía obtenida de la sección transversal de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente gaseoso (24 % CH_4 , 46 % H_2 , 20 % CO y 10 % CO_2) a 650 °C y 1000 horas.



De los espectros obtenidos por SEM-EDAX, se ve que esta zona está altamente disminuida en carbono, silicio, manganeso y cromo con respecto a la composición del cuerpo de la matriz metálica, los respectivos espectros se pueden observar en la Figura 6.40.

Figura 6.40 Espectro de composición obtenido por SEM-EDAX correspondiente a: a) Composición de la zona disminuida en elementos activos y b) Composición de la matriz metálica expuesta al ambiente gaseoso (24 % CH₄ , 46 % H₂, 20 % CO y 10 % CO₂) a 650 °C y 1000 horas.



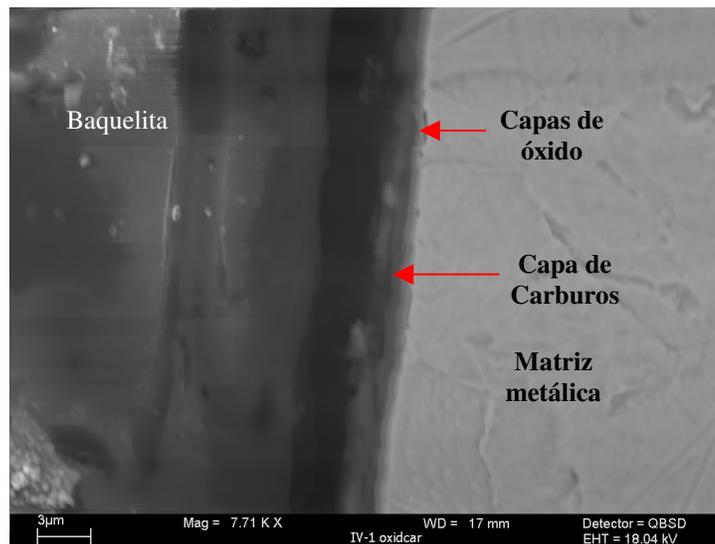
Películas formadas a la temperatura de exposición de 550°C. Para la temperatura de 550°C y el ambiente gaseoso compuesto por la mezcla (18% CH₄, 34% H₂, 32% CO y 16% CO₂) se pudo encontrar:

- Formación de una capa de óxido en la superficie metálica y otra en la interfaz con el ambiente gaseoso, donde el carbono depositado en su superficie reacciona con los elementos activos transformándose en carburos metálicos.
- Se evidenció una leve disolución de elementos metálicos en la subsuperficie de las probetas de trabajo, sin llegar a generar la zona disminuida en elementos activos.
- No se evidenció difusión de carbono al interior de la matriz metálica, mostrando la resistencia al avance de la carburación producida por la capa de óxido rica en cromo.

Morfología de las capas de óxido. Al observar las Figuras 6.41 y 6.43 que corresponden a las micrografías obtenidas por SEM se ve que durante la exposición se generó una capa de óxido en la superficie, uniforme y compacta, que se mantiene hasta las últimas horas de experimentación aunque se presenta la descomposición de ésta en la interfaz con el ambiente gaseoso generando una capa de óxidos y carburos metálicos.

Para la segunda capa que se genera entre la interfaz óxido-ambiente gaseoso, corresponde a un compuesto uniforme de óxidos y carburos, no compacta y de naturaleza friable, mostrando un fácil agrietamiento y desprendimiento de la capa de óxido interna.

Figura 6.41 Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesta al ambiente gaseoso (18% CH₄, 34% H₂, 32% CO y 16% CO₂) a 550 °C por 500 horas.



Los espectros mostrados en las figuras 6.42 y 6.44 corresponden a la composición de las capas que se formaron en la superficie metálica a 500 y 1000h de exposición respectivamente.

Figura 6.42 Espectros de composición química obtenida por SEM-EDAX de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesta a 550 °C por 500 horas , a) Capa de óxido-carburos externa, b) Capa de óxido interna.

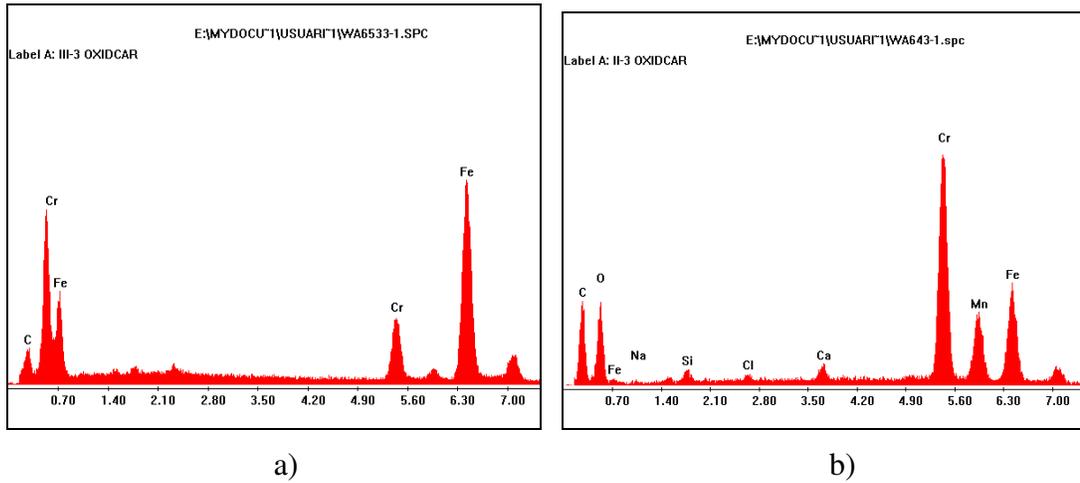


Figura 6.43 Micrografía SEM obtenida de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesta al ambiente gaseoso (18% CH₄, 34% H₂, 32% CO y 16% CO₂) a 550 °C por 1000 horas.

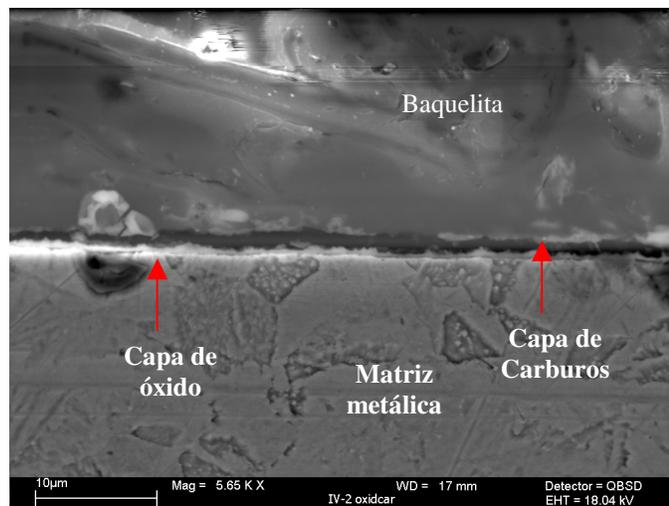
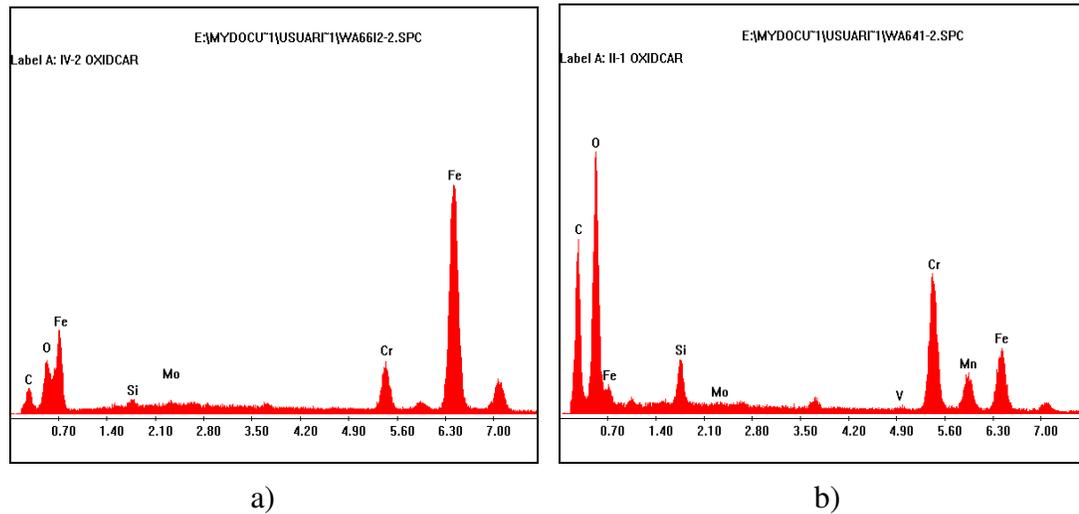


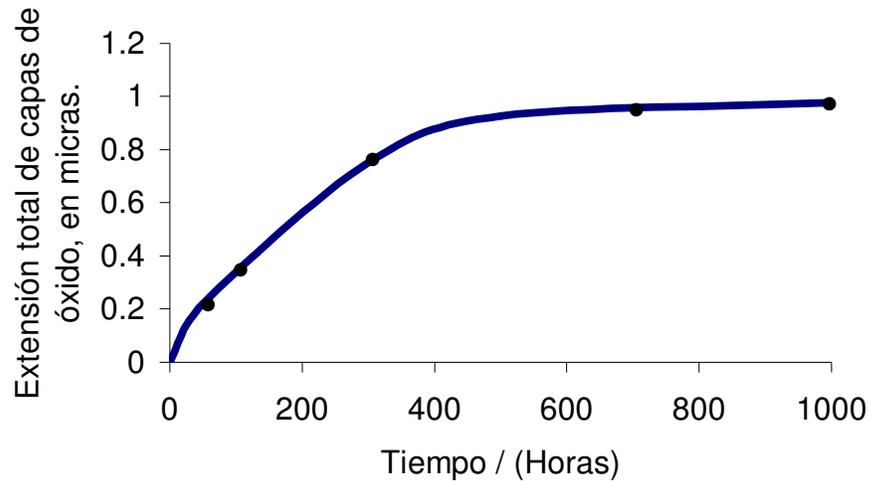
Figura 6.44 Espectros de composición química obtenida por SEM-EDAX de la probeta de acero 9Cr-1Mo modificado, expuesta a 550°C por 1000 horas, a) Capa de óxido-carburos externa, b) Capa de óxido interna.



Crecimiento de las capas de óxido. El comportamiento en el crecimiento de capa es muy similar a los reportados para las otras dos temperaturas, en las primeras 50 horas de exposición no se pudo definir bien el crecimiento de la capa de óxido, pero a partir de las 100 horas se generaron dos capas que se caracterizaron por ser compactas y continuas en toda la superficie del material, este crecimiento de capas mantuvo un régimen transitorio común aproximadamente hasta las 300 horas de exposición que es cuando se alcanzó un régimen estable.

La extensión máxima de estas capas es de aproximadamente 0.9 μm en 1000 horas de exposición en el ambiente correspondiente a esta temperatura. Los resultados correspondientes se reportan en la Figura 6.45. En la interfaz capa de óxido-ambiente gaseoso se identifica la capa de carburos metálicos que se ha formado, producto de la reacción del carbono depositado en la superficie de la capa de óxido y que llega a alcanzar una extensión máxima de 5 μm .

Figura 6.45 Extensión máxima de las capas de óxido formada sobre la superficie metálica temperatura de 550 °C y 1000 horas de exposición.



Composición química de las capas de óxido. A medida que aumenta el tiempo de exposición las capas de óxido ganan elementos como cromo, silicio, manganeso, hierro y algo de aluminio que hacen que adquieran mayor estabilidad y su crecimiento sea controlado únicamente por la difusión en el estado sólido. Aunque la temperatura de trabajo en este caso es la más baja, se ve que hay difusión baja de carbono en la capa de óxido.

Al no presentarse zona disminuida en la región próxima a la superficie, las cantidades de Cr, Mn Si y Fe no son altas en la capa, se puede concluir aquí que el cromo que se incorpora a la capa no procede de algunos carburos disueltos y al igual que el silicio, manganeso, aluminio y hierro proviene de aquellos elementos que se encuentran en solución sólida en la matriz metálica inicial y migran al exterior para responder al desequilibrio ocasionado por los iones de oxígeno y de carbono generados en este fenómeno.

Este efecto de tener baja disolución de elementos en la matriz metálica es favorable, puesto que si la capa de óxido se desprendiera o fuera consumida completamente por el carburo que se forma, cuando la superficie quede completamente desprotegida, se facilitará la

regeneración de una nueva capa de óxido con elementos reactivos tales como el cromo, el silicio y el manganeso, en el caso contrario en donde la zona desnuda es extensa, la regeneración de la capa de óxido protector en el momento de desprenderse será difícil de conseguir debido a que la zona disminuida estará pobre en elementos reactivos, lo que facilitará el proceso de carburación al interior de la matriz metálica.

6.7 OXIDACIÓN – CARBURACIÓN - SULFIDACIÓN

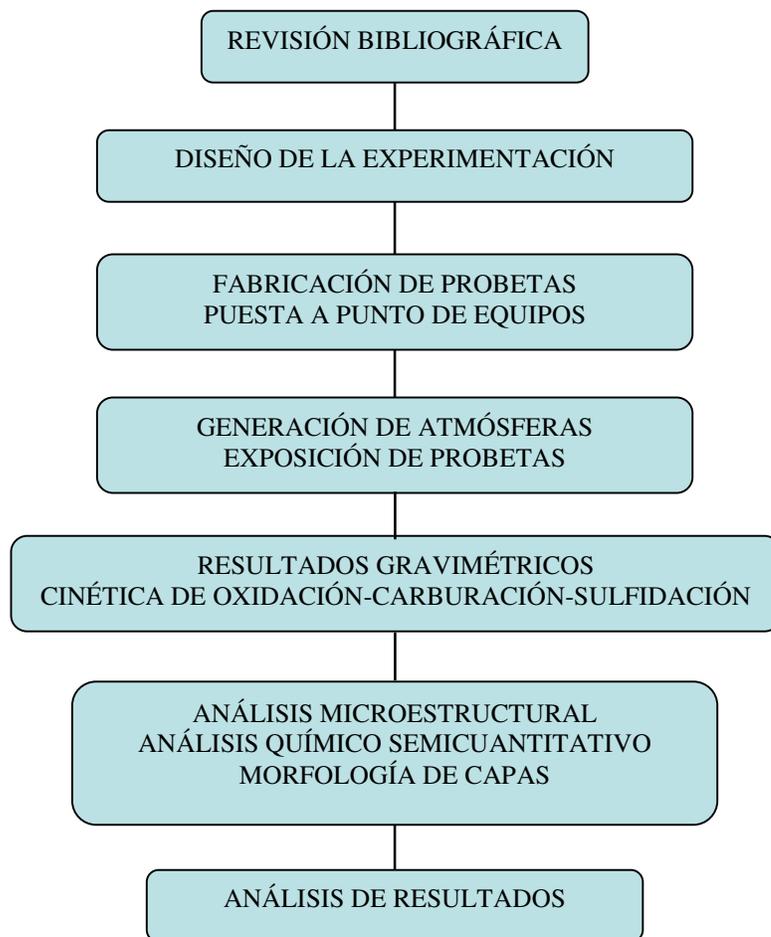
El azufre es uno de los contaminantes corrosivos más comunes. Este generalmente se presenta como impureza en los combustibles; típicamente la fracción de azufre varía desde 1% (hidrocarburos C1-C2) hasta 3% (hidrocarburos C6). Cuando se utiliza combustible tipo carbón mineral, el contenido de azufre varía entre 0.5 y 5 %, dependiendo de la fuente^[119]. La presencia de azufre se observa en muchos procesos industriales en los gases de combustión. La combustión se lleva a cabo bajo condiciones estequiométricas o subestoequiométricas convirtiendo las impurezas de los combustibles en gases que contienen además O₂, H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, SO₂ y otros hidrocarburos. El azufre en presencia de hidrógeno y bajo potencial de oxígeno se convierte en H₂S; el ambiente en este caso es de carácter reductor.

La sulfidación hace parte de las principales formas de corrosión a alta temperatura encontradas en los componentes estructurales de plantas y equipos. Ésta se caracteriza por un deterioro acumulado e irreversible del material sometido a elevadas temperaturas en ambientes que contienen azufre, afectando las propiedades mecánicas de los materiales. La sulfidación puede no solo generar deterioro en los materiales, sino también la formación de una capa que puede ayudar a la protección de los materiales.

La sulfidación de la aleación Fe-9Cr-1Mo modificado a elevada temperatura es objeto de interés práctico y teórico. Por tal motivo se evaluó la influencia de la adición de H₂S al

ambiente oxidante-carburante descrito en el numeral anterior y se verificó la influencia sobre la cinética de oxidación-carburación en un rango de temperatura entre 550 y 750°C. Se generó una atmósfera que permitió estudiar la oxidación-carburación-sulfidación simultánea, se evaluó termodinámicamente el proceso de sulfidación y se determinó la influencia de diferentes concentraciones de H₂S (0.1 y 1.0% vol.). La Figura 6.46 muestra el diagrama de flujo de las diferentes etapas del trabajo realizado en la oxidación-carburación-sulfidación a 550, 650 y 750°C y tiempo de exposición hasta de 300 horas.

Figura 6.46 Diagrama de flujo de actividades para el estudio de la oxidación-carburación-sulfidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado.



6.7.1 Diseño experimental. Con el fin de garantizar un buen desarrollo experimental, se planteó un análisis para determinar las variables más relevantes que intervinieron durante la exposición. Se ha comprobado que, en general, existe incremento de la corrosión con el aumento de la temperatura. Para el presente estudio se tomaron intervalos de temperatura entre 550 y 750°C.

La mezcla gaseosa oxidante-carburante esta compuesta de H₂-CO-CO₂-CH₄ en las mismas proporciones que en la mezcla utilizada en los ensayos de oxidación-carburación, con presión parcial de oxígeno inferior 1×10^{-23} atmósferas. El contenido de sulfuro de hidrógeno, H₂S, en la mezcla seleccionada fue de 0.1 y 1 % en volumen.

Las investigaciones y los resultados anteriores evidenciaron que se puede obtener un estado estable a partir de las 100 horas de oxidación-carburación. Adicionalmente, en el estudio de sulfidación la velocidad de ataque inicial de las probetas fue muy alta. Teniendo en cuenta estas consideraciones, se determinó que los tiempos de exposición fueran de 1, 10, 50, 100 y 300 horas. La Tabla 6.20 muestra el plan experimental seguido.

Las dimensiones de las probetas rectangulares son las mismas de la Figura 6.2b, 20x10x5 mm. La preparación de las superficies tuvo un acabado en lija grano 600, limpieza ultrasónica con agua caliente y alcohol. Los reactivos usados para la preparación y ataque de las probetas, se dosificaron de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM E-407^[120].

6.7.2 Atmósfera oxidante-carburante-sulfidante. Los gases usados para preparar la mezcla fueron: H₂-CH₄-CO-CO₂-H₂S. La composición inicial de cada uno de los gases que intervienen en la mezcla es igual a la usada en oxidación-carburación, variando en la adición de H₂S (0.1-1.0%). Esta composición fue calculada a partir de parámetros termodinámicos y se presenta a continuación en la Tabla 6.21. Para la experimentación se utilizó un horno horizontal “Thermolyne 79500”, Figura 6.47, que permitiera operar de manera óptima la atmósfera seleccionada. El equipo constó de: Reactor cerámico tubular

interno, control de entrada y salida de gases, manómetro, controlador de temperatura y presión, termopares, reguladores de alta y baja presión, flujómetros calibrados y dispositivos para conducción, mezcla y precalentamiento de gases reactivos.

Tabla 6.20 Diseño experimental de la oxidación- carburación-sulfidación simultánea del acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)	% volumen H ₂ S	Numero de Muestras	Ensayos a realizar
550	1	0.1 y 1	2	1. Gravimetría discontinua. 2. Caracterización microestructural. 3. Caracterización morfológica de las capas formadas.
	10		2	
	50		2	
	100		2	
	300		2	
650	1	0.1 y 1	2	
	10		2	
	50		2	
	100		2	
	300		2	
750	1	0.1 y 1	2	
	10		2	
	50		2	
	100		2	
	300		2	

Tabla 6.21 Composición de la mezcla gaseosa utilizada para oxidación-carburación-sulfidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

GAS	Temp. °C	% vol.	Temp. °C	% vol.	Temp. °C	% vol.
CO	550	32.0	650	20.0	750	21.0
CO ₂		16.0		10.0		9.0
H ₂		33.0		45.0		40.0
H ₂ S		0.1-1.0		0.1-1.0		0.1-1.0
CH ₄		18.0		24.0		29.0

Figura 6.47 Horno Thermolyne 79500 utilizado para oxidación-carburación-sulfidación, con su tablero para suministro de gases.



Calibración de Fluómetros. Se implementó una técnica para la calibración que se fundamenta en el sistema simple de desplazamiento de una burbuja por la presencia de un gas.

