

Oxidación de alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado¹

Study of High-Temperature Oxidation of Modified 9Cr-1Mo Steel²

Oxidação de alta temperatura do aço ferrítico 9Cr-1Mo modificado³

*Darío Yesid Peña-Ballesteros⁴
Custodio Vásquez-Quintero⁵*

¹ Fecha de recepción: 10 de noviembre de 2010. Fecha de aceptación: 14 de julio de 2011. Este artículo se deriva de un proyecto de investigación denominado *Oxidación, carburación, sulfidación de aleaciones Fe-Cr-Mo en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura. Estudio cinético*, desarrollado por el grupo de investigación en Corrosión (GIC) y financiado por el ICP, Colciencias y la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

² Submitted on