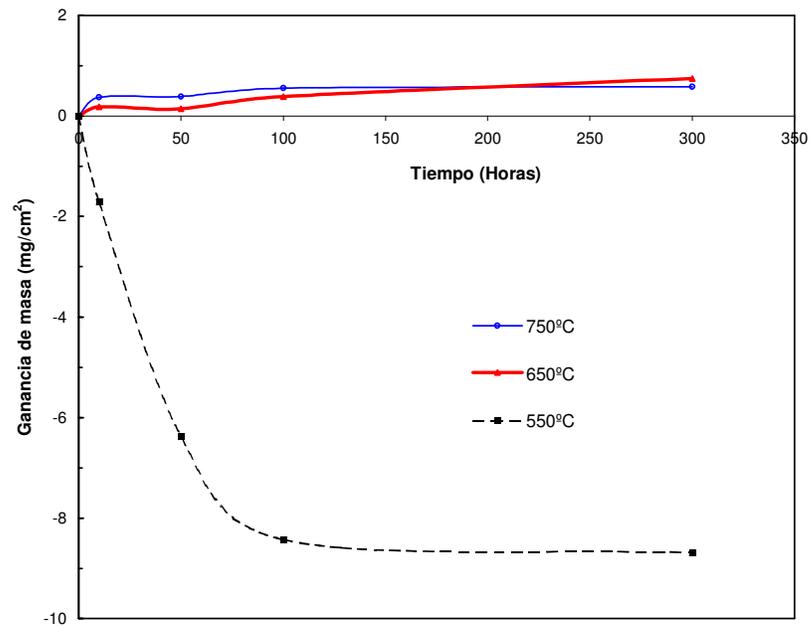
6.7.3 Comportamiento cinético del acero Fe-9Cr-1Mo modificado ante la oxidación-carburación-sulfidación simultánea. Para la medición de la extensión de las capas formadas se emplearon diferentes técnicas como: medida de ganancia de masa (gravimetría discontinua), análisis metalográfico y caracterización de las capas formadas.

6.7.3.1 Resultados para 0.1% H₂S. Los resultados gravimétricos discontinuos de sulfidación de las probetas del acero Fe-9Cr-1Mo modificado a 550, 650 y 750°C a presión atmosférica se detallan en la Tabla 6.22 y se muestran gráficamente en la Figura 6.48.

Tabla 6.22 Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes tiempos de exposición, temperaturas de 550, 650 y 750°C y 0.1% de H₂S.

Tiempo Exposición (h)	Ganancia de masa a 550°C (mg/cm ²)	Ganancia de masa a 650°C (mg/cm ²)	Ganancia de masa a 750°C (mg/cm ²)
0	0	0	0
10	0.363984435	0.18577004	-1.71676584
50	0.329891315	0.08527854	-6.75371826
100	0.54231934	0.38516806	-8.0511175
300	0.570108221	0.75273286	-9.96423767

Figura 6.48 Ganancia de masa vs. tiempo de exposición a 550, 650 y 750°C para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado en oxidación-carburación-sulfidación simultánea y 0.1% de H₂S.

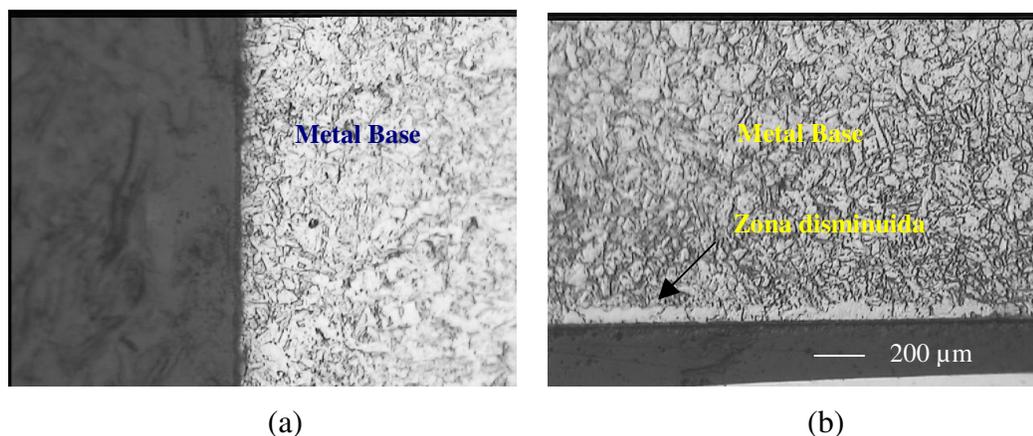


En la Figura 6.48, se aprecia la variación de la ganancia de masa en mg/cm^2 vs. tiempo de exposición en horas para las probetas de acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, se observó un comportamiento de tipo parabólico a 650 y 750°C, donde además hay ganancia de masa; por el contrario, para 550°C se presenta pérdida de masa del material.

Caracterización de las películas formadas:

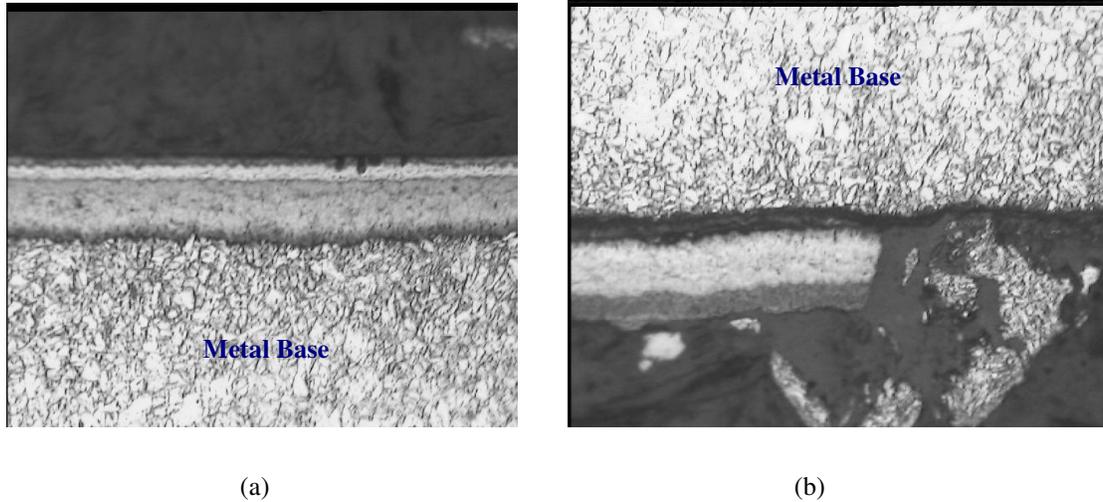
Microscopía óptica. Las imágenes obtenidas en el microscopio óptico muestran en general para las temperaturas de 650 y 750 °C, una migración de elementos aleantes hacia la superficie de la probeta en los tiempos iniciales (1,10 y 50 horas). Luego se presentó la formación de una zona disminuida en elementos activos a 100 y 300 horas de exposición, al igual que la presencia de una capa de óxido protectora. Esta capa es compacta y homogénea como se puede ver en la Figura 6.49.

Figura 6.49 Fotomicrografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, a) 10 horas de exposición, b) 300 horas de exposición y 0.1% H_2S .



Caso diferente se presenta en las probetas expuestas a la temperatura de 550°C, donde se observó una serie de capas superpuestas que básicamente corresponden a sulfuros y óxidos de Fe y Cr, ver figura 6.50, que dejan de ser protectoras debido a su tamaño y que en ciertas zonas presentan un desprendimiento, debido además, a la formación de esfuerzos de compresión, Figura 6.50 (b).

Figura 6.50 Fotomicrografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado con 300 horas de exposición a 550°C, 0.1% H₂S.



Microscopio Electrónico de Barrido – SEM.

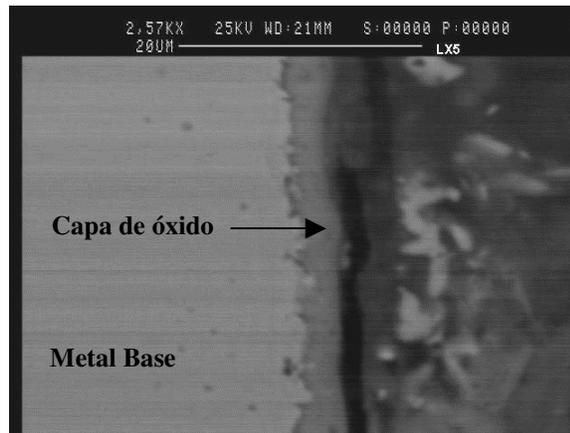
Temperatura 550°C. Morfológicamente los resultados obtenidos a esta temperatura y concentración de 0.1% H₂S, señalan que en la primera hora de exposición se presentó la formación de una capa de sulfuro de hierro que fue compacta y homogénea en toda la superficie. Los análisis reportaron un espesor de película de 770 nm.

A tiempos de exposición mayores, 10 y 50 horas, se formaron otras películas que a pesar de su tamaño aun se muestran compactas. La capa consta de óxidos y sulfuros de Fe y Cr en especial de este último elemento. El espesor total de la capa formada osciló entre 12 y 27 μm .

A 100 horas de exposición comenzó el agrietamiento y desprendimiento de la capa. El espesor fue de 41 μm . La capa consta de tres zonas, la externa mostró exclusivamente sulfuros de hierro, la intermedia presentó sulfuros y óxidos de hierro y cromo y la interna óxidos y sulfuros, al igual que la intermedia, pero en menor proporción.

A 300 horas el desprendimiento de la capa es parcial, aunque en algunas partes de la superficie éste desprendimiento es total. La parte donde se presenta el desprendimiento, es un lugar expuesto nuevamente a la atmósfera corrosiva, a partir de allí se inicia nuevamente el proceso de formación de capa. La Figura 6.51 muestra una imagen de SEM para 300 horas.

Figura 6.51 Sección transversal de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado después de 300 horas de exposición isotérmica a 550°C y 0.1% de H₂S.



Temperatura 650°C. La morfología de las capas formadas a esta temperatura muestra una capa de óxido protectora con la presencia de algunos sulfuros. Por supuesto la diferencia entre los tiempos radica en el espesor de la capa de óxido formada, la cual va desde 750 nm a 10.5 μm .

Para la primera hora se presenta una capa formada por tres zonas donde cabe señalar la presencia de un porcentaje importante de silicio en la zona externa de la capa, a medida que aumenta la distancia con respecto a la superficie de la probeta este porcentaje disminuye, además, en este intervalo de tiempo la presencia de azufre solo se evidencia en

la zona interna de la capa. Es importante resaltar la ausencia de oxígeno en la zona interna de la capa.

Para 10 horas, el comportamiento es similar; se presenta un crecimiento de la capa con presencia de un alto porcentaje de carbono en cada una de las películas que la componen. También se observó que no hay presencia de azufre en la capa formada y ausencia de oxígeno. El silicio nuevamente se muestra en grandes proporciones, aumentando su contenido hacia el interior del material.

Para 50 horas, el crecimiento de la capa con sus respectivas zonas continúa. La capa muestra nuevamente la presencia de silicio y carbono aunque en menor proporción que a 550°C. Aquí se observó la presencia de azufre en la zona interna de la capa y otra vez la ausencia de oxígeno.

Para 100 horas, el análisis mostró la presencia de óxidos de hierro y cromo en la capa formada, a diferencia de las anteriores. Para 300 horas la morfología de la capa indica que en la película interna e intermedia, existe presencia de óxidos de hierro y cromo, y en menor proporción se presenta la formación de sulfuros. Por otro lado en la película externa se presenta de manera considerable la formación de sulfuros a diferencia de las películas anteriores, además el porcentaje de oxígeno es el menor, indicando una baja presencia de óxidos. En la composición de la capa formada se observó claramente la disminución en el porcentaje de cromo a medida que las películas están más cercanas al extremo exterior de la probeta.

Temperatura 750°C. La morfología de las capas a esta temperatura es similar a la morfología de la capa para 650°C. Se caracteriza principalmente por la formación de una capa compacta y homogénea compuesta por tres zonas, fundamentalmente formada por óxidos tanto de cromo como de hierro, principalmente este último, las cuales actúan como inhibidoras ante el ataque por sulfidación.

Para la primera hora de exposición se observó que el contenido de oxígeno es mayor en la película más interna de la capa, al contrario de lo que sucede con el carbono. Por otro lado, el porcentaje de azufre es mucho mayor en la película externa, evidenciando allí, una formación inicial importante de sulfuros.

A 10 horas de exposición se observó que los óxidos se formaron en la zona interna de la capa al igual que la formación de sulfuros, aunque estos últimos en una menor proporción. También se observó que el porcentaje de hierro es mayor en la película externa de la capa, al igual que para el carbono. El fenómeno contrario ocurre para el cromo, en donde el porcentaje en la película externa es mucho menor que en la zona interna de la capa.

Para 50 horas, la capa mostró como novedad, la presencia de vanadio, aunque solo en la zona interna de la capa. Esta capa según su composición, se caracteriza por la marcada presencia de óxidos de hierro y de cromo. Pequeñas cantidades de sulfuros se presentan en la zona interna de la capa. El manganeso y silicio se presentaron en pequeñas cantidades concentrados en la zona interna e intermedia de la capa formada.

Para 100 horas, la composición de la capa indicó ausencia de óxidos en la zona interna de la capa, caso contrario ocurre en la zona externa. Por otro lado, se presentó una alta concentración de cromo en las dos películas, pero principalmente en la interna. El azufre a diferencia del oxígeno se presentó en la zona interna, aunque en una proporción muy pequeña.

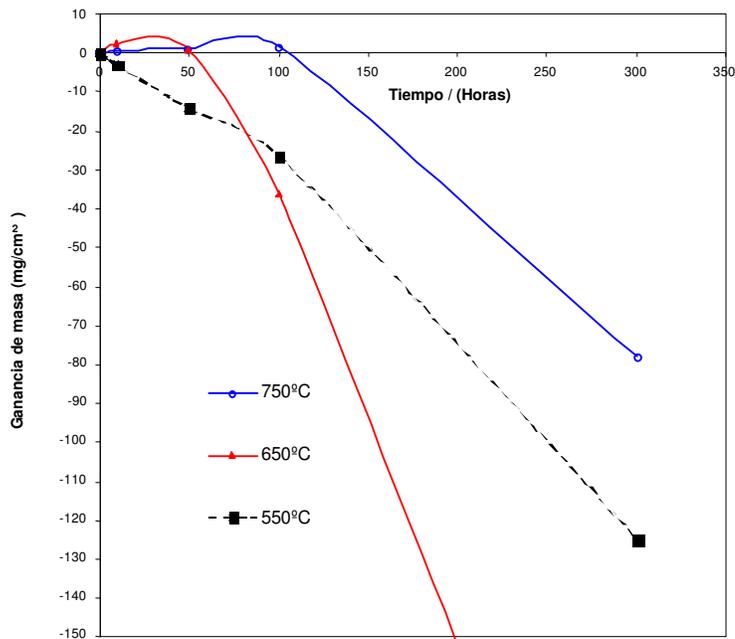
Para 300 horas de exposición, la concentración de cromo en la capa continúa siendo importante, la presencia de azufre es nula y la presencia de óxidos aumenta en la zona interna de la capa. En general a esta temperatura, la presencia de azufre es casi despreciable, lo cual como se mencionó anteriormente, se atribuye a la acción protectora de las películas de óxido formadas.

6.7.3.2 Resultados para 1.0% H₂S. Los resultados gravimétricos discontinuos de sulfidación de las probetas de acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a 550, 650 y 750°C a presión atmosférica y contenido de 1.0% de H₂S en la mezcla de gases se detallan en la Tabla 6.23 y se presentan en la Figura 6.52.

Tabla 6.23 Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes tiempos de exposición, temperaturas de 550, 650 y 750°C y 1.0% de H₂S.

Tiempo Exposición (h)	Ganancia de masa a 550°C (mg/cm ²)	Ganancia de masa a 650°C (mg/cm ²)	Ganancia de peso a 750°C (mg/cm ²)
0	0	0	0
10	-2.23195918	1.659379345	0.65263539
50	-12.4642938	-0.40609228	0.99898338
100	-26.8898745	-33.1834828	1.54517745
300	-125.338828	-233.041152	-83.5470649

Figura 6.52 Ganancia de masa vs. tiempo de exposición a 550, 650 y 750°C del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado a presión atmosférica y mezcla gaseosa con 1.0% de H₂S.

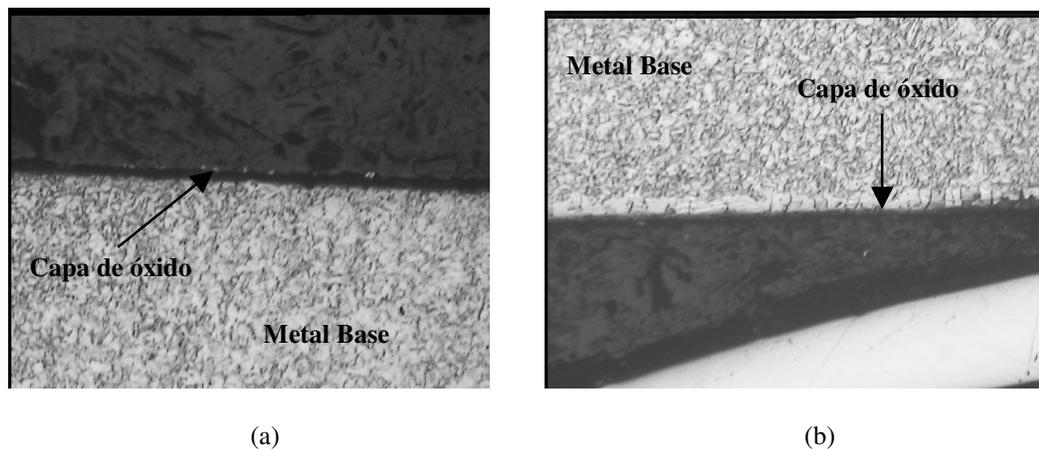


En la Figura 6.52, se aprecia la variación de la ganancia de masa, en mg/cm^2 , vs. tiempo de exposición, en horas, de las probetas de acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, donde se observó un comportamiento de tipo parabólico inicialmente a 750°C seguido de una pérdida de masa, lo mismo ocurre para 650°C . Para 550°C se presentó pérdida de masa del material desde el inicio del tiempo de exposición.

Caracterización de las películas formadas:

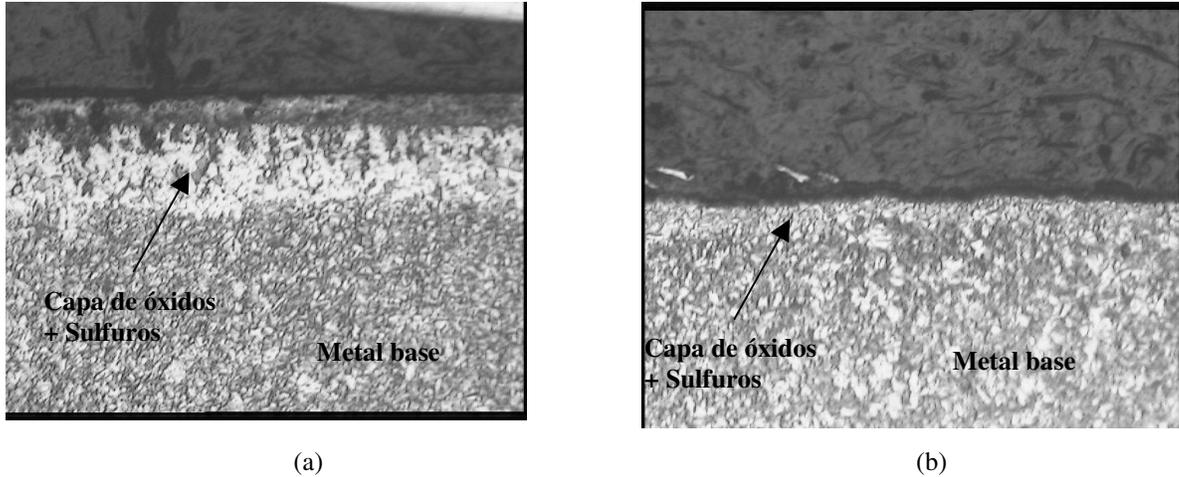
Microscopía óptica. Las imágenes obtenidas en el microscopio óptico muestran en general para todas las temperaturas la formación inicial de una capa de óxido que crece rápidamente durante las primeras 50 horas, Figura 6.53, seguida por un ataque severo por sulfidación el cual generó el desprendimiento de la capa de óxido. Este último fenómeno se presenta a 100 y 300 horas, Figura 6.54.

Figura 6.53 Fotomicrografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, a) 1 hora de exposición y b) 50 horas de exposición, ambas a 550°C y 1.0% H_2S .



Luego del desprendimiento, la superficie de la probeta pierde su contorno, Figura 6.54b, y la superficie generada queda expuesta al ambiente corrosivo; el proceso de deterioro se repite nuevamente.

Figura 6.54 Fotomicrografía a 200X del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, a) 100 horas de exposición y b) 300 horas de exposición, ambas a 550°C y 1.0% H₂S.

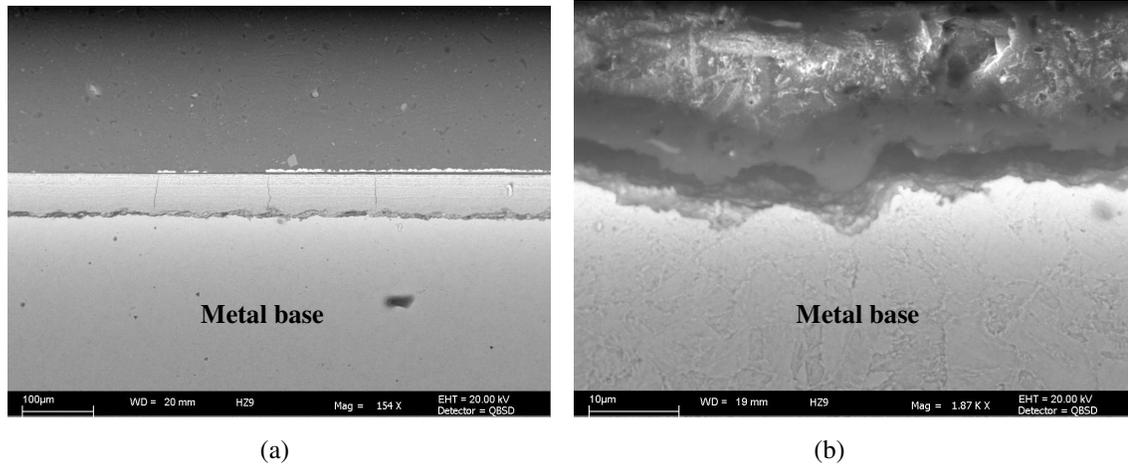


Microscopio Electrónico de Barrido – SEM.

Temperatura 550°C. La morfología de la capa a esta temperatura mostró de manera general la formación muy rápida de una película de óxido en las primeras horas, y que debido a su tamaño, ésta se desprendió en las siguientes horas de exposición, generando otra vez la exposición del metal a la atmósfera, en la nueva zona expuesta.

El comportamiento durante las distintas horas de exposición, indicó la formación de una capa de óxidos de hierro cuya característica se fundamenta en la cinética de crecimiento lineal, la cual es alta. Al mismo tiempo del crecimiento de la capa de óxido, el azufre difunde al interior de la capa, formando sulfuros principalmente de hierro y cromo, Figura 6.55a. La capa final fue entonces una mezcla de óxidos y sulfuros, que se caracterizó por su gran friabilidad. Tal característica originó una pérdida del material, incluso a pocas horas de exposición. La Figura 6.55b, muestra cómo la pérdida del material afectó notoriamente la geometría de la probeta deteriorando su contorno.

Figura 6.55 Sección transversal de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado después de a) 100 horas y b) 300 horas de exposición isotérmica a 550°C y 1.0% de H₂S.



Temperatura 650°C. Los resultados obtenidos para esta temperatura y concentración de H₂S, indican el ataque por sulfidación más severo obtenido en esta investigación. Al igual que lo expuesto para la temperatura de 550°C, el comportamiento aquí fue muy similar, la diferencia se fundamenta en una cinética lineal mucho mayor que en el caso anterior. La formación de óxidos y sulfuros se mantiene, pero en este caso el desprendimiento de la capa se lleva a cabo en un menor tiempo, por lo tanto el proceso se repite con mayor velocidad. La Figura 6.56 muestra el crecimiento de la capa y cómo a causa de su tamaño, el agrietamiento de la capa empieza a ocurrir, Figura 6.56a. La figura 6.56b muestra la probeta luego del desprendimiento de la capa.

Temperatura 750°C. A esta temperatura los datos obtenidos indican que para la concentración de 1.0% de H₂S, el comportamiento de la aleación ante el ataque por sulfidación fue el menos severo. Las imágenes obtenidas para esta temperatura demuestran un tamaño de capa menor comparado con las capas formadas en las dos temperaturas anteriores, en especial a 100 horas de exposición, donde la capa aun permanece adherida al metal base, Figura 6.57.

Figura 6.56 Sección transversal de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado después de a) 100 horas y b) 300 horas de exposición isotérmica a 650°C y 1.0% de H₂S.

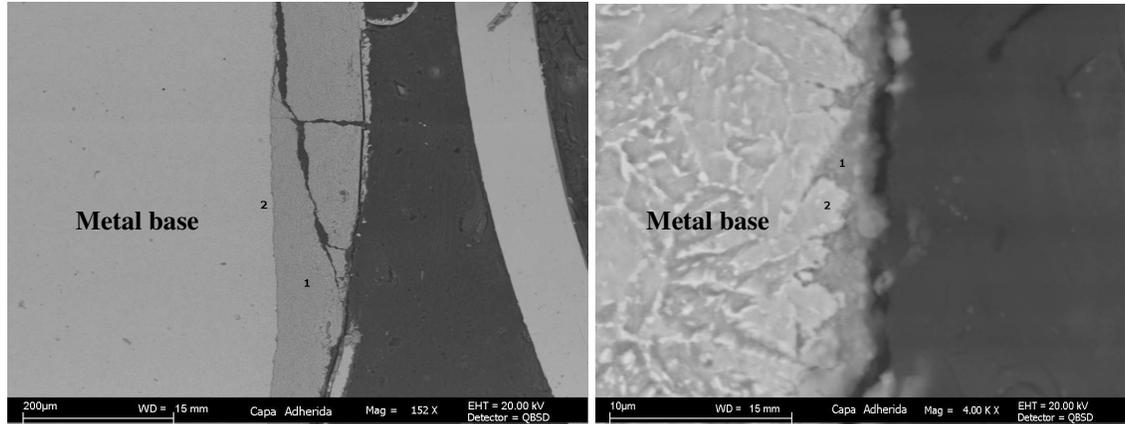
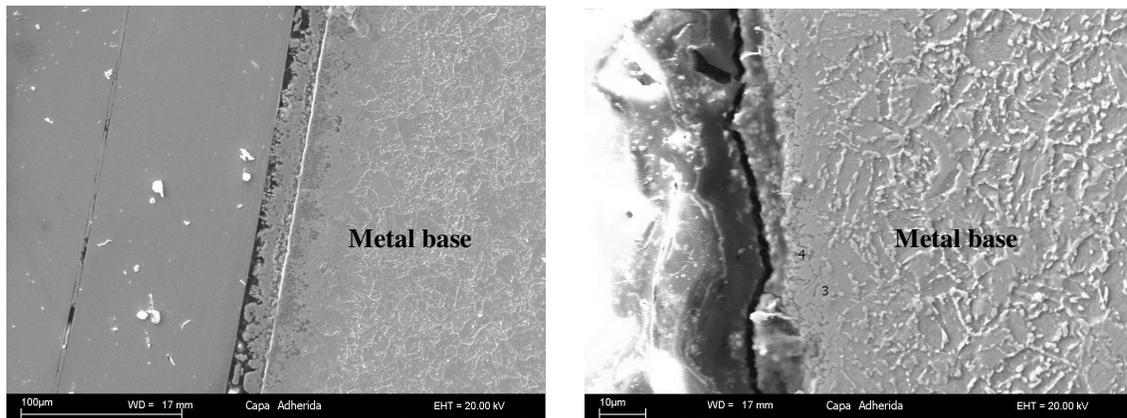


Figura 6.57 Sección transversal de la capa formada sobre el acero 9Cr-1Mo modificado después de a) 100 horas y b) 300 horas de exposición isotérmica a 750°C y 1.0% de H₂S.



7. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

7.1 OXIDACIÓN ISOTÉRMICA

La oxidación isotérmica continua y discontinua se inicia con la formación de núcleos de óxidos de cromo y hierro, debido a la alta reactividad de ambos con el oxígeno adsorbido en la superficie metálica. Después, los núcleos crecen lateralmente hasta formar una capa delgada de óxido que cubre totalmente las probetas expuestas. La oxidación puede darse en dos direcciones: que el oxígeno difunda hacia el metal a través de los defectos en las capas de óxido, oxidación aniónica, o si la capa es muy estable que difundan los metales hacia la superficie, oxidación catiónica. Si las películas de óxido crecen exageradamente, inducen esfuerzos cortantes en las capas de óxido hasta producir defectos tipo poro, grietas y microfisuras exponiendo al metal base con la especie gaseosa oxidante y dar inicio, otra vez, al ciclo de oxidación local.

Los resultados experimentales a 650°C permiten afirmar que el incremento de la ganancia de masa entre las 50 y 100 horas de exposición se debió a la mayor activación de la difusión en estado sólido de los iones hierro y cromo, desde el metal base hacia la capa de óxido formado, generando la capa de óxido intermedia y consecuentemente, aumentando el espesor de la capa de óxido total. Este aumento de espesor produjo esfuerzos cortantes de relajación que promovieron la formación de defectos tipo poro, grietas y la falta de adherencia entre las capas hasta llegar a exponer nuevamente al metal base al ambiente oxidante y continuar el ciclo de oxidación. Además, al retomar los espectros cuantificados del análisis del SEM-EDAX, se evidenció el fenómeno de vaporización de los óxidos de cromo aumentando así la velocidad de ganancia de peso. A 550 y 750°C el aumento de la ganancia de masa en las probetas expuestas al ambiente oxidante es gradual con la oxidación selectiva del cromo a estas temperaturas, los cationes de Fe, Cr y el anión oxígeno difunden de manera más estable.

El comportamiento cinético que presentan las muestras oxidadas a temperaturas entre 550°C - 750°C y a presión atmosférica es de crecimiento parabólico, donde inicialmente se observa una acelerada ganancia de masa que luego se estabiliza. Este tipo de cinética parabólica que se da para la capa de óxido formada a alta temperatura corresponde a la siguiente ecuación ^[55, 56, 98, 121].

$$X^2 = K_p t \quad (7.1)$$

Donde: K_p es la constante de velocidad de oxidación parabólica.

X espesor de la capa o película formada.

El mecanismo de crecimiento parabólico ha sido explicado por Wagner, 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, por tal motivo la constante K_p correlaciona variables independientes e intermedias del proceso de oxidación a alta temperatura del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, tales como:

- Conductividad iónica parcial
- Conductividad eléctrica
- Potencial de la carga del metal
- Temperatura
- Volumen molecular de óxido estequiométrico
- Presión parcial de oxígeno

Se determinó el valor de K_p para cada temperatura de trabajo usando los datos experimentales y la ayuda del software *POLYMATH* versión 4.1 elaborado por Shacham y Cutlip^[122].

En la Tabla 7.1 se reportan los valores de K_p hallados para cada temperatura de trabajo junto con el intervalo de confianza y el error. En la Tabla 7.2 se comparan los valores de K_p obtenidos en la presente investigación con los reportados en la literatura^[123, 124] para diferentes ambientes oxidantes.

Tabla 7.1 Valores de Kp y energía de activación Q, a diferentes temperaturas para la oxidación isotérmica del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado.

Temp. [°C]	Kp [mg ² / cm ⁴ h]	Q [Kcal/mol K]	Kp [mg ² / cm ⁴ h]	Intervalo de confianza 95%	Limite Inferior	Limite Superior
550	0.03366	16.97	0.03366	0.02237	0.01129	0.05602
650	0.12335		0.12335	0.11802	0.00532	0.24138
750	0.26335		0.26335	0.12644	0.13692	0.38979

Tabla 7.2 Comparación de las constantes Kp y de Q, para la oxidación isotérmica del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado, calculadas por varios autores.

Acero	Condiciones Operacionales	Temperatura °C	Kp [mg ² /cm ⁴ h]	Q [Kcal/mol K]	Autor
Fe-9Cr-1Mo modificado con Nb, V y N.	Oxígeno a 2 atm. presión.	700	8.982	26.27	Ashok Kumar ^[123]
		750	23.622		
		800	32.13		
Fe-9Cr-1 Mo modificado con bajo Si	Mezcla especial a 1 atm. presión	500	0.198	18.93	A. S. Khanna ^[124]
		600	0.4068		
		700	2.52		
		800	1.332		
Fe-9Cr-1 Mo modificado con Nb.	Mezcla especial a 1 atm. presión	500	0.0023	35.62	
		600	0.3132		
		700	3.312		
		800	1.548		
Fe-9Cr-1Mo modificado con Nb, V	CO ₂ -CO-O ₂ -N ₂ 1 atm. Presión	550	0.03366	16.97	Tesis
		650	0.12335		
		750	0.26335		

Aunque los valores de K_p difieren notablemente entre los experimentos realizados por los diferentes autores, los valores de energía de activación tienen los mismos ordenes de magnitud, lo que demuestra la influencia similar que tiene la temperatura sobre la cinética de oxidación parabólica del material analizado en diferentes condiciones oxidantes.

7.2 MODELO PARA LA SIMULACIÓN DE LA OXIDACIÓN ISOTÉRMICA

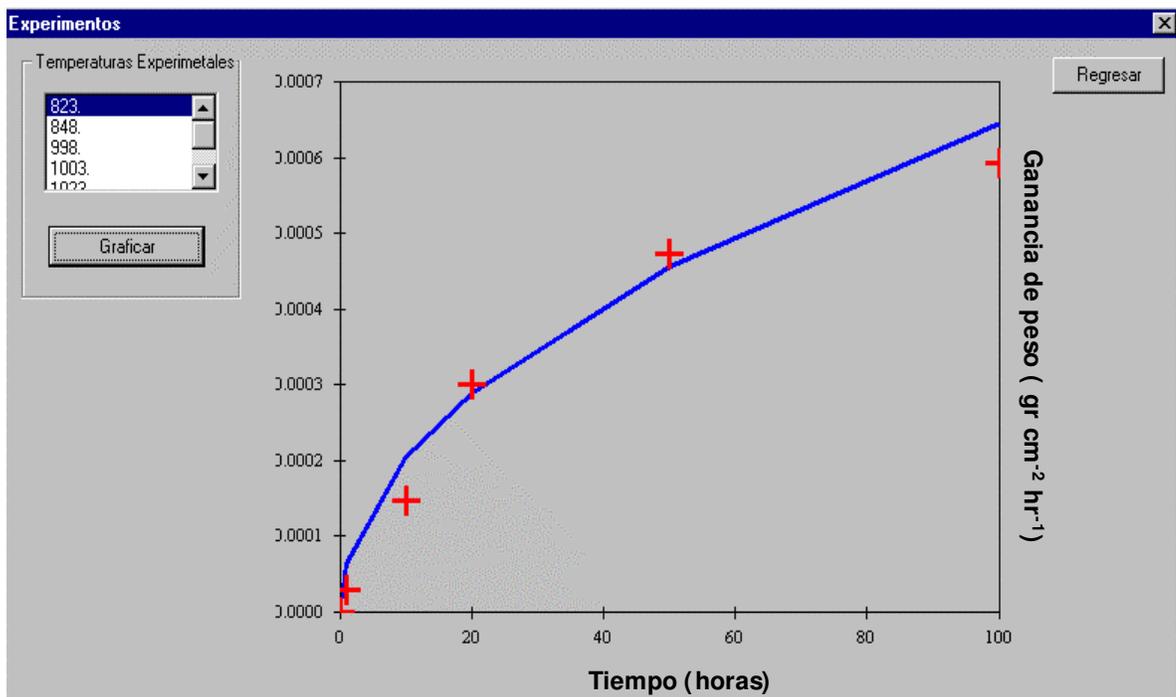
Para determinar la validez del modelo de simulación de la oxidación isotérmica en estado estable y del cálculo de K_p , se obtuvieron las curvas de ganancia de masa con el tiempo y el valor de K_p a las mismas condiciones de los resultados experimentales y se compararon con las curvas de oxidación isotérmica a 550°C, 650°C y 750°C con 100 horas de exposición en un horno horizontal y una atmósfera gaseosa constituida por 10% vol. CO₂, 6% O₂, 2% CO, N₂ Bal., como se ha descrito con anterioridad.

Los resultados y análisis obtenidos al compararlos son los siguientes:

- **A 550°C:** Se observó una buena correspondencia entre las curvas de oxidación experimental y la curva obtenida con el modelo teórico utilizando el programa SYMOX 1.0. En la Figura 7.1 se comparan las dos curvas para 100 horas de oxidación continua y contenido de oxígeno de 6% vol.. Se puede asegurar que el sistema a esta temperatura y tiempo de oxidación ha alcanzado la etapa de oxidación en estado estable en donde el mecanismo de oxidación está controlado por la difusión de cationes y aniones a través de la película de óxidos. Los valores de las constantes $K_{p_{teórica}}$ y $K_{p_{experimental}}$ junto con los valores de ganancia de peso por área de la probeta ($\Delta m/A$) para esta temperatura, se comparan en la Tabla 7.3 a, b, c.
- **A 650°C:** La curva de oxidación experimental y la obtenida por el modelo teórico se muestran en la Figura 7.2 hasta 100 horas de exposición con 6% vol. de oxígeno. Se observa también una buena correspondencia entre ellas a estas condiciones, indicando que el sistema se encuentra en la etapa de oxidación en estado estable; muestra de ello

es la buena predicción que hace el modelo teórico de los resultados experimentales y de los valores muy similares de las constantes cinéticas $K_{p_{teórica}}$ y $K_{p_{experimental}}$ que se obtienen al compararlas.

Figura 7.1 Comparación entre la curva de oxidación experimental y la obtenida por el modelo a 550°C y 100 horas de exposición en el horno horizontal. + Experimental, _____ Modelo.



- **A 750°C:** La curva de oxidación experimental y la obtenida por el modelo teórico se muestran en la Figura 7.3 hasta 100 horas de oxidación y 6% vol. de oxígeno. Se observa una buena correspondencia, por lo cual se considera que a esta temperatura y tiempo de oxidación, el sistema ha llegado al estado estable de oxidación con crecimiento de capa de naturaleza parabólica. Los valores de las constantes $K_{p_{teórica}}$ y $K_{p_{experimental}}$ junto con los valores de ganancia de peso por área de la probeta ($\Delta m/A$) lucen muy similares al compararlas.

Tabla 7.3a Comparación entre los valores de ganancia de masa y las constantes de velocidad parabólica a 550°C

TIEMPO (Horas)	GANANCIA DE PESO EXPERIMENTAL (g cm ⁻²)	GANANCIA DE PESO MODELO (g cm ⁻²)	ERROR RELATIVO (%)
1	2.9888E-5	6.43964E-5	115.45
10	14.601E-5	20.3639E-5	39.46
20	30.000E-5	28.7989E-5	4.00
50	47.338E-5	45.5352E-5	3.80
100	59.410E-5	64.3964E-5	8.39
	K_pexperimental (gr ² cm ⁻⁴ hr ⁻¹)	K_pmodelo (gr ² cm ⁻⁴ hr ⁻¹)	
	3.366E-8	4.1469E-8	18.83

Tabla 7.3b Comparación de los valores de ganancia de masa y las constantes de velocidad parabólica a 650°C

TIEMPO (Horas)	GANANCIA DE PESO EXPERIMENTAL (gr cm ⁻²)	GANANCIA DE PESO MODELO (gr cm ⁻²)	ERROR RELATIVO (por ciento)
1	4.15554E-4	1.9872247E-4	52.17
10	6.91928E-4	6.2841564E-4	9.17
20	9.68999E-4	8.8871392E-4	8.28
50	15.12974E-4	14.05180E-4	7.12
100	19.7171E-4	19.87224E-4	0.78
	K_pexperimental (gr ² cm ⁻⁴ hr ⁻¹)	K_pmodelo (gr ² cm ⁻⁴ hr ⁻¹)	
	4.6330E-8	2.12938E-8	54.03

Tabla 7.3c Comparación de los valores de ganancia de peso y las constantes de velocidad parabólica a 750°C

TIEMPO (Horas)	GANANCIA DE PESO EXPERIMENTAL (gr cm ⁻²)	GANANCIA DE PESO MODELO (gr cm ⁻²)	ERROR RELATIVO (por ciento)
1	0.06479E-3	0.61995E-3	89.55
10	1.66506E-3	1.960465E-3	15.07
20	3.09330E-3	2.772519E-3	10.37
50	4.06112E-3	4.383739E-3	7.36
100	6.19954E-3	6.199542E-3	5.48E-6
	Kp_{experimental} (gr ² cm ⁻⁴ hr ⁻¹)	Kp_{modelo} (gr ² cm ⁻⁴ hr ⁻¹)	
	2.6335E-7	1.84254E-7	30.03

Figura 7.2 Comparación entre la curva de oxidación experimental vs. la obtenida por el modelo a 650°C y 100 horas de exposición en el horno horizontal. + Experimental, _____ Modelo.

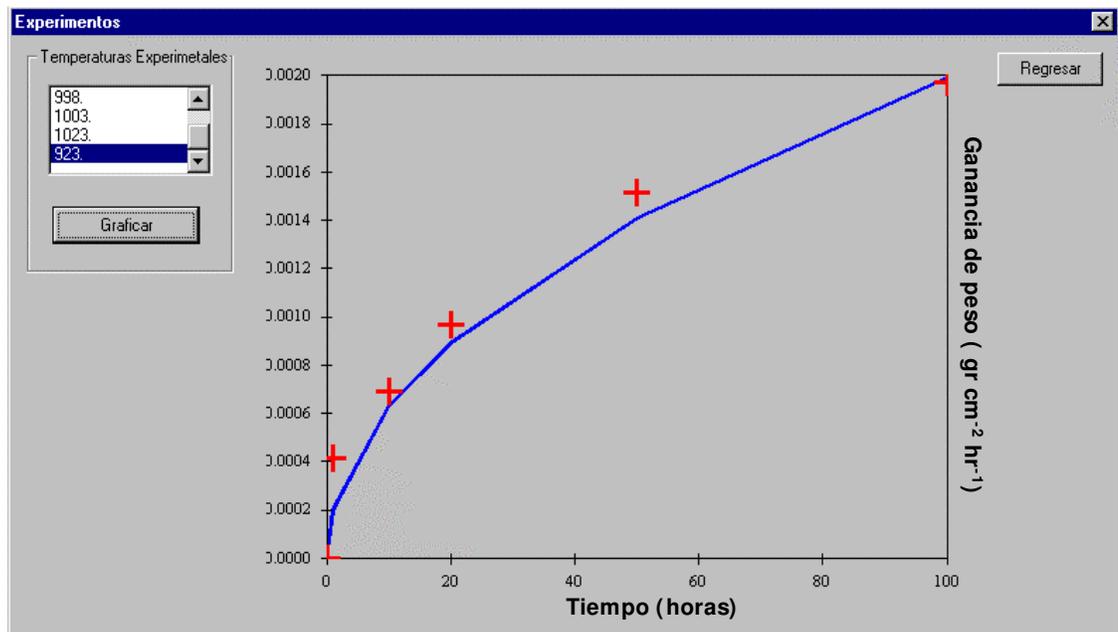
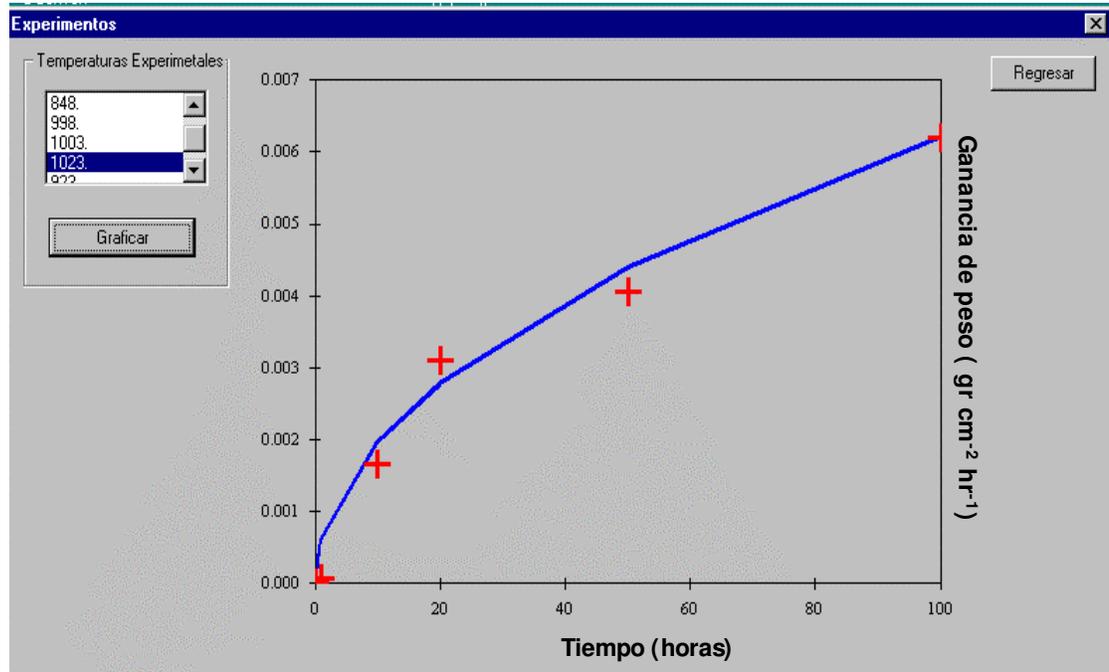


Figura 7.3 Comparación entre la curva de oxidación experimental vs. la obtenida por el modelo a 750°C y 100 horas de oxidación en el horno horizontal. + Experimental, _____ Modelo.



7.2.1 Análisis estadístico comparativo de los resultados experimentales y los valores calculados por el modelo matemático de oxidación multicapas. Realizando una observación directa de las curvas de oxidación experimentales comparadas con las curvas de oxidación obtenidas a partir del modelo matemático, que se muestran en las Figuras 7.1, 7.2 y 7.3, se puede decir que el modelo matemático formulado durante el desarrollo de esta investigación describe muy bien los resultados obtenidos experimentalmente, ya que la dispersión relativa de los datos experimentales con la curva de ganancia de peso obtenida por el modelo es pequeña, sin embargo este análisis es simplemente cualitativo.

Para realizar una descripción precisa de la medida de la dispersión de los datos experimentales con respecto a las curvas obtenidas mediante el modelo de cálculo, se recurrió al análisis estadístico cuantitativo, en donde para el caso específico de comparación de las curvas de oxidación experimentales y del modelo se utilizaron las

medidas de correlación: El error relativo y el índice de correlación.

7.2.1.1 Descripción de la medida de la dispersión de los datos experimentales y del modelo matemático teniendo en cuenta el error relativo

El error relativo: Se define como la diferencia entre el valor exacto y el valor calculado dividido entre un número positivo adecuado como se describe en la ecuación (7.2).

$$\% \text{ Error relativo} = \left| \frac{\text{Valor experimental} - \text{Valor modelo}}{\text{Valor experimental}} \right| \times 100 \quad (7.2)$$

Generalmente el error relativo se expresa en una base porcentual, en ese caso el valor del error relativo varía entre 0% y 100%, en donde entre más pequeño sea el valor del error, menor es la dispersión de los datos experimentales con respecto a los datos calculados ^[122].

Se observó que para las tres temperaturas analizadas se cumple que los valores más altos del error relativo se presentan a las primeras horas de oxidación y a medida que el tiempo avanza, la diferencia entre el valor calculado por el modelo y el valor experimental para la variable de ganancia de peso es menor. El modelo matemático desarrollado se puede aplicar con mayor precisión para tiempos de exposición largos, en donde el sistema alcanza verdaderamente la etapa de oxidación en estado estable con un mecanismo de crecimiento de la película de óxidos controlado por la difusión de los cationes y los aniones en la red. Se considera que para las primeras 10 horas de oxidación el sistema no ha llegado al estado estable, debido a esto, el valor del error relativo es máximo para tiempos inferiores o iguales a éste.

7.2.1.2 Descripción de la medida de la dispersión de los datos experimentales y del modelo matemático teniendo en cuenta el coeficiente de correlación

Coficiente de correlación: Mide el grado de interconexión entre variables e intenta

determinar con qué precisión describe o explica la relación entre variables en una ecuación lineal o de cualquier otro tipo; en otras palabras, mide la bondad del ajuste entre la ecuación adoptada y los datos experimentales^[122].

Se define como el cociente entre la variación explicada y la variación total. Si la variación explicada es cero (es decir, toda la variación es variación inexplicada), ese cociente es cero; si la variación inexplicada es cero (es decir, toda la variación es explicada), el cociente es uno. En los demás casos el coeficiente de correlación está entre 0 y 1. La ecuación (7.3) describe el coeficiente de correlación, r así:

$$r = \sqrt{\frac{\text{Variación explicada}}{\text{Variación total}}} = \sqrt{\frac{\sum (Y_{est} - \bar{Y})^2}{\sum (Y - \bar{Y})^2}} \quad (7.3)$$

Donde:

Y_{est} : es el valor de la variable obtenido mediante la ecuación del modelo matemático.

\bar{Y} : es el valor de la variable promedio para cada punto.

Y : es el valor de la variable para cada punto.

Los coeficientes de correlación calculados en los tres casos tienen un índice de correlación entre 0.73 y 0.85, lo que indica que el modelo para el cálculo de la constante de velocidad de crecimiento de la película de óxidos, K_p obtenido en esta investigación es confiable a las condiciones de oxidación analizadas, pero teniendo en cuenta que en las primeras 10 horas todavía no se ha alcanzado totalmente la condición llamada de estado estable.

Es importante recalcar entonces que el programa SYMOX 1.0 predice la cinética de oxidación sólo en la etapa de oxidación en estado estable, es decir cuando el mecanismo que domina el crecimiento de la película es la difusión de los cationes metálicos y del oxígeno a través de las capas de óxidos, caracterizada por un crecimiento de la película de naturaleza parabólica. Si los datos experimentales introducidos por el usuario no se

encuentran en la zona de oxidación en estado estable, el programa SYMOX 1.0 no predice con precisión la curva de oxidación.

7.3 BARRERAS TÉRMICAS DE DIFUSIÓN

El fenómeno de oxidación de las probetas sin barrera térmica oxidadas en un rango de temperatura entre 550 y 750°C se debe a que las especies gaseosas del ambiente oxidante inicialmente se adsorben sobre el metal y reaccionan con los elementos reactivos para dar inicio a la oxidación con la formación de núcleos y posterior crecimiento de forma lateral hasta llegar a la formación de una capa protectora. Con el tiempo esta capa sigue creciendo hasta llegar a presentar vacancias, poros, grietas y desprendimiento de la misma, lo cual facilita la interacción de la especie gaseosa con el metal para continuar con el fenómeno de oxidación. En las probetas con barrera térmica, las especies gaseosas reaccionan con los elementos reactivos de la barrera formando una capa de óxido estable de aluminio y cromo que no permite el contacto del medio agresivo con el metal base. Esto se corroboró con los espectros tomados sobre la superficie de las probetas con barrera térmica.

Fue posible cambiar la composición química de la superficie del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado mediante la técnica de cementación empacada produciendo concentraciones hasta de 18%Cr y 7.8% de Al en la superficie del acero 9Cr-1Mo modificado, obteniéndose barreras térmicas de difusión con espesores variables comprendidos entre 250 y 400 μm con una estructura de granos columnares libre de defectos o imperfecciones a escala macro y microestructural que impiden la interacción del medio agresivo con los elementos reactivos de la aleación.

La mezcla óptima utilizada para obtener la mejor barrera térmica de difusión fue de 1.25% de polvos de aluminio con el 90%w de pureza, 21.50%w de polvos de cromo del 99% de pureza, como los elementos a depositar; 1.25%w de NaCl y 1.0%w de AlCl_3 como sales activadoras del proceso y 75% de Al_2O_3 como material inerte de relleno. Los dos pasos térmicos, un primer sostenimiento a 900 °C y un segundo sostenimiento a 1000 °C,

permitieron la deposición de cromo y aluminio en el acero 9Cr–1Mo modificado, debido a que las presiones parciales de AlCl , AlCl_2 y AlCl_3 al inicio del proceso de difusión son altas, facilitando la difusión del aluminio dentro del acero y posteriormente, con el aumento de temperatura hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$ la deposición de cromo, vía cloruros de cromo, los cuales alcanzan una mayor presión parcial a mayor temperatura.

La Figura 7.4 presenta de manera gráfica los resultados obtenidos de ganancia de masa vs. temperatura de exposición en los ensayos de oxidación isotérmica con y sin barrera térmica. De la figura se deduce que la barrera térmica obtenida por difusión disminuye la velocidad de oxidación entre un 80 y un 90%, lo cual se debió a que las especies gaseosas del ambiente oxidante reaccionaron con los elementos reactivos de la barrera térmica, Al y Cr, formando un óxido de aluminio, Al_2O_3 , y un óxido de cromo, Cr_2O_3 , lo cual se corroboró con los espectros obtenidos en la superficie de la barrera, ambos 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.

La barrera térmica presentó 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. En ninguno de los casos, ni para la temperatura mayor de 750°C y tiempo de exposición de 300 horas, se observó que la oxidación llegara hasta el metal base.

Los valores de K_p y la energía de activación para las dos condiciones de estudio, con y sin barrera térmica, fueron calculados para cada temperatura de trabajo. Los valores sin barrera térmica difieren levemente de los hallados en la oxidación isotérmica, debido a los mayores tiempos de exposición y a que el estado estable es más relevante, se sugiere que el mecanismo controlante es netamente de difusión. La Tabla 7.4 muestra los valores de K_p para cada temperatura y Q calculado.

Figura 7.4. 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).

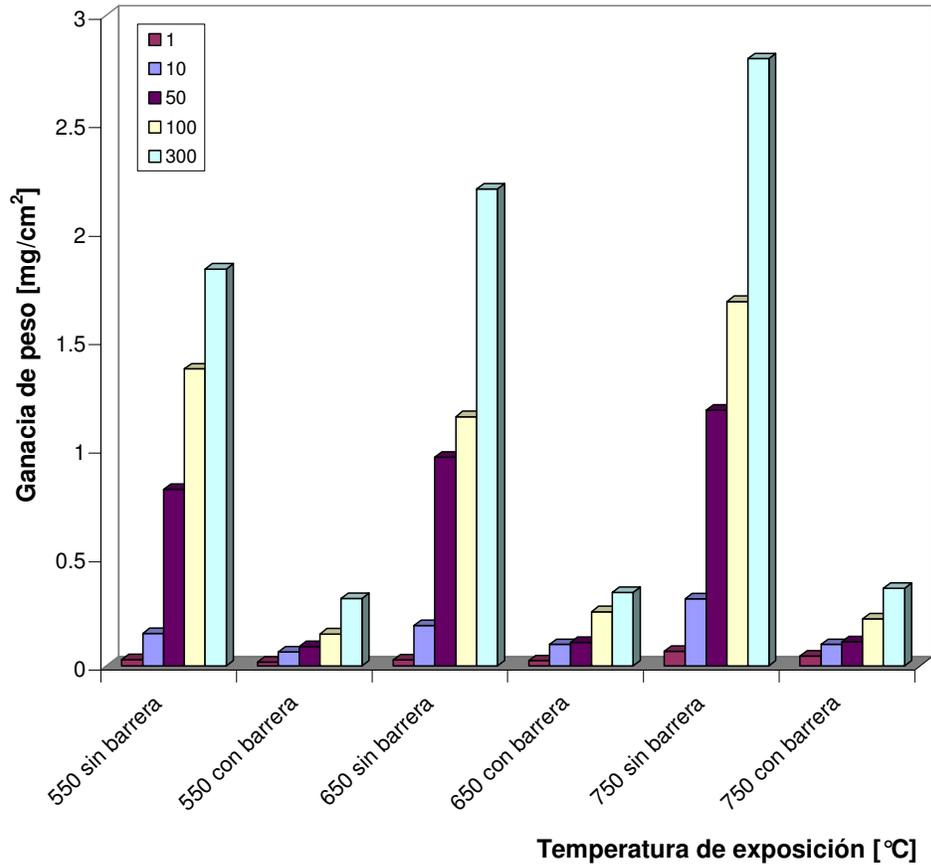


Tabla 7.4. Valores de las constantes de crecimiento parabólico y de la energía de activación para la oxidación isotérmica del acero 9Cr-1Mo modificado con y sin barrera térmica a las tres temperaturas de exposición.

Temperatura [°C]	Kp sin barrera [mg ² /cm ⁴ h]	Q sin barrera [Kcal/mol K]	Kp con barrera [mg ² /cm ⁴ h]	Q con barrera [Kcal/mol K]
550	0.01255	6.05	0.000280	4.31
650	0.01571		0.000385	
750	0.02686		0.000474	

A mayores temperaturas de exposición aumenta el valor de la constante de crecimiento K_p , tanto en las probetas con y sin barrera térmica, lo que indica que en el rango de temperatura entre 550 y 750 °C la velocidad de oxidación del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo con y sin barrera térmica es directamente proporcional a la temperatura. La cinética de oxidación es menor en varios ordenes de magnitud comparando el mismo acero con y sin barrera térmica, debido a la formación de óxidos estables de Cr_2O_3 y Al_2O_3 en la superficie de la capa cementada.

7.4 CARBURACIÓN A 700 Y 750°C

Es importante mencionar que para este tipo de acero ferrítico modificado P91, no se tienen referencias de trabajos publicados respecto al fenómeno de carburación. El punto de comparación fue el fenómeno de carburación presentado en las aleaciones ferríticas 9Cr-1Mo normales en la industria de refinación y petroquímica.

Los ensayos realizados en la cámara de combustión instrumentada, sobre probetas previamente mecanizadas, para evaluar el efecto real de la carburación sobre las propiedades mecánicas del material, durante 300 horas de exposición continua y a 700°C, no evidenciaron capas carburadas sobre la superficie de las probetas, ni al interior de las mismas. Las probetas evaluadas por microscopía óptica y electrónica (SEM) mostraron capas externas protectoras y continuas de óxidos de hierro y cromo que impedían cualquier posibilidad de carburación sobre el acero expuesto bajo estas condiciones.

Es posible carburar aleaciones Fe-9Cr-1Mo modificadas a temperaturas entre 550 y 750°C, utilizando atmósferas carburantes sin potencial de oxígeno y una actividad de carbono superior a 0.8, tal como de muestra en la Figura 6.25. Los tiempos de exposición para carburación en laboratorio deberán ampliarse considerablemente, debido a la baja velocidad de crecimiento de capas carburadas, especialmente con actividades de carbono inferiores a la unidad. Se evidenció para la carburación en horno cilíndrico horizontal, donde se obtuvo una profundidad de capa carburada de 50 μm para un tiempo total de exposición de 1259

horas a 700°C, donde el coeficiente de difusión del carbono en la aleación es del orden de 1×10^{-12} [cm²/s] para una actividad de carbono ligeramente superior a 0.8.

7.5 MODELO PARA SIMULACIÓN DE LA CARBURACIÓN

Se ha realizado una revisión bibliográfica actualizada y un análisis detallado de los modelos matemáticos propuestos, lo que ha permitido estimar el fenómeno de carburación en los aceros ferríticos y austeníticos sin considerar la etapa de transformación de carburos con el tiempo. El modelo planteado tiene en cuenta las etapas de difusión de carbono, la formación y precipitación simultánea de carburos. Este acercamiento permite avanzar en el estudio de los diferentes mecanismos.

Respecto a los resultados encontrados para las aleaciones ferríticas, el programa está en capacidad de predecir la carburación para este tipo de aleaciones expuestas a ambientes carburantes por tiempos de exposición hasta de 100 000 horas o más.

7.5.1 Análisis de resultados del modelo y de la simulación Como resultado del modelo se presenta el programa que simula el proceso de carburación para aleaciones ferríticas y austeníticas y los perfiles reportados por el mismo.

Programa Carbufer 1.0^[103]: El programa tiene tres pantallas así: una pantalla de presentación, otra de recepción de datos y una pantalla final de resultados.

Resultados reportados por el programa. Aleación Austenítica. El programa se usó para predecir la carburación en una aleación 800H que tiene la siguiente composición:

Elemento	C	Cr	Ni	Ti	Al	Si	Mn
% en peso	0.076	21.1	32.7	0.38	0.42	0.39	0.95

Otros datos de entrada son:

Temperatura	:	1173 (K)
Espesor	:	1.5 (cm)
Divisiones	:	50
Coefficiente de Difusividad	:	$3.3 \cdot 10^{-8}$ (cm ² /s)
Coefficiente de actividad de C	:	2.39
Coefficiente de actividad de Cr	:	2.9
Coefficiente de actividad de Fe	:	1.0
Se escogió como el carburo más probable	:	Cr ₁₆ Fe ₇ C ₆
Se escogió como configuración geométrica	:	Rectangular

Se supone como condición límite que la concentración máxima de C en solución sólida que esta aleación austenítica acepta a las condiciones de trabajo es de 0.125% en peso. Así la fracción molar de C en el ambiente soluble es 0.0057664. Los resultados reportados por el programa son los mostrados en la Figura 7.5.

Una comparación de los perfiles de concentración de C en solución y C total reportados por el programa y los resultados que predice Bongartz y coautores^[111], para tiempos de 2000h y 100 000h de exposición a 900°C se muestran en las figuras 7.6 y 7.7:

De acuerdo con las figuras 7.6 (a) y (b) que hacen referencia a la comparación de los perfiles de carbono en solución sólida se observa que la predicción usando el programa es buena y que la diferencia principal radica en el valor de concentración inicial de C en solución, pues del 0.08 % en peso de concentración de Carbono total sólo el 0.0103% en peso está realmente en solución sólida según los cálculos realizados por el programa mientras que según los cálculos de Bongartz es del 0.02% en peso. El modelo usado para predecir la concentración de carbono en solución sólida da resultados que se ajustan muy bien a los reportados por Bongartz.

También, se observó que los perfiles de carbono total, Figura 7.7 a) y b) difieren desde tiempos muy cortos en la condición límite de superficie externa, un 20% que se conserva

para largas exposiciones en todo el espesor. De acuerdo con los resultados se puede afirmar que existe una diferencia en las ecuaciones de equilibrio utilizadas. El carbono total es la suma del carbono en solución más el carbono precipitado. En la precipitación de carburos y en la transformación de los mismos con el tiempo se requiere un ajuste del modelo propuesto. La precipitación de carburos y la transformación de los mismos con el tiempo y la temperatura no fueron incluidos en el modelo matemático.

Figura 7.5 Resultados reportados por el programa para una pared de tubo de espesor de 15 mm de una aleación 800H expuesta a un ambiente carburante de concentración superficial constante de 1.2 %C, en peso, por un tiempo de 10 000 horas.

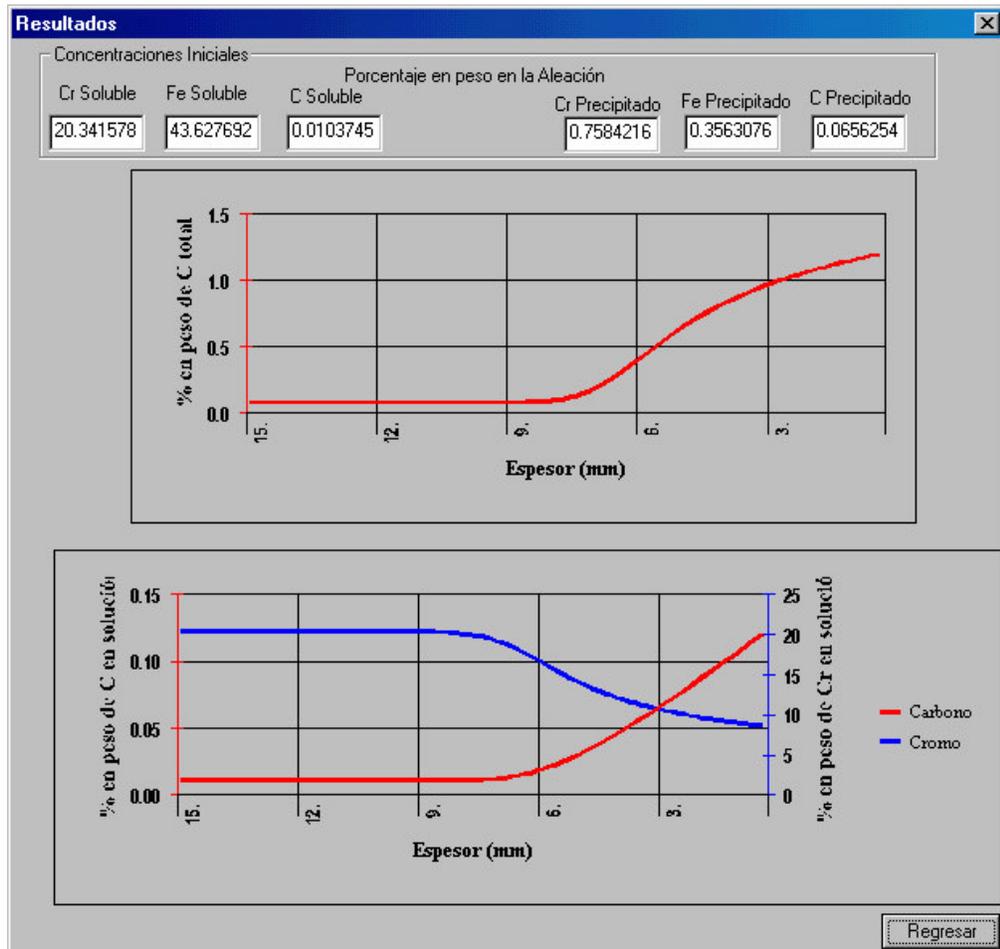
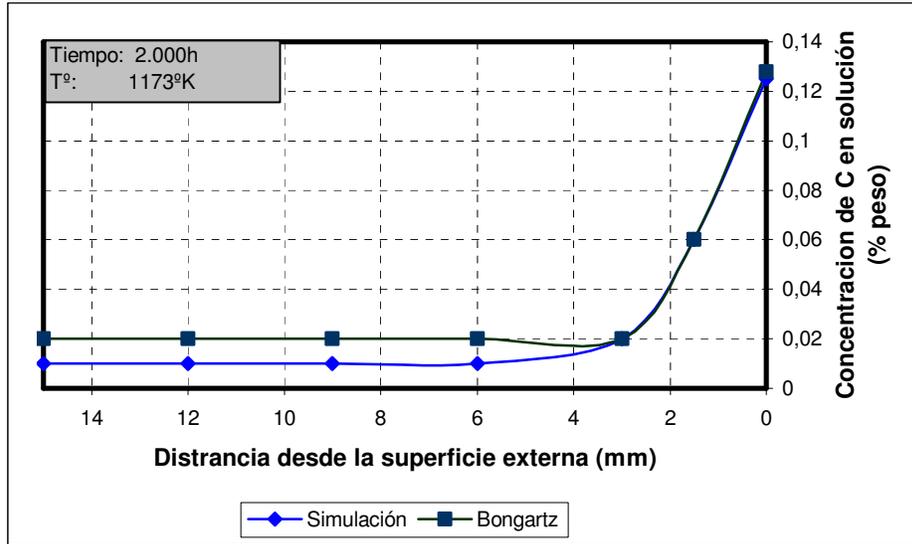
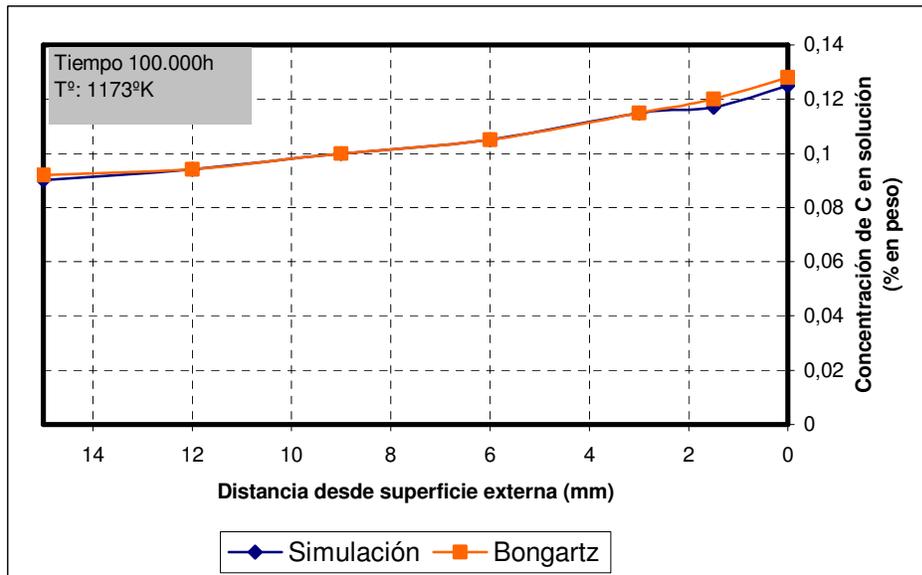


Figura 7.6 Comparación del perfil de C en solución sólida reportado por el programa y el que predice Bongartz y coautores^[111], para una aleación 800H con 15 mm de espesor, expuesta a un ambiente carburante por un tiempo de (a) 2 000h, (b) 100 000h.

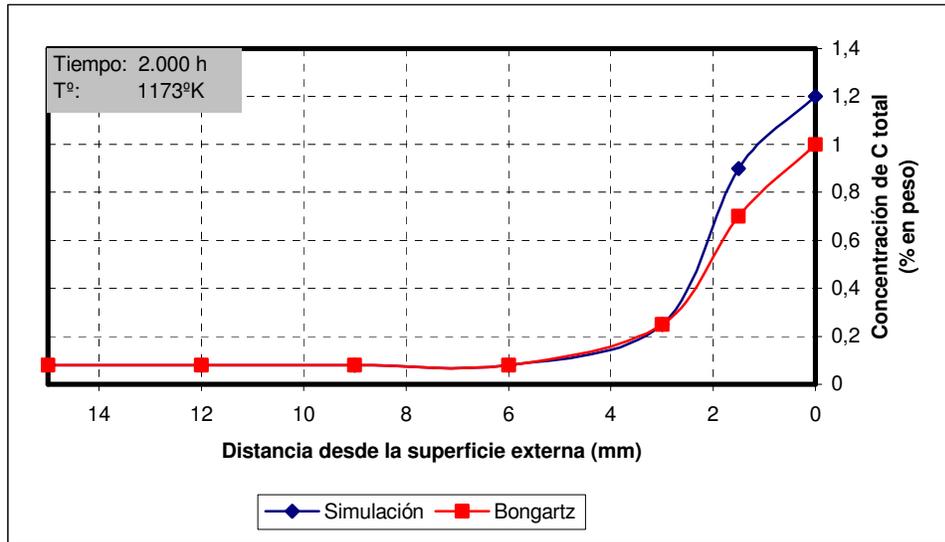


(a)

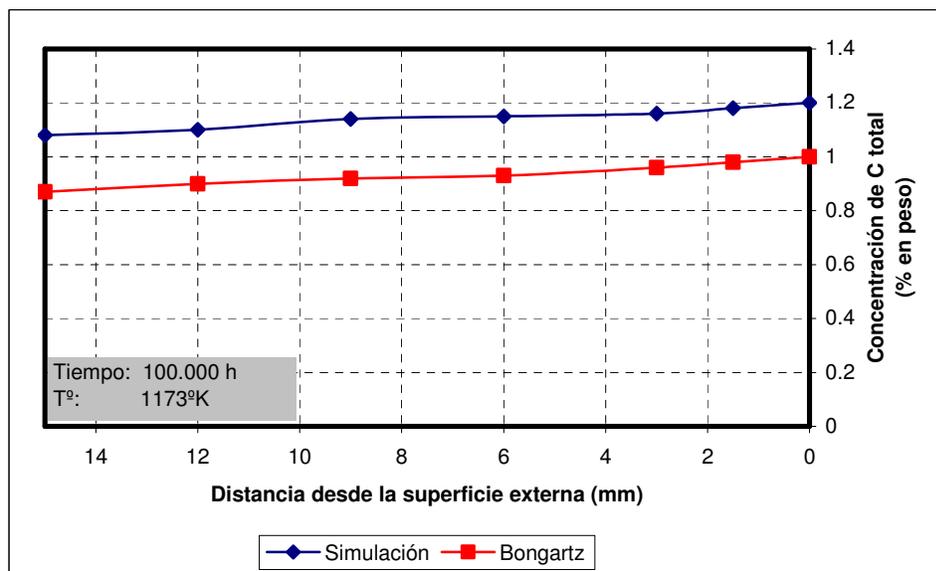


(b)

Figura 7.7 Comparación del perfil de C total reportado por el programa y el que predice Bongartz y coautores^[111], para una aleación 800H con 15 mm de espesor, expuesta en un ambiente carburante por tiempos de (a) 2 000h y (b) 100 000h.



(a)



(b)

Resultados reportados por el programa para una aleación ferrítica. Los resultados reportados por el programa para un tiempo de exposición de 104 371h se muestra en la Figura 7.8 y el perfil de carbono total comparado con los datos reportados por Serna y coautores^[65, 125] se muestra en la Figura 7.9, para una aleación Fe-9Cr-1Mo que tiene la siguiente composición:

Elemento	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Nb
% en peso	0.130	0.472	0.017	0.009	0.72	0.04	0.19	8.43	0.95	0.031	0.008

Otros datos de entrada son:

Temperatura	:	923 (K)
Divisiones	:	50
Espesor	:	5.0(mm)
Coefficiente de Difusividad	:	$4.4 \cdot 10^{-11}$ (cm ² /s)
Coefficiente de actividad de C	:	2.86
Coefficiente de actividad de Cr	:	3.73
Coefficiente de actividad de Fe	:	1.0
Se escoge como el carburo más probable	:	Cr ₂₃ C ₆
Se escoge como configuración geométrica	:	Planar

Respecto a los datos de entrada se plantea la discusión sobre el valor del coeficiente de difusividad a la temperatura de 650°C al que se le asignó un valor de 4.4×10^{-11} cm²/s. Con este valor, el modelo propuesto se ajusta más con los datos experimentales encontrados por Serna et al. El valor del coeficiente de difusividad reportado por Jeffcoat y coautores^[64], de 1.09×10^{-9} cm²/s, para el Fe-9Cr-1Mo a la temperatura de 600°C se considera un poco alto para el ajuste del modelo y la simulación en estudio.

Se supuso como condición límite que la concentración máxima de C en solución sólida que esta aleación ferrítica acepta a las condiciones de trabajo es de 0.06% en peso. Así la fracción molar de C en el ambiente soluble es de 0.029. De acuerdo con la Figura 7.9 se

puede afirmar que el perfil de carbono total reportado por el programa tiene un buen ajuste con los datos experimentales reportados por Serna y coautores^[65, 125].

Figura 7.8 Resultados reportados por el programa para un tubo de espesor 8 mm, aleación Fe-9Cr-1Mo, expuesto en un ambiente carburante de concentración superficial en diámetro interno de 0.87%C por un tiempo de 104 371h..

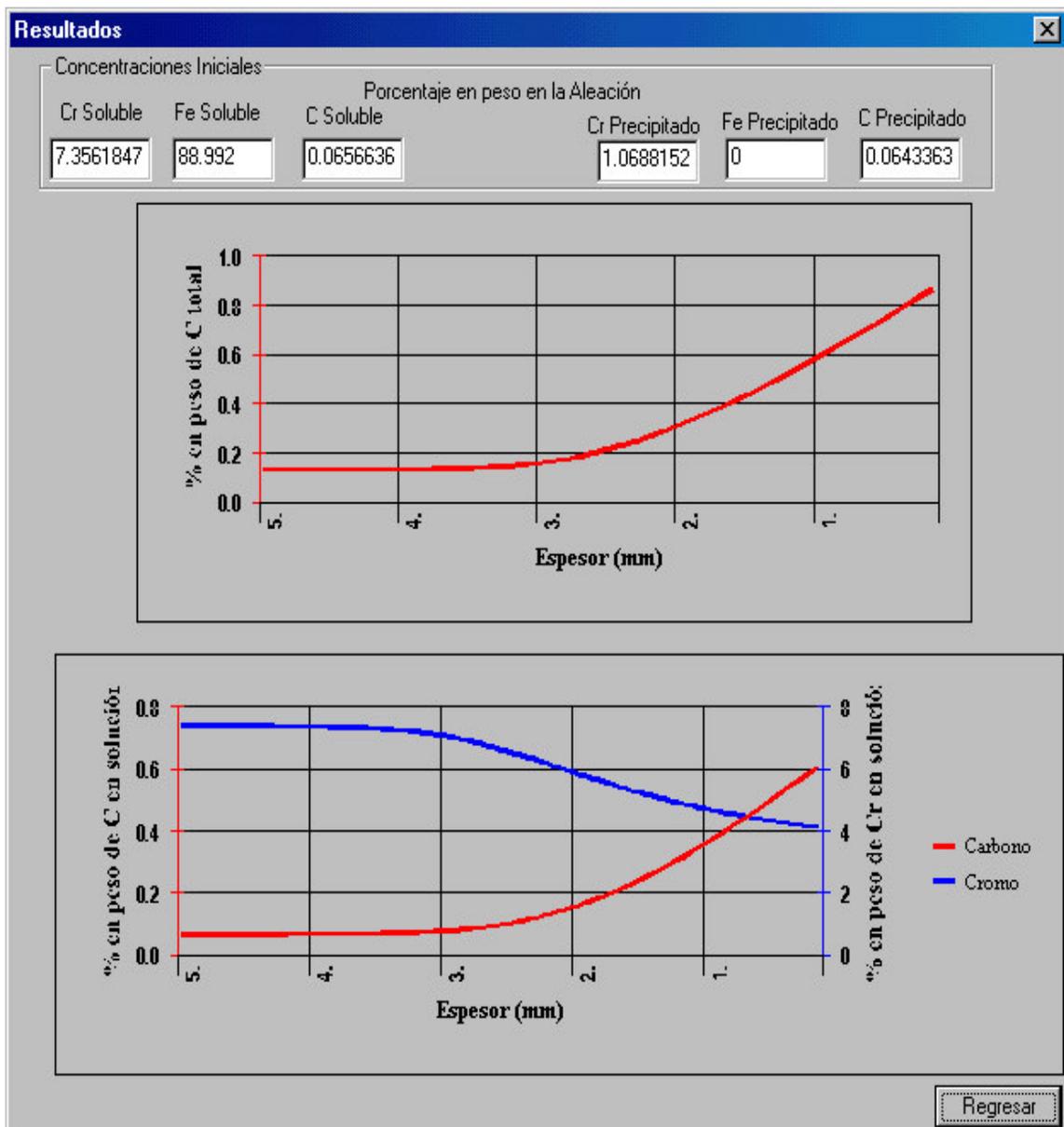
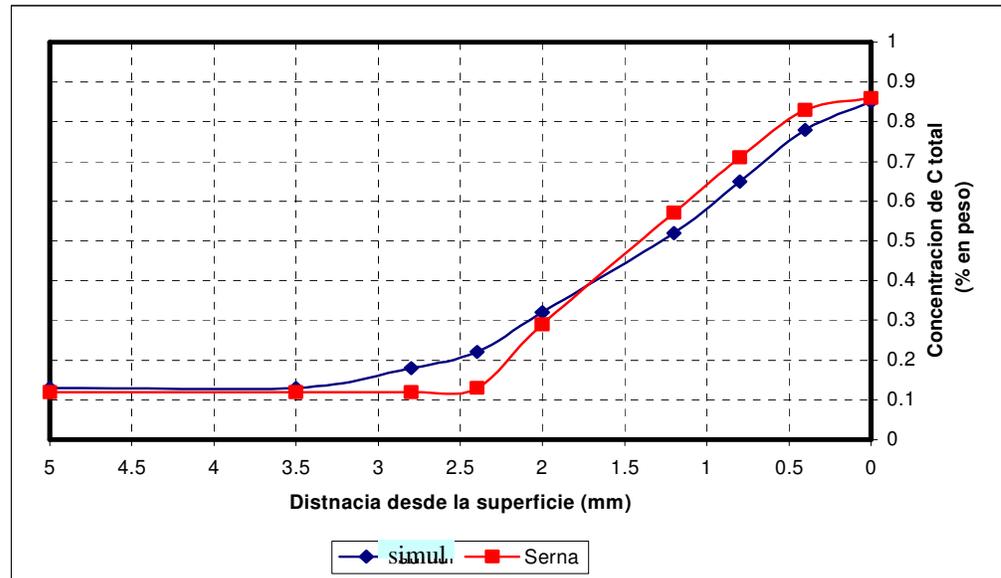


Figura 7.9 Comparación del perfil de C total reportado por el programa y el reportado por Serna y coautores para un tubo de espesor 8 mm, Fe-9Cr-1Mo, expuesto en ambiente carburante por un tiempo de 104 371h.



7.6 OXIDACIÓN - CARBURACIÓN

De acuerdo con el análisis termodinámico realizado con la ayuda de los diagramas isotérmicos de estabilidad de fases, para la presión parcial de $O_2 < 1 \times 10^{-23}$ atm., únicamente se esperaba que se formara la capa compuesta por Cr_2O_3 y Fe_3O_4 que estarían en equilibrio con la atmósfera carburante y la posibilidad de formación del Fe_3C y el $Cr_{23}C_6$ en la película de óxido ó en la interfaz con el metal. Los resultados obtenidos muestran la incorporación adicional de manganeso y silicio. La concentración de cromo en la capa de óxido formada se incrementa proporcionalmente con la temperatura de exposición.

Al realizar una comparación de los resultados obtenidos en la oxidación-carburación, con los de la oxidación isotérmica y el modelo para la simulación de la oxidación, se pudo verificar que la exposición produjo una oxidación selectiva para las temperaturas de 750 °C y 550 °C. La capa formada a la temperatura de 650°C corresponde a la de un óxido protector con altos contenidos de hierro lo que hace que la extensión de la capa se vea

alterada, produciendo el resquebrajamiento de la capa de óxido y la generación de un nuevo ciclo de oxidación.

La similitud que se halló entre los comportamientos de crecimiento teórico y experimental en la oxidación y en la oxidación-carburación induce a corroborar la teoría de que los fenómenos de corrosión a alta temperatura son excluyentes y están determinados por la presión parcial de O_2 en el sistema. Como el proceso es controlado netamente por la difusión cuando alcanza el estado estable, la constante de crecimiento parabólico obtenida experimentalmente corresponde al crecimiento simultáneo de la capa rica en carburos y la capa de óxido.

7.6.1 Mecanismo de evolución del fenómeno de oxidación-carburación simultáneo. De acuerdo con lo observado en las probetas a las tres temperaturas de exposición, en el ambiente oxidante-carburante, el mecanismo del fenómeno puede ser resumido en cuatro estados dispuestos de la siguiente forma.

Estado I Formación inicial de una capa externa.

En este crecimiento de la capa se pueden considerar cuatro etapas:

- Difusión del gas corrosivo a la superficie metálica.
- Adsorción en la superficie del acero, en la que se experimenta una disociación de moléculas en átomos e iones (carbono y oxígeno) que alcanzan el equilibrio con la superficie metálica.
- Nucleación y crecimiento de una capa de óxido rica en cromo.
- Incorporación de metal procedente del interior de la matriz metálica a la capa, que se puede convertir en carburo u óxido.

En la cinética global de corrosión que se observó en este trabajo, para la formación de la capa de óxido los pasos 1, 2 y 3 son rápidos para los que el equilibrio está establecido por la

interfaz gas/metal. El cuarto paso es más lento y el equilibrio se presenta en la interfaz óxido/metal.

Estado II Oxidación en un ambiente que contiene carbono.

Para este segundo estado, la oxidación en la superficie metálica sigue avanzando a una velocidad menor debido a la reducción de la presión parcial de oxígeno cuando se alcanza el equilibrio entre el oxígeno y el carbono con la capa de óxido formada. Simultáneamente se presenta una movilidad de los elementos en la superficie metálica con disminución del cromo y otros que migran al exterior para incorporarse a la capa protectora. Esta pérdida de elementos en la superficie es más evidente a las temperaturas de 750 C y 650 °C; para 550 °C, se vió una muy leve disolución de elementos y probablemente, el tiempo de exposición no fue suficiente para ser plenamente observable.

Las características de la zona pobre en elementos o empobrecida son las siguientes:

- Los porcentajes de carbono en la zona empobrecida son muy bajos, comparados con la composición de carbono que se presenta en la matriz metálica, 0.12%C, y en la capa de óxido externa.
- El crecimiento de la zona depleta es altamente dependiente del suministro de cromo al exterior a la capa de óxido y es directamente proporcional al tiempo de exposición.
- Al detallar la interfaz óxido - matriz metálica se observa un leve engrosamiento de los carburos en el metal base gracias al carbono que ha difundido desde la zona empobrecida; este efecto es mayor para los tiempos más largos de exposición.

Estado III Redistribución interna del metal y del carbono.

En ésta etapa, aunque continua la oxidación en un estado estable de crecimiento de las capas, por la disminución de la presión parcial de oxígeno y por la acción del carbono en

solución sólida, también se presenta difusión de elementos que están en la matriz metálica tales como Si, Mn, Al, V, y Fe, que van a incorporarse a la capa protectora, mientras que el carbono difunde al interior de la matriz metálica, generando algún grado de carburación.

La solubilidad y difusividad del carbono en las aleaciones Fe - Cr es relativamente alta y dependiente de la temperatura, así que la difusión de carbono al interior es más rápida; mientras que los elementos metálicos formadores de carburos difunden al exterior más lentamente, esto es:

$$C_C D_C \gg C_m D_m \quad (7.4)$$

En donde C: es la solubilidad, D: es la difusividad, c: representa al carbono y m: al cromo y al hierro, principalmente.

Cuando el contenido de carbono en la aleación alcanza el límite de solubilidad, el carbono en exceso podría precipitarse en forma de carburos, recombinándose con los elementos metálicos.

ESTADO IV. Descomposición parcial de las capas de óxido.

En este estado se presenta una descomposición gradual de la capa que está expuesta al ambiente gaseoso, debido a la reacción que se presenta entre el carbono y los componentes metálicos, cuando se alcanza una actividad de carbono adecuada para transformar el óxido en un carburo.



De acuerdo con este estado se ha encontrado que aunque la presión parcial de oxígeno es alta para mantener la estabilidad termodinámica de la capa de óxido; la actividad de carbono generada en la superficie de las probetas (mayor que la unidad) es lo suficientemente alta para desestabilizarla y convertirla en un compuesto estable de carburo rico en cromo, de naturaleza compacta y friable.

Para largos tiempos de exposición se pueden presentar dos casos.

- Que la capa de carburos se oponga al crecimiento y consuma completamente la capa de óxido, dando paso a la carburación directa al interior de la matriz metálica, manifestándose el efecto sinérgico de oxidación-carburación mientras esta fase rica en carbono no se desprenda de la superficie de las probetas, ó
- Que por la naturaleza friable de esta capa, se desprenda junto con el coque que se deposita en su superficie y permita que la capa de óxido se pueda regenerar actuando como una barrera contra el ingreso del carbono al interior de la matriz metálica.

En este caso, si las fases ricas en cromo se mantienen estables y permiten el crecimiento de la capa de óxido, servirán también como una barrera contra el ingreso de carbono tanto a la capa de óxido como al interior de la matriz metálica, debido a la alta estabilidad termodinámica que presentan.

Los tres estados iniciales del mecanismo de oxidación-carburación simultánea son muy rápidos, mientras el estado IV es el que está regulando la cinética global de este proceso.

7.7 OXIDACIÓN-CARBURACIÓN-SULFIDACIÓN

Al igual que la temperatura, la concentración de H_2S tiene un importante efecto sobre el fenómeno de oxidación-carburación-sulfidación del material. Este efecto genera un ataque catastrófico para una concentración de 1.0% de H_2S en la mezcla de gases. En principio, el azufre puede penetrar en el óxido para formar sulfuros en la interfaz metal/capa ó difundir a través del óxido para promover la formación de sulfuros en la superficie metálica, con la posterior ruptura de la capa de óxido^[126]. La formación de los sulfuros con los elementos de aleación presentes en el acero Fe-9Cr-1Mo modificado, genera capas muy heterogéneas^[127], las cuales se desprenden con mayor facilidad, dejando el material expuesto a la sulfidación,

lo cual resulta en un ataque muy agresivo sobre la aleación. La diferencia con un ambiente oxidante se debe a que las películas protectoras, fundamentalmente de elementos como el Cr, resultan de una oxidación selectiva de elementos altamente reactivos con el oxígeno del ambiente.

La diferencia radica en razones termodinámicas y cinéticas. Algunos valores de energía libre de formación ΔG° , por ejemplo del Cr_2O_3 son mucho menores que la energía de formación de los óxidos del metal base como el FeO, por lo tanto más estables. Además, la velocidad de crecimiento del primer óxido es tan baja y la velocidad de difusión del oxígeno al interior de la aleación es lo suficientemente alta como para mantener la actividad de los elementos aleantes (Cr, Al, etc.) en la interfaz capa/aleación en un nivel de recesión para el estado estacionario, generando la oxidación selectiva^[127]. Para el fenómeno de sulfidación, el mecanismo es diferente, aunque los valores de energía libre de formación para los sulfuros como CrS, Cr_2S_3 , etc., son menores que los valores para los sulfuros de Fe, Co y Ni, la sulfidación selectiva del Cr no es favorable, ya que forma capas heterogéneas poco protectoras. La alta velocidad de crecimiento de sulfuros a partir del metal base, impiden la formación de películas continuas de sulfuro de cromo, que podrían resultar protectoras.

Este es el caso para las capas formadas con concentraciones de 0.1% de H_2S , a las temperaturas de 650 y 750°C. A estas temperaturas, el proceso de difusión de los elementos aleantes cumple un papel muy importante; por ejemplo, el coeficiente de difusión del Cr a 700°C es aproximadamente 3 veces mayor que a 600°C^[128]. Se puede concluir entonces, que a temperaturas por encima de 600°C el acero se oxida para formar una capa de óxidos de Fe y Cr, especialmente este último, pero a 700°C la oxidación continúa por el efecto de la difusión selectiva del Cr. La formación de estas capas de óxido beneficia la protección del metal contra el ataque por sulfidación. Para 550°C el comportamiento es diferente, ya que la difusión de elementos aleantes como el Cr es muy lenta en comparación con mayores temperaturas y la capa de óxido protectora, rica en Fe, no permite inhibir la reacción de sulfidación. Por otro lado, existe otra teoría capaz de

explicar este comportamiento y es por el “fenómeno de inversión” que indica que para ciertas atmósferas y ciertos materiales, la velocidad de oxidación es menor a mayor temperatura de exposición^[129]. Este fenómeno se atribuye a la presencia de silicio en la aleación. Bajo esta afirmación se puede concluir que para el acero 9Cr-1Mo modificado, luego de 300 horas de exposición, la formación de la capa de óxido para 550°C fue tan rápida que el tamaño de la capa, debido a su gran crecimiento originó su desprendimiento, sometiendo al material a un nuevo ataque del H₂S. La consecuencia del crecimiento rápido de una capa de óxido es la presencia de discontinuidades y formación de grietas, por los cuales el azufre puede ingresar y generar su rompimiento.

La estabilidad de la capa formada puede ser medida por el tiempo que transcurre antes de su rompimiento en un ambiente en el cual se produzca un ataque rápido por sulfidación, fundamentalmente en la superficie empobrecida de la aleación. Es posible someter el material a una preoxidación para provocar la formación de capas de óxido estables que protejan posteriormente al material de ataques tan severos, en especial por carburación y sulfidación.

Como complemento de los análisis anteriormente realizados, el resumen de los resultados del estudio isotérmico de la oxidación-carburación-sulfidación para cada una de las temperaturas y diferentes concentraciones de H₂S se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5 Resultados obtenidos por la técnica gravimétrica discontinua a diferentes concentraciones de H₂S en el ambiente gaseoso para oxidación-carburación-sulfidación.

Tiempo de Exposición (h)	Ganancia de masa [mg/cm ²]					
	550°C		650°C		750°C	
	0.1% H ₂ S	1.0% H ₂ S	0.1% H ₂ S	1.0% H ₂ S	0.1% H ₂ S	1.0% H ₂ S
0	0	0	0	0	0	0
10	-1.717	-2.232	0.186	1.659	0.364	0.653
50	-6.754	-12.464	0.085	-0.406	0.330	0.999
100	-8.051	-26.889	0.385	-33.183	0.542	1.545
300	-9.964	-125.339	0.753	-233.041	0.570	-38.547

Los resultados anteriores pueden compararse con los obtenidos en las probetas expuestas al ambiente oxidante-carburante simultáneo reportados en la Tabla 7.6, con presiones parciales de oxígeno de $1 \cdot 10^{-26}$ atmósferas y actividad de carbono ≥ 0.8 , en la que se generan capas de óxido protector para las temperaturas de 750, 650 y 550 °C y tiempos de hasta 1000 horas de exposición.

Tabla 7.6 Ganancia de masa obtenida de las muestras ensayadas en el proceso de oxidación-carburación simultáneo.

TIEMPO DE EXPOSICIÓN (Horas)	GANANCIA DE MASA (mg/cm ²)		
	750 °C	650 °C	550 °C
20	0.1428	0.0143	0.005
50	0.25	0.0286	0.007
100	0.328	0.0572	0.01
300	0.485	0.1285	0.011
500	0.514	0.1571	0.012
1000	0.53	0.18	0.015

Para el caso de la oxidación-carburación simultánea, se observaron curvas características de una cinética parabólica. El comportamiento del material en cada una de las temperaturas de exposición fue la formación de un sistema superficial protector pero en el caso de la sulfidación, la presencia e ingreso del azufre simultáneamente a la formación de la capa de óxido evitó que estos sistemas de películas formadas tengan una protección mayor o que incluso en algunos casos no sean capaces de contrarrestar este ingreso y que el ataque por sulfidación se genere desde el comienzo mismo de la exposición del material a la atmósfera sulfidante.

La Figura 6.48 indica que a 650 y 750 °C la cinética de crecimiento es de tipo parabólico en atmósfera sulfidante con 0.1 % H₂S. Otro caso diferente ocurre para 550°C donde la

pérdida del material, producto del severo ataque por sulfidación se observa desde el inicio a la exposición. Las curvas obtenidas para 650 y 750 °C son consecuencia de la formación inicial de una capa de óxido protector sobre la superficie del acero Fe-9Cr-1Mo modificado. El ataque por sulfidación resultó ser catastrófico a 550°C en atmósfera sulfidante con concentraciones de 0.1% de H₂S, lo mismo que a las tres con concentraciones de 1.0% de H₂S.

Para tiempos de exposición mayores, 100 y 300 horas, se observó la presencia de una zona empobrecida, producto de la migración de elementos de la aleación como hierro y cromo hacia la interfaz capa/película para formar los óxidos. Esta zona disminuida en elementos reactivos facilita el ingreso del azufre hacia la superficie y al interior de la matriz metálica, generándose una capa heterogénea compuesta por óxidos que se formaron inicialmente y una nueva película compuesta de sulfuros de hierro y cromo, (Fe, Cr)S.

El crecimiento de las capas en atmósfera sulfidante (H₂-CH₄-CO-CO₂-1.0% H₂S); es similar al de la atmósfera sulfidante (H₂-CH₄-CO-CO₂-0.1% H₂S), no obstante el espesor de capas es comparativamente mucho mayor. La Figura 6.52 muestra que para 650 y 750°C, durante las primeras horas de exposición hay un crecimiento de la curva, formación de una capa de óxido, básicamente óxido de hierro; sin embargo la alta concentración de H₂S genera un ingreso de azufre alto. Así, la capa de óxido no contrarresta el ataque por sulfidación y se genera la formación de sulfuros de hierro y cromo. A 550°C no se evidenció formación de capa de óxido sino una formación inmediata de capa de sulfuros de hierro y cromo. A esta temperatura, para las dos concentraciones de H₂S, se evidenció una pérdida del material desde el inicio de la exposición

7.7.1 Mecanismo propuesto para la formación de capas en la oxidación-carburación-sulfidación simultánea

Los experimentos realizados mostraron la formación de una capa constituida por óxidos y sulfuros, principalmente de hierro y cromo. La capa de sulfuros se formó por difusión de

azufre hacia la superficie del metal, lo mismo que por transporte de elementos de aleación hacia el exterior de la capa. Para la sulfidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado, se proponen una serie de etapas que explican la formación de las diferentes capas, dependiendo de la concentración de H₂S y la temperatura.

7.7.1.1 Mecanismo de formación de capas para concentración de 0.1% H₂S a 650 y 750°C.

Bajo estas condiciones y parámetros se propone un mecanismo para la formación de capas sobre el acero Fe-9Cr-1Mo modificado sometido a una atmósfera sulfidante, donde el fenómeno predominante sea la oxidación.

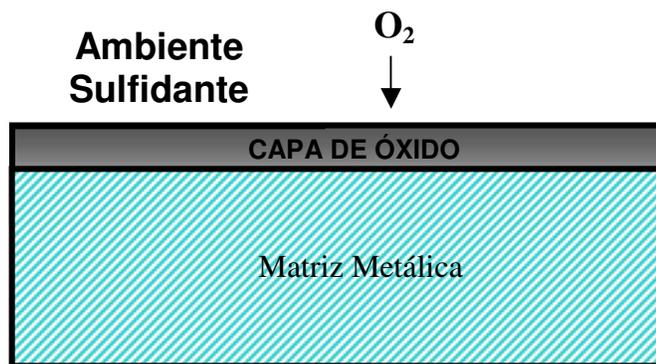
- a) En el comienzo, formación y crecimiento de una capa de óxido protectora, principalmente de Cr₂O₃. Figura 7.10.

Primer Paso: La formación de la capa de óxido supone inicialmente adsorción del gas de prueba en la superficie del material. Disociación de moléculas en átomos e iones (oxígeno y carbono), que reaccionan en la superficie del material.

Segundo Paso: Nucleación

Tercer Paso: Crecimiento de una capa de óxido rica en cromo y hierro.

Figura 7.10 Formación y crecimiento de la capa de óxido sobre el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado.



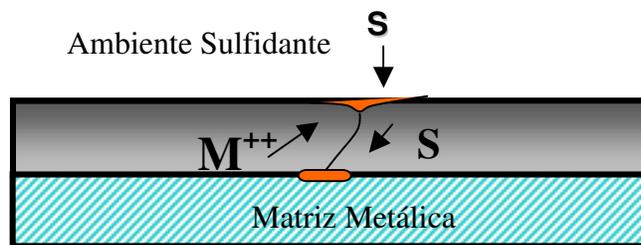
b) Ingreso de azufre hacia la interfaz matriz metálica–capa de óxido y egreso de hierro hacia la interfaz ambiente sulfidante–capa de óxido. Figura 7.11

Primer Paso: Adsorción y disociación de las moléculas de azufre en la interfaz ambiente sulfidante/capa de óxido.

Segundo Paso: Ionización de los átomos metálicos en la interfase metal/capa de óxido.

Tercer Paso: Difusión de aniones, $S^{=}$ hacia el interior a través de la capa de óxido y simultáneamente difusión de cationes M^{++} (Fe), hacia el exterior a través de la capa de óxido.

Figura 7.11 Difusión de iones $S^{=}$ y cationes M^{++} en la capa de óxido formado en el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado.

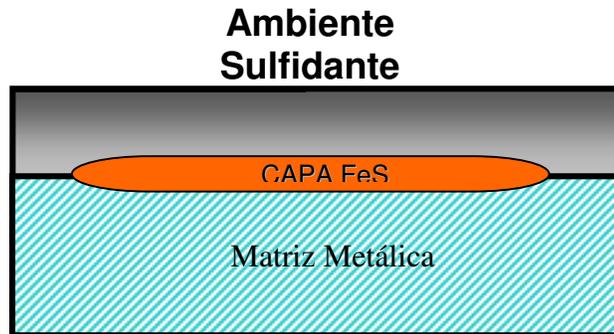


c) Formación y crecimiento de una capa de sulfuro de hierro entre la interfase capa de óxido/ matriz metálica. Figura 7.12.

7.7.1.2 Mecanismo de formación de capas para concentración de 0.1% H₂S a 550°C y para concentración de 1.0% H₂S a temperaturas de 550, 650 y 750°C

El mecanismo de formación de capas bajo estas condiciones indica que el fenómeno predominante fue la sulfidación. La diferencia con el mecanismo anterior radica en la velocidad de ingreso de azufre y crecimiento de la capa de sulfuro de hierro, como una consecuencia directa de la alta concentración de H₂S.

Figura 7.12 Formación y crecimiento de la capa de sulfuro sobre la superficie del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado.



Los pasos a), b) y c) se presentan durante la etapa inicial. Además de estas etapas el mecanismo implica la adición de otras que son:

- d) Formación y crecimiento de poros y microgrietas en la interfaz metal/capa de sulfuro, particularmente en los límites de grano de la capa de FeS, Figura 7.13. Las microgrietas y poros formados en esta etapa, aceleran el ingreso de azufre al interior de la matriz metálica.

Figura 7.13 Formación de poros y microgrietas en la capa de sulfuro depositada sobre el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado.



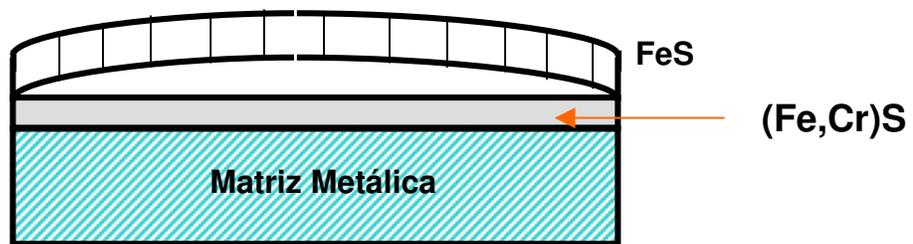
- e) Formación de esfuerzos de compresión en la capa de sulfuro como consecuencia de su gran tamaño. Figura 7.14.

Figura 7.14 Desarrollo de esfuerzos en la capa de sulfuro formada sobre la superficie del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo Modificado.



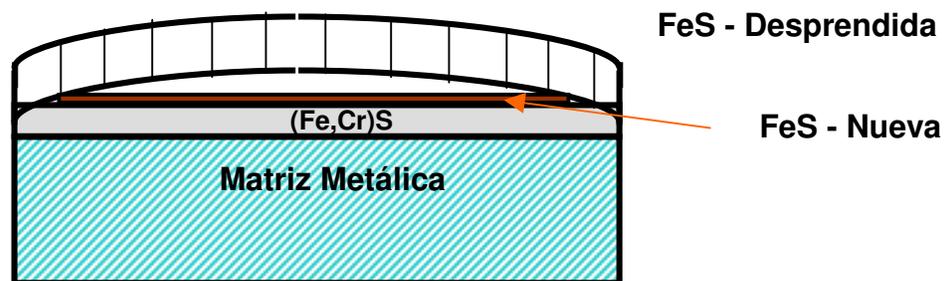
f) Desprendimiento de la capa. Figura 7.15.

Figura 7.15 Desprendimiento de la capa de sulfuro formada sobre la superficie del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado.



g) Formación de una nueva película de (Fe, Cr)S en la superficie interna de la película porosa. Figura 7.16

Figura 7.16 Formación y crecimiento de una nueva capa de sulfuro sobre la superficie interna entre el metal base y la película porosa.



El mecanismo de formación de capas para concentración de 0.1% de H₂S a 550°C y para concentración de 1.0% de H₂S a 550, 650 y 750°C, resultó en un ataque catastrófico por efecto de la sulfidación. Este efecto es consecuencia de la alta concentración de H₂S.

El comportamiento del acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado contra el ataque por sulfidación resultó satisfactorio para concentraciones de 0.1% de H₂S a temperaturas de 650 y 750°C, como consecuencia de la rápida formación de una capa de óxido de cromo, la cual actúa como barrera contra el ingreso del azufre al interior de la matriz metálica, tal y como lo sugiere el mecanismo.

Para la temperatura de 550°C con 0.1 % de H₂S el comportamiento difiere de las anteriores temperaturas debido a que el proceso de formación de capas fue controlado por el fenómeno de sulfidación, al igual que para las tres temperaturas y concentración de 1.0% de H₂S. En este caso, la formación de capas de óxido no fue termodinámicamente estable y su presencia no evitó el ingreso del azufre al interior de la matriz metálica.

8. APLICACIONES TECNOLÓGICAS POTENCIALES

Entre los resultados probables de aplicación inmediata en la industria, derivados de la investigación, están:

- Promover el uso de aleaciones modificadas con mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión a alta temperatura. Las mejores propiedades mecánicas darían lugar al uso de componentes estructurales de menor espesor. La reducción de espesores incrementaría el diámetro interno de tuberías de hornos, permitiendo la ampliación de la capacidad de carga a las unidades de proceso, permitiría una mejor transferencia de calor y consecuentemente una disminución del consumo de combustible. El efecto final sería una mayor eficiencia térmica de equipos, una mayor productividad y un incremento en la rentabilidad del equipo capital.
- Los fenómenos de corrosión a alta temperatura están muy ligados a la presión parcial de oxígeno en el sistema. Los fenómenos son competitivos y excluyentes, en la mayoría de los casos. Si se tiene una alta presión parcial de oxígeno, tal como ocurre en los procesos industriales donde se queman combustibles fósiles, la atmósfera de trabajo neta será oxidante y el fenómeno a controlar será la oxidación. A bajas presiones parciales de oxígeno, $\leq 1 \times 10^{-23}$ atm., se pueden presentar simultáneamente la oxidación, la carburación y la sulfidación, dependiendo de la actividad del carbono y la concentración del H_2S .
- La cementación empacada para la difusión de elementos reactivos a la superficie de las aleaciones, tales como aluminio, cromo y silicio, es un método eficaz para controlar la velocidad de oxidación y, en general, la corrosión a alta temperatura. Se podría proteger

superficies de aceros de baja aleación con un alto grado de eficiencia en la inhibición de la velocidad de corrosión en ambientes con gases de combustión.

- Si se realiza una pre-oxidación a la superficie de componentes estructurales y si la capa de óxido formada es estable y de buena adherencia, la difusión de otros elementos en fase gaseosa como el carbono, nitrógeno, oxígeno, azufre, se verá dificultada en grado sumo y solo será permitida si existe la presencia de defectos como poros y fisuras. Las aleaciones ferríticas con alto contenido de cromo modificadas con adiciones de vanadio y niobio y con elementos mejoradores de la adherencia de capas de óxido como el Ytrio están reemplazando las aleaciones convencionales, porque cumplen este requisito.
- En el caso de la aleación estudiada es posible realizar una pre-oxidación de estructuras de equipos recién instalados; por ejemplo, inyectando vapor de agua o aire en el interior de tuberías de hornos y calderas con el objeto de formar rápidamente un óxido de cromo estable en la superficie, de buena adherencia, homogéneo y continuo, que inhiba la difusión de elementos como el carbono y el azufre desde la atmósfera al metal base. Este procedimiento se constituiría en el principio básico de formación de barreras térmicas de difusión.
- La dispersión de carburos finos en la matriz y la alta resistencia mecánica, incluida su alta resistencia a la termofluencia o “creep”, hacen de las aleaciones ferríticas Cr-Mo modificadas como las más recomendadas para los procesos que trabajan a alta temperatura hasta los 700°C. La fina dispersión de partículas evita la fluencia de dislocaciones y otros defectos microestructurales como la movilidad de vacancias, consecuentemente, las velocidades de crecimiento de películas de óxido y de capas carburadas se reducen sustancialmente. El material evaluado presenta adicionalmente una alta resistencia a la corrosión a alta temperatura y su comportamiento en servicio será proporcional a los valores hallados de velocidad de corrosión y coeficiente de difusión. Tendrá una larga vida útil, comparativa con los materiales convencionales.

- Los modelos matemáticos que describen la oxidación y la carburación, validados con la experimentación en laboratorio, podrán ser verificados en planta y servirán de base para el desarrollo de procedimientos de inspección, monitoreo y control de fenómenos de corrosión a alta temperatura. Las técnicas de evaluación de integridad de equipos y de estimación de vida útil remanente, tendrán una herramienta de cálculo teórico de la cinética de crecimiento de películas de óxido y de capas carburadas, aplicables al control de proceso en línea.
- El diseño y la forma del “Burner Rig Test”, permitirá exponer probetas del tamaño normal para ensayos mecánicos de tensión, fatiga, impacto y termofluencia, variando solo el carrusel portaprobetas. Actualmente se estudia en el ámbito internacional el efecto de los fenómenos de corrosión sobre la resistencia mecánica del material y este equipo permitirá seguir estos desarrollos tecnológicos y aplicar los resultados en plantas de proceso nacionales. Adicionalmente, el equipo está diseñado para evaluar múltiples materiales a la vez, lo cual reduce los tiempos y costos de experimentación.

9. TEORÍA PROPUESTA SOBRE LA OXIDACIÓN - CARBURACIÓN - SULFIDACIÓN

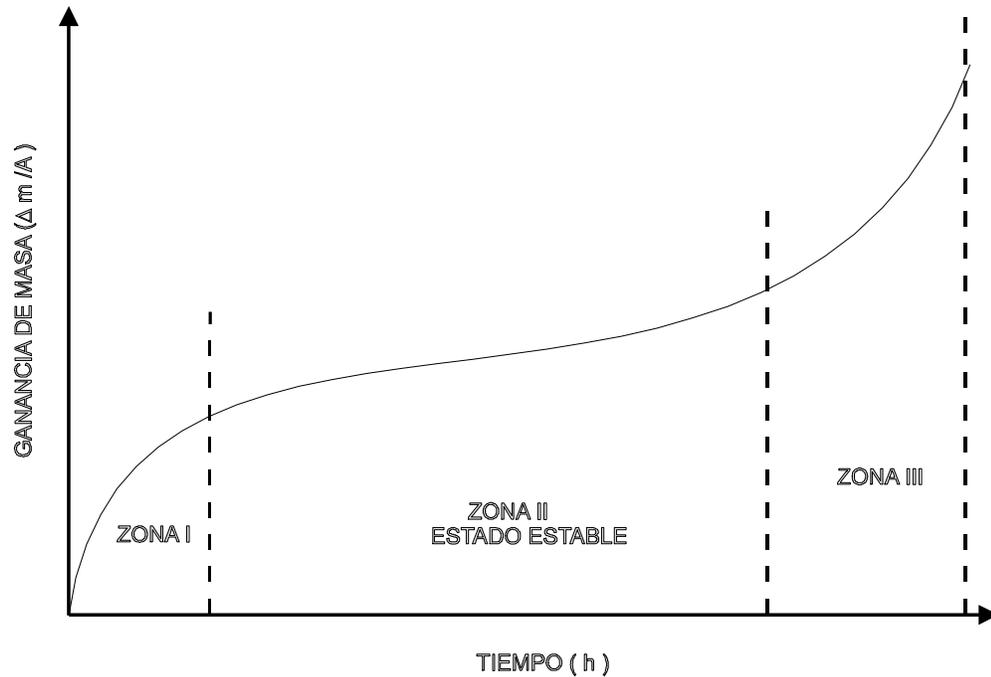
TEORÍA DE LA REACCIÓN-DIFUSIÓN

En la corrosión de aleaciones a alta temperatura es necesario estudiar la interacción entre el metal, los productos superficiales de corrosión y el ambiente gaseoso. Los productos formados pueden ser capas monofásicas o multifásicas, dependiendo de la valencia del elemento que interactúa. Si se forma una película continua, homogénea y de buena adherencia durante la etapa inicial de la interacción medio / metal, el contacto íntimo se interrumpe inmediatamente y el proceso posterior de crecimiento de películas será posible únicamente por la difusión a través de ellas.

Generalmente la cinética de crecimiento de capas presenta un comportamiento similar al mostrado en la Figura 9.1. En la primera etapa el crecimiento es rápido y se debe principalmente a la reacción entre los elementos del medio gaseoso y los del metal expuesto. En la segunda fase, de estado estable, el crecimiento es lento y se constituye en la etapa de interés para el diseño de aleaciones, para el cálculo de la vida útil de componentes estructurales y se requiere que sea de la máxima duración, en esta etapa predomina la difusión a través de la película inicialmente formada. En la tercera etapa, el fenómeno crece en forma descontrolada y rápida, lo cual no es deseable e implica necesidades de cambio de componente o de aleación, en esta etapa se presentan las fallas por corrosión.

De acuerdo con las observaciones de los fenómenos estudiados, se considera que la corrosión a alta temperatura es un fenómeno donde predomina el mecanismo binario “**reacción-difusión**”, dependiente de la concentración de los elementos que interactúan.

Figura 9.1 Diagrama esquemático del crecimiento de capas en los fenómenos de corrosión a alta temperatura.



Los principales elementos a considerar en la reacción-difusión son:

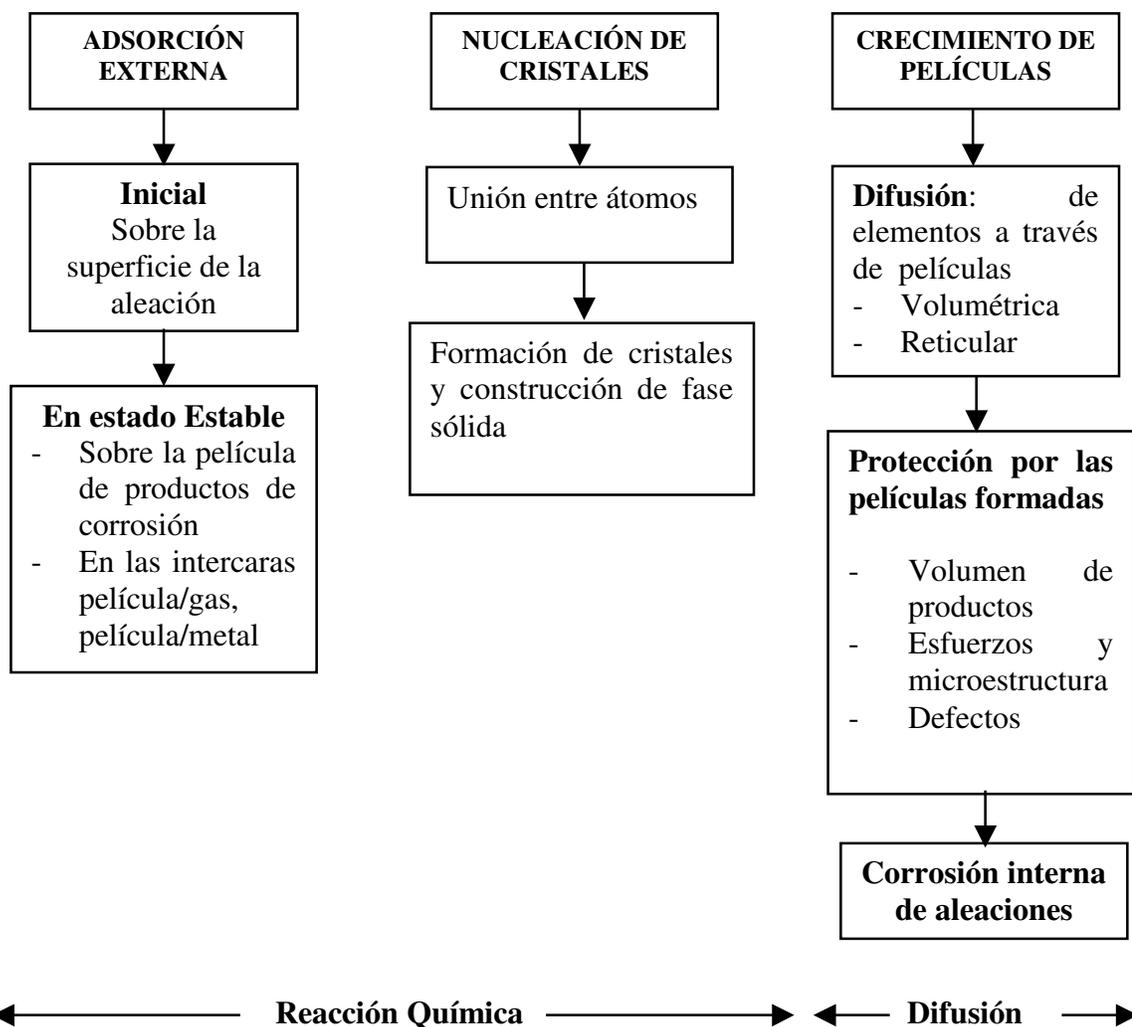
1. Transferencia de átomos de los componentes del gas y de la aleación a través de la interfaz, se constituye en reacciones químicas sólido – gas.
2. Movimiento de átomos a través de las capas y de las interfaces como efecto del gradiente de concentración o potencial químico, se constituye en la difusión propiamente dicha.

Las tres etapas controladoras de la reacción-difusión se muestran en la Figura 9.2. Las reacciones químicas están localizadas básicamente en las intercaras metal/película y película/gas.

Adsorción: La adsorción inicial se da en la superficie de la aleación y en estado estable se produce sobre la superficie de los productos de corrosión o en la interfaz película /metal si

las capas presentan defectos como poros, grietas, falta de adherencia y alta concentración de vacancias, debida a la formación de depósitos no estequiométricos. La adsorción debida a reacciones interatómicas y fuerzas de enlace entre la fase gaseosa y la aleación, explican el comportamiento autónomo del gas sobre la película formada.

Figura 9.2 Principales etapas de la reacción–difusión en oxidación-carburación-sulfidación de aceros ferríticos Fe-9Cr-1Mo modificados.



Nucleación: Ocurre en dos etapas: a) unión de átomos entre el gas y la aleación, b) construcción de una estructura cristalina.

La unión de átomos está relacionada con la solubilidad y la penetración del gas en el sustrato por mecanismos de vacancias, intersticios o transporte iónico, es una acción iterativa de autodifusión debida al potencial químico. Cuando se llega al límite de solubilidad se inicia la construcción de estructura cristalina o núcleos cristalinos, lo cual se constituye en una reacción química en fase sólida.

Las condiciones de formación de capas en sistemas multicomponente, como el caso de las aleaciones ferríticas, son muy complejas y las consideraciones termodinámicas son insuficientes para describir todo el proceso debido a los cambios cinéticos y a las diferentes movibilidades de autodifusión de los diferentes componentes.

Crecimiento: El mecanismo de crecimiento de películas a partir de los cristales formados es básicamente de difusión en estado sólido, favorecido por la alta concentración de vacancias e intersticios, los cuales se aumentan con el incremento de temperatura.

La difusión puede ser transcristalina o intercristalina, difusión a través de la matriz o volumétrica y difusión a través de los límites de grano. Estos dos modos difieren cuantitativamente y proceden por diferente mecanismo. La difusión es afectada por los límites de grano o sea por el tipo de microestructura, por la forma y distribución de dislocaciones y por el nivel de esfuerzos en las películas.

La estructura de la capa formada durante la etapa inicial puede variar en el tiempo debido a la movilidad y diferente coeficiente de difusión de los elementos que la componen. En algunos casos la difusión de iones metálicos desde la matriz a la película es predominante, en este caso la reacción química se localiza en la superficie metálica. En otros casos predomina la difusión desde el medio externo hacia la matriz a través de la película, en este caso la reacción se da en la superficie de la película. Finalmente se establece una interdifusión en direcciones opuestas a diferentes velocidades y dependiendo de la relación entre ellas se tendrá protección o corrosión acelerada del sustrato.

La microestructura de la capa también determina propiedades como continuidad, homogeneidad y densidad. Cuando predomina la difusión desde el medio gaseoso, las películas crecen rápidamente, son porosas, de baja resistencia mecánica, de gran volumen y carácter friable. En caso contrario, cuando la difusión desde el sustrato metálico es predominante, la parte interna de la capa formada es densa e impide la difusión desde el gas. En muchos casos es necesario estudiar el mecanismo de corrosión verificando los cambios microestructurales, composicionales y mecánicos de la película formada. Los análisis realizados de la morfología de películas son de gran relevancia.

El objetivo práctico del estudio de la reacción – difusión, desde el punto de vista de prevención de la corrosión sería el de encontrar métodos que incrementen la resistencia de las aleaciones a alta temperatura, que formen en su superficie películas de composición química con elementos reactivos y microestructura densa que inhiban la extensión de la reacción sin incrementar el espesor de las capas. Las propiedades protectoras de las películas formadas están determinadas por su composición química, por el tipo de enlaces, por la microestructura y por los defectos internos. Las capas más protectoras son aquellas de estructura cristalina densamente empacada, sin alta concentración de intersticios y lugares vacantes, de grandes fuerzas interatómicas, las cuales son responsables del requerimiento de altas energía de activación para que se produzca la corrosión.

La composición de las capas puede modificarse por tres métodos:

- Por elementos de aleación reactivos en el metal base, desde su fabricación
- Por adición en procesos de difusión de elementos reactivos en la superficie o sea, modificación de aleaciones de bajo contenido de aleantes
- Por revestimientos metálicos o cerámicos depositados sobre la superficie de la aleación o del sustrato

La cementación empacada cumple con el segundo método de protección. Se verificó con la oxidación isotérmica del acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

10. CONCLUSIONES

Para el acero Fe-9Cr-1Mo modificado estudiado, los fenómenos de oxidación-carburación-sulfidación son competitivos y excluyentes, dependiendo de la concentración de oxígeno en la atmósfera agresiva y del tipo de capa inicial de óxido formado. Si la película de óxido es homogénea, compacta, de buena adherencia y alta densidad, no es posible difusión rápida de elementos externos a través de ella. Sin embargo, cuando la capa presenta defectos como porosidades, alta concentración de lugares vacantes debidos a la estequiometría incompleta, alta concentración de intersticios o presencia de microfisuras y esfuerzos internos, se puede presentar la difusión de elementos y la corrosión como resultado final.

El mecanismo controlante de la oxidación fue la difusión de cationes desde el metal base hacia la superficie y de aniones desde el ambiente al interior de la capa de óxido. Los parámetros controlantes del proceso de oxidación, de acuerdo con los resultados experimentales fueron: el tiempo de exposición, la composición de la atmósfera y la temperatura. En general, al aumentar estos factores se aumenta el espesor de la capa de óxido y la velocidad de corrosión del material.

En la presente tesis se concluyó que la capa de óxido formado a temperaturas entre 550 y 750°C sobre el acero ferrítico Fe-9Cr-1Mo modificado es totalmente protectora al ambiente oxidante estudiado y a presión atmosférica. Las capas formadas a 550 y 750°C presentan tres películas compuestas por óxidos de Cr y Fe, para tiempos de exposición cortos y hasta cuatro capas diferenciables para largos tiempos de exposición. La capa interna se caracteriza porque evidencia una mayor cantidad de Cr que el observado en las capas externas. Mientras que las capas de óxido formadas sobre las probetas expuestas a 650°C se caracterizan porque en la capa externa presentan predominio los óxidos de hierro y muy poco Cr, mientras que en la interna se presentan ambos óxidos, los de Cr y Fe.

Un mecanismo de crecimiento para largos tiempos de exposición, donde el sistema alcanza la etapa de oxidación en estado estable y en el que las capas se distribuyen en el orden: Metal base | Cr_2O_3 | FeO (wüstita) | Fe_3O_4 (magnetita) | Fe_2O_3 (hematita) |, se ha representado por un modelo matemático de oxidación multicapas que es capaz de predecir con bastante acierto la cinética de oxidación del acero Fe-9Cr-1Mo modificado.

Específicamente, el modelo teórico predice bien las curvas de oxidación para las temperaturas de 550°C , 650°C y 750°C a 100 horas de exposición, cuando el sistema ha alcanzado la etapa de oxidación en estado estable y el crecimiento de la película está controlado por la difusión de los cationes metálicos y del oxígeno a través de las capas de óxidos, representado por un comportamiento de la curva de ganancia de peso con el tiempo de oxidación de tendencia parabólica.

Para inhibir o minimizar las velocidades de oxidación se evaluó el uso de barreras térmicas de difusión. Durante la experimentación se diseñó la deposición de Cr y Al sobre la superficie del acero, por el método de la cementación empacada, partiendo de polvos metálicos puros de granulometría fina, utilizando activadores como el cloruro de sodio y el cloruro de aluminio. En contacto con el O_2 de la atmósfera oxidante, los elementos activos Cr y Al formaron óxidos estables a alta temperatura como el Al_2O_3 y el Cr_2O_3 que inhibieron la oxidación del metal base. La concentración de Al en la superficie fue de 7% y la del Cr del 18%, confiriendo a la aleación una gran resistencia a la corrosión en la atmósfera oxidante.

Los ensayos de carburación realizados en la cámara de combustión instrumentada o Burner Rig Test, sobre probetas previamente mecanizadas para evaluar el efecto real de la capa carburada sobre las propiedades mecánicas del material, después de 300 horas de exposición continua a 700°C no evidenciaron capas carburadas sobre la superficie de las probetas, ni al interior de las mismas. No fue posible obtener un porcentaje de O_2 inferior al 1% en volumen. Para la carburación en horno horizontal a 700°C , con una actividad de carbono ligeramente superior a 0.8, se obtuvo una capa carburada de $50\ \mu\text{m}$ para un tiempo

de exposición de 1239 horas. Este resultado sugiere que la velocidad de carburación es muy baja a estas condiciones y que el acero es altamente resistente a la carburación.

Los resultados obtenidos durante la oxidación-carburación en las probetas observadas por microscopía óptica y electrónica (SEM) mostraron capas externas protectoras y continuas de óxidos de hierro y cromo que impiden cualquier posibilidad de carburación sobre el acero expuesto bajo estas condiciones.

Para la simulación de la carburación se desarrolló un programa en Visual C++, versión 6.0, que resuelve el modelo por medio de la técnica de diferencias finitas, el cual es capaz de predecir resultados que concuerdan con los obtenidos experimentalmente en aleaciones con mayor tiempo de exposición.

El modelo tuvo en cuenta las etapas de difusión de carbono, formación y precipitación simultánea de carburos, lo que permitió avanzar en el estudio de los diferentes mecanismos. Respecto a los resultados encontrados para las aleaciones ferríticas, el programa está en capacidad de predecir la carburación para este tipo de aleaciones expuestas a ambientes carburantes por largos tiempos de exposición, superiores a las 100 000 horas.

Es posible establecer con seguridad las bases teóricas necesarias para el cálculo de las diferentes mezclas gaseosas experimentales que actúan en los sistemas oxidante-carburante-sulfidante simultáneo, por medio de la termodinámica y la termoquímica, con su aporte de la energía libre estándar de formación de compuestos. Se pueden simular entonces atmósferas gaseosas similares a las que se presentan en la industria de la refinación y petroquímica.

El comportamiento cinético que se presentó en el acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado, expuesto al ambiente oxidante-carburante simultáneo seleccionado es de tipo parabólico, que corresponde al crecimiento característico de compuestos protectores que se forman a partir de procesos que son controlados por la difusión en el estado sólido.

Para las tres temperaturas de experimentación en oxidación-carburación se alcanza a presentar la oxidación selectiva del cromo, que cumple con las concentraciones mínimas para la generación de capas protectoras; adicional a este elemento también se incorporaron silicio y manganeso en bajos porcentajes, que se adicionan en la capa como cationes metálicos que ayudan a la protección, lo cual altera su crecimiento. El mecanismo de formación de capas durante la oxidación-carburación simultánea, permitió la generación de películas de óxidos protectores, continuas, homogéneas y de buena adherencia, que inhibieron la carburación al interior de la matriz metálica

El acero Fe-9Cr-1Mo modificado P91, presentó daños en la capa protectora de óxido durante la sulfidación isotérmica con mezcla de gases con bajas concentraciones de H₂S. Este daño por sulfidación depende de la concentración de H₂S y de la temperatura de exposición. Como consecuencia de la atmósfera generada, el acero exhibe oxidación-carburación y sulfidación simultánea como modos de ataque corrosivo a las diferentes temperaturas de exposición.

La oxidación fue el fenómeno dominante a 650 y 750°C para una concentración de 0.1% H₂S, sin embargo la penetración de azufre a través de la capa de óxido se presentó para todas las temperaturas.

Para la concentración de 1.0% de H₂S el fenómeno dominante fue la sulfidación, este fenómeno se presenta independientemente de la temperatura. El rápido crecimiento de la capa de FeS provocó el desprendimiento de la capa, lo cual generó un nuevo ataque en la superficie expuesta del material.

La formación de poros o microgrietas, producto de los esfuerzos generados por el gran crecimiento de la capa acelera el ingreso del azufre al metal y la formación de sulfuros en la interfaz película interna/aleación.

11. TRABAJOS PROPUESTOS

De Acuerdo con los resultados obtenidos, se hace recomendable la continuación de investigaciones con los siguientes objetivos:

1. Evaluar el efecto de las barreras térmicas de difusión sobre los fenómenos de sulfidación y en los estudios de hot-corrosion.
2. Evaluar la carburación de la aleación Fe-9Cr-1Mo modificado en ambientes carburantes con una mayor actividad de carbono, $a_C > 1$, donde se formen capas carburadas en menor tiempo y donde se puede presentar el fenómeno del “Metal Dusting” o carburación catastrófica.
3. Definir los tiempos, medios y temperaturas de preoxidación que puedan aportar al conocimiento del comportamiento en servicio del acero Fe-9Cr-1Mo modificado. Sería una técnica fácil de implementar en campo.
4. De acuerdo con los valores de propiedades mecánicas y propiedades metalúrgicas, debe promoverse el rediseño de componentes estructurales de uso en hornos y calderas. Es posible disminuir espesores y aumentar capacidad de carga; disminuir tiempos de residencia de fluidos en el interior de los tubos; disminuir el consumo de combustible; aumentar la eficiencia térmica y la conversión y finalmente es posible aumentar la rentabilidad de equipos de proceso.

11. REFERENCIAS

1. Keiser, J. R.; Howell, M.; Williams, J. J. and Rosemberg, R. A. "Compatibility of selected ceramics with steam-methane reformer environments". In NACE CORROSION-96, Houston-TX, Paper N° 140, 1996, 8p.
2. Prunier, V.; Gampe, U.; Nikbin, K.; and Shibli, I. A. "HIDA Activity on P91 Steel", **Materials at High Temperatures**, 15(3/4):1998, pp. 159-166.
3. Díaz, L.; Maldonado, L.; Grujiere, H. and Nickel, H. "Surface modification of 2.25Cr – 1Mo by diffusion of Al and Si using a one step pack cementation process to improve the oxidation resistance". In NACE CORROSION-96, Houston-TX, Paper N° 166, 1996, 18p.
4. Pelabon, J. and Pellicani, F. "Dèveloppement Industriel d'une Nuance 9Cr-1Mo Modifiée pour Surchauffeurs de Centrales Thermiques et Générateur de Vapeur de Centrales Nucléaires Surrégénératrices". In *Memories et Etudes Scientifiques Revue de Metallurgie*, Mai 1988, pp.273-286.
5. Gelpi, A. "Evaluation of the Modified 9Cr-1Mo Steel Forging by French Laboratories". *Steel Forgings*, ASTM STP 903, E. G. Nisbett and A. S. Melilli Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1986, pp. 328-345.
6. Asada, Y.; Ueta, M.; Dousaki, K.; Sukekawa, M.; and Taguchi, K. "Creep, fatigue and creep-fatigue properties of modified 9Cr-1Mo steel and its weldments for steam generator of Fast Breeder Reactor". American Society of Mechanical Engineers, ASME PVP Vol. 230, 1992, New York, pp.41-46.
7. Ellis, F. V.; Henry, J. F.; and Roberts, B. W. "Welding, fabrication, and service experience with modified 9Cr-1Mo steel". American Society of Mechanical Engineers, ASME PVP Vol. 201, New York, 1990, pp.55-63.
8. Tsuchida, Y.; Yamaba, R.; Tokuno, K.; Hashimoto, K.; Ogawa, T.; and Takeda, K. "BOP Manufacturing and properties of ASTM A-387 grade 91 steel plates". American Society of Mechanical Engineers, ASME PVP Vol. 201, New York, 1990, pp.105-114.
9. Singh, K. P. and Somanathan, P. "Effect of high pressure oxidation on mechanical properties of modified 9Cr-1Mo ferritic steel at various temperature". *Ferritic steel for high temperature applications*, Ed. Ashok Khare, ASM, Ohio, 1983, pp. 395-400.

10. Orr, J. and Burton, D. "Development, current and future use of steel 91", *Ironmaking and Steelmaking*, Vol. 20, N° 5, 1993, pp.333-337.
11. Bendick, W.; Haarman, K.; Ullmann, K. and Zschau, M. "Use of P91 in Europe and overseas", *ASME Joint International Power Generation Conference*, Phoenix-AZ, Oct. 2-6, 1994, pp.1-6.
12. Taylor, N.; Tettamanti, S.; Benvenuti, A.; Bontempi, P.; and Guardamagna, C. "Caratterizzazione delle proprietà meccaniche di un acciaio avanzato per tubazioni di vapore", *La Metallurgia Italiana*, Vol. 88, N° 3, 1996, pp.189-193.
13. Fujita, T. "Current progress in high chromium ferritic heat resistance steels. Temperature applications", *ISIJ International*, Vol. 32, N° 3, 1992, pp. 175-181.
14. Jones, B. W.; Hills, C.R.; and Polonis, D.H. "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 22^a, May 1991, pp. 1049-1058.
15. Honda, T.; Kusano, T.; Motoki, K.; Kihara, S.; Kuribayashi, M.; and Kajigaya, I. "Development of modified 9Cr-1Mo steel for advanced steam cycle valves". *American Society of Mechanical Engineers, ASME PVP Vol. 201*, 1990, New York, pp.71-78.
16. Moosbrugger, J. C. "Nonisothermal constitutive model for the small strain behavior of 9Cr-1Mo-V-Nb pressure vessel steel", *Transactions of the ASME*, Vol.14, Oct. 1992, pp. 354-361.
17. Swindeman, R. W. "Cyclic stress-strain-time response of a 9Cr-1Mo-V-Nb pressure vessel steel at high temperature". *Low Cycle Fatigue, ASTM STP-942*, Philadelphia, 1988, pp. 107-122.
18. Hasegawa, T.; Tomita, Y.; and Kohyama, A. "Influence of Tantalum and Nitrogen contents, normalizing condition and TMCP process on the mechanical properties of low activation 9Cr-2W-0.2V-Ta steels for fusion application", *Journal of Nuclear Materials*, 258-263(1998):1153-1157.
19. American Society for Testing and Materials. "Standard Specification for Seamless Ferritic Alloy-Steel Pipe for High Temperature Service". West Conshohocken: ASTM, 2000, 8p. (ASTM A -335/335M-00).
20. Khare, A. K. and Sikka, V. K. "Evaluation of modified 9Cr-1Mo steel forgings". *Steel Forgings, ASTM STP-903*, E. G. Nisbett and A. S. Melilli Eds., Philadelphia, 1986, pp.303-327.

21. Sasaki, T.; Kobayashi, K.; Yamaura, T.; Kasuya, T. and Masuda, T. "Production and properties of seamless modified 9Cr-1Mo steel boiler tubes". Kawasaki Steel Technical Report N° 25, Sept. 1991, pp. 78-87.
22. Blondeau, R.; Bocquet, P. and Cheviet, A. "Hydrogen embrittlement resistance of Cr-Mo Steels for use at high temperatures and pressures". Creusot-Loire Industries, Groupe Usinor. Pp.30.
23. Viswanathan, R.; Berasi, M.; Tanzosh, J. and Thaxton, T. "Ligament Cracking and the use of Modified 9Cr-1Mo Steel (P91) for Boiler Headers". American Society of Mechanical Engineers, PVP Vol. 201, 1990, New York, pp. 97-104.
24. Nakoneczny, G. and Schultz, C. "Life Assessment of High Temperature Headers". Proceedings American Power Conference, 1995. pp. 1855-1884.
25. Thomas, G. "Standards for Fatigue Testing at High Temperature". Measurement of High Temperature Mechanical Properties of Metals. NPL Conf., June 1981. 11 p.
26. Aoto, K. "Creep-fatigue evaluation of normalized and tempered modified 9Cr-1Mo". **Nuclear Engineering and Design**, Vol. 153, 1994. pp. 97-110.
27. Tavassoli, A.A.F. "Materials design for fusion reactors". **Journal of Nuclear Materials**, Vol. 258-263, 1998. pp. 85-96.
28. Jaske, Carl. "Benefits of remaining life assessment". **Chemical Engineering Progress**. April, 1987. pp.37-46.
29. Bellanca, C. et al. "Experience with installation of new P91 secondary superheater outlet headers". In: Pressure Vessels & Piping Conference, PVP-Vol.230. New Orleans: ASME, June 1992. pp. 53-59.
30. Iseda, A. "High temperature properties of 12%Cr steel tube (HCM12) for boilers". The Sumitomo Search, No. 48, January, 1992. pp. 21-32.
31. Lai, G.Y. "High Temperature corrosion of engineering alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990. pp. 47-72.
32. Blondeau, R.; Boquet, P. and Cheviet A. "Development of a modified 9Cr-1Mo steel for use in hydrotreating reactors". New York: ASME, PVP, Vol.201, 1990. pp.49-53.
33. Dwivedi, V. and Jha, B. "Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel", **Journal of Materials Science Letters**, Vol. 17, 1998, pp. 325-330.

34. Swindeman, R. W; Sikka, V. K. Maziasz, P. J. and Canonico, D. A. "Evaluation of T91 after 130,000 hours in Service". In : Fatigue, Environmental Factors, and New Materials, ASME PVP - Vol. 374. 1998, p. 305-312.
35. BÖHLER THYSSEN WELDING. "Critical considerations of composition and properties for P91 welding consumables". <http://www.btwusa.com/html>. Marzo 2001. pp.10
36. AMERICAN FILLER METALS. "Mild steel/low hydrogen electrodes". <http://www.amfiller.com/pdf/lowhydrogen.pdf>. Marzo 2001. pp.11.
37. Bolinger, S. and Onyewuenyi, O. "Sulfide stress cracking susceptibility of T91 tubulars in coker service". In CORROSION-96, Houston-TX, Paper No. 609, 1996, 15p.
38. Ogata, T. and Yamamoto, M. "High Temperature Fatigue Crack Propagation Property of Mod. 9Cr-1Mo Steel Under Vacuum and Air Conditions". JSME International Journal, Series A, Vol. 40, N° 3, 1997, pp. 283-289.
39. DOE and EPRI Newsletter. Materials & Components. Edited: R. Judkins, ORNL. No. 142, October 1999, pp. 6-13.
40. Bernard, J., Michel, A., Philibert, J. and Talbot, J. Metalurgia General. Editorial Hispano-Europea, Barcelona, 1973, pp. 103-125.
41. Verhoeven, J. D. Fundamentos de Metalurgia Física. Limusa, México D.F., 1987, pp. 157-188.
42. Valencia, A. Termodinámica Metalúrgica – Cinética y Difusión. Universidad de Antioquia, Notas del curso IMT-313, Medellín, 1984, pp. 470-515.
43. Borg, R. J. and Dienes, G. J. An Introduction to Solid State Diffusion. Academic Press, Inc., San Diego, CA, 1988, 360p.
44. Porter, D. A. and Easterling, K. E. Phase Transformations in Metals and Alloys. Van Nostrand Reinhold, Berkshire – UK, 1987, pp. 60-109.
45. Darken, L. S., Gurry, R. W. and Bever, M. B. Physical Chemistry of Metals. McGraw Hill, New York, 1953, pp. 437-464.
46. Lay, G.Y. "High Temperature Corrosion of Engineering Alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990, pp. 47-72.

47. Kofstad, P. High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, New York, 1988 558p.
48. Smith, G. et al. High Temperature Gases. En: Corrosion Tests and Standards. USA: R. Baboian, p. 359-371.
49. Hemmings, P.L. and Perkins, R.A. Thermodynamic phase stability diagrams for the analysis of corrosion reactions in coal gasification/combustion atmospheres, Report FP-539. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, Dec. 1977.
50. Grabke, H.J. Definition and preparation of gas atmospheres. In: Guidelines for methods of testing and research in High temperature corrosion. London: The Institute of Materials, EFC, 1995. pp. 62-84.
51. Millward, G.W.; Evans, H.E.; Aindow, M. and Mowforth, C.W. "The influence of oxide layers on the initiation of carbon deposition on Stainless Steel". **Oxidation of Metals**, Vol. 56, Nos. 3/4, October 2001. pp. 231-250.
52. Gaskell, D.R. Introduction to the Thermodynamics of Materials. Third edition. London: Taylor & Francis, 1995. 566 pp.
53. Birchenall, G. E. A Brief History of the Study of Oxidation of Metals and Alloys. NACE, High Temperature Corrosion, San Diego – CA. March 2 –6, 1981, pp. 3 – 7.
54. G. Yurek. 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, ICP.
55. J. A. González y Rahmel. Corrosión metálica a temperaturas elevadas: Aspectos teóricos de la Oxidación y Sulfuración. **Revista Metalúrgica CENIM**. Volumen 7, número 4, 1971, pag 307 - 317.
56. A. Jones Denny. Principles and prevention of corrosion. USA, 2 edición 1996.
57. E. Otero y F. Rauchle. Fenómenos de oxidación directa, principios termodinámicos. II Curso internacional sobre corrosión. Bucaramanga, Septiembre, 1989, 52p
58. Grabke, H.J. Carburization. A high temperature corrosion phenomenon. USA: MTI, Publication No.52, 1998. 170p.
59. Hall, D. et al. Factors affecting carburization behavior of cast austenitic steels. **Materials Performance**, January, 1985, p. 25-31.
60. Hendrix, D. Comparative performance of six cast tube alloys in an ethylene pyrolysis test heater. Corrosion 98, Paper No. 430. Houston: NACE International, 1998. 30 p.

61. Ibarra, S. Material challenges in ethylene pyrolysis furnace heater service. **Metal Progress**, Feb. 1980, p. 62-66.
62. Mucek, M. Laboratory detection of degree of carburization in ethylene pyrolysis furnace tubing. **Materials Performance**, Sept. 1983, p. 25-28
63. Kane, R.D. and Cayard, M. Select materials for High temperatures. **Chemical Engineering Progress**, March, 1995. p. 83-90.
64. Jeffcoat, P. J., Thorley, A. W. The influence of carburization on the structure and mechanical properties of a 9Cr-1Mo ferritic steel. *Liquid Metal and Engineering Technology*, BNES, London, 1984, p. 489-496.
65. Serna, A.; Vásquez, C.; Laverde, D.; Retamoso, C. Carburization of Fe-Cr-Mo Alloys in Environments with Hydrocarbons at High Temperature. Middle East Corrosion Conference, Dhahran, Saudi Arabia: 8 MECC – NACE 98, May 18–20, 1998, 15p.
66. Ravestain, M.H. Metal Dusting In Catalytic Reforming Furnace Tubes. **Corrosion** 97, USA: NACE 97, 1997, 12p.
67. Huczinsca, J. High Temperature performance of 9Cr-1Mo steel in hydrocarbon bearing medium. Eurocorr'97, European Federation of Corrosion, Event No. 208, Vol. II, p. 23-28. Norway, Sep. 22-25, 1997.
68. _____. Carburization and metal dusting of 9Cr-1Mo steel in refinery furnaces. EUROCORR'98, European Corrosion Congress, Event No. 221, Utrecht, Netherlands, Sept. 28-Oct. 1, 1998.
69. Swales, G. L. High temperature corrosion problems in the petroleum refining and petrochemical industries. International Conference on the behaviour of high temperature alloys in aggressive environments. Petten, Netherlands, October 15 – 18, 1979, 33p.
70. Crank, J. The mathematics of diffusion. Second Edition. New York: Oxford University Press, 1994, 400 p.
71. Geiger, G. and Poirier, D. Transport phenomena in Metallurgy. USA: Addison-Wesley, 1973, p. 429-544.
72. Foroulis, Z. A.. High temperature degradation of structural materials in environments encountered in the petroleum and petrochemical industries: Some mechanistic observations. **Anti-corrosion**, Nov. 1995, p. 4 – 9.

73. _____. Kinetics of gas-solid interactions. *Materials Science Forum*, Vol.154, 1994, p. 69-86.
74. Lai, G.Y. "High Temperature corrosion of engineering alloys". Metals Park, Ohio: ASM, 1990. pp. 117-144.
75. Bornstein, N. S. Reviewing Sulfidation Corrosion – Yesterday and Today. **JOM**, November 1996, pp. 37 – 39.
76. Ramanarayanan, T. A., Smith, S. N. Corrosion of Iron in Gaseous Environments and in Gas Saturated Aqueous Environments. *Corrosion*, vol. 46, January 1990, pp. 66 – 74.
77. Couper, A. S., Drawnieks, A. High Temperature Corrosion by Catalitically Formed Hydrogen Sulfide. *Corrosion*, vol. 18, August 1962, pp 291t – 298t.
78. Husen C. High Temperature Corrosion by Organic Sulfur Compounds. In *High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and its Compounds*. Foroulis, A. Z. Editor, 1970, pp. 187 – 207.
79. M.Schulte, A.Rahmel and M.Schütze. **Oxidation of Metals**, Vol. 49, Nos. 1/2, pp. 33-70,1998.
80. A. Dravnieks and G.H. Samans, **J. Electrochem. Soc.**, 105,183, 1958.
81. E.W. Haycock. High Temperature Metallic Corrosion of Sulfur and Its Compounds. **J. Electrochem. Soc.**,110-118, 1989.
82. F. Jamin-Changeart and S. Talbot-Besnard, *Memories Scie. Rev. Metall.*, LXII, 379, 1965.
83. C. Mathiron, J.C.Colson, and P.Barret, **Bull.Soc. Chim de France**, pp. 427, feb. 1969.
84. Stranford K.N. **Metallurgical Reviews**, Review 138, pp. 153-174, 1969.
85. K.Hauffe and A.Rahmel, *Z. Physikal. Chem.*, 1952, 152, 199.
86. I.Pfeiffer, *Z. Metallkunde*, 1958, 49, 267.
87. A. Brückman, S.Mrowec, and T.Werber, **Physics Metals Metallography**, 1961, 11, (5), 60.
88. L.Czerski, S.Mrowec, and T.Werber, **F. Electrochem. Soc.**, 1962, 109, 273.

89. A. Brückman, S.Mrowec, T.Werber, and J.Glewicz, **Nukleonika**, 1961, 6, 17.
90. A.Dravnieks, F. **Electrochem. Soc.**, 1955, 102, 435.
91. N.B.Pilling and R.E. Bedworth, **Inst.Metals**, 1923, 29, 529.
92. Zuñiga, L. Modelamiento y Simulación del Mecanismo de Oxidación en Aleaciones Ferríticas Fe-9Cr-1Mo modificadas, en Ambientes con Hidrocarburos a Alta Temperatura. Tesis de grado M.Sc. I. Q., Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002, 142p.
93. EUROPEAN FEDERATION OF CORROSION PUBLICATIONS “Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion”. – 1995.
94. JIS Z 2281. “Test Method for Continuous Oxidation Testing at Elevated Temperatures for Metallic Materials”. Japanese Institute for Standardization
95. ASTM G-54. “Standard Practice for Simple Static Oxidation Testing”. American Society for Testing and Materials, 1996.
96. Wagner, C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. **Acta metallurgica**. Vol. 17, February 1969. pp. 100 – 107.
97. Shatinsky, S. A., Hirth, J. P. and Rapp, R. A. A theory of multiphase binary diffusion. **Acta metallurgica**. Vol. 24, 1976. pp. 1071 – 1078.
98. Denny, Jones. Principles and prevention of corrosion. USA, 2^a Edición, 1996.
99. Kofstad, Per. High temperature corrosion. London: Elsevier Applied Science Publishers LTD, 1988.
100. NIST. Janaf thermochemical tables version 1.0. Gaithersburg, USA, 1993.

101. Nichols, J.R., **JOM**, January 2000pp. 28-35
102. Rapp, R. A. and Wang, G., Patent N° 5.492.727, “Method of Deposition Chromium and Silicon on a Metal to Form a Diffusion Coating”, Feb.20, 1996.
103. Dorado, C. A. Modelamiento y Simulación de la Carburación en el Acero Fe-9Cr-1Mo Modificado P91 a Altas Temperaturas. Tesis de grado M.Sc. I. Q., Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2004, xxxp
104. Serna A. y Afanador W. “Laboratorio de Corrosión a Alta Temperatura”. Piedecuesta, Instituto Colombiano del Petróleo, 2000. 165 p.
105. Grabke, H.J. and Guthrie, J.E. Points to be considered in carburization testing of alloys. **Materials and Corrosion**, Vol. 49, 1998. p. 278-281
106. Grabke, H. J. and Meadowcroft, D. A working party report on: Guidelines for methods of Testing and research in high temperature corrosion. EFC, Publication number 14, 1995, 223p.
107. ASTM. Standard Practice for Evaluation of metals exposed to carburization environments. ASTM, 1996. (ASTM G-79)
108. Rincón, S. L. y Florez, J. O. Diseño, carburación y puesta a punto de una cámara de carburación en vacío. Tesis de Grado Universidad Nacional, Bogotá, 1996.
109. Nesbitt, J. A. **Oxidation of Metals**. 1995. Vol. 44. Pp 309-338.
110. Goldestein, J.I. and Moren, A. E. **Metallurgical Transactions A**. 1978. Nov. pp . 1515-1525.
111. Bongartz, K.; Lupton, D. F.; y Schuster. H. **Metallurgical Transactions A**, 1980. Nov. pp 1883-1893.
112. Bongartz, K.; Schulten, R.; Quadackers, R. y Nickel, H. En: Corrosion Nace-1986. Jul. pp. 390-397.

113. Bongartz, K; Schulten, R.; Quadackers, R. y Nickel, H. **Metallurgical Transactions A**. 1989, Jun., pp. 1021-1028.
114. Engström, A.; Höglund, L. and Agren N. J. **Metallurgical Transactions A**. 1994, pp. 1127.
115. Sockel, H .G.; Christ, H.J. **Materials Science and Engineering**. 1987, pp. 119-124
116. Carvajal, Y. Estudio Cinético de la Oxidación a Alta Temperatura del Acero 9Cr-1Mo Modificado P91. Tesis de grado M.Sc. I. Met., Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002, 114p.
117. OUTOKUMPU. HSC Chemistry for Windows 4.0. Finlandia, June 30, 1999. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical database.
118. Gómez, C. J. Oxidación – Carburación Simultánea del Acero Ferrítico 9Cr-1Mo Modificado Grado P91, en Ambientes con Hidrocarburos a Alta Temperatura. Tesis de grado M.Sc. I. Met., Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2002, 133p.
119. Lai, G.L., High Temperature Corrosion of Engineering alloys, ASM International, 1990, p. 117
120. American Society for Testing and Materials. “Standard Practice for Microetching Metals and Alloys”. ASTM, 1999. (ASTM E - 407).
121. Birks, N. y Meier G. H. Introduction to high temperature oxidation of metals. London, primera edición, 1983, 198p.
122. Shacham, M. and Cutlip, M. B. Polymath Versión 4.1, 1998
123. Ashok, K. Somanathan, P. Mungole, M. y Singh, K. Study of oxidation behaviour of modified 9Cr1Mo ferritic steel at elevated temperatures and pressures. Indian Institute of Technology, India.
124. Khanna, A. S., Rodríguez, P., and Gnansmoorthy, J. B. Oxidation kinetics, breakaway oxidation, and inversion phenomenon in 9Cr-1Mo steels. **Oxidation of metals**. Vol. 26, Nos. 3 / 4, 1986. pp. 171 – 199.

125. Serna, A. Ecopetrol's integrity evaluation programme. A case study of a refinery furnace evaluation. **Technology, Law and Insurance**, London, 1997 (2), pp.85 – 93
126. Norton, J.F., Baxter, D.J., Santorelli, R., and F. Bregan, **Corrosion Science**, **35**, 1085 (1993).
127. Mrowec, S., **Oxidation of Metals**, **44**, 177 (1995).
128. Smith, K.F., **Met.Sci.**, **10**, 418 (1976).
129. Khanna, A. S., Rodriguez, P., and Gnanamoorthy, J.B., **Oxidation of Metals**, **26**, 171 (1986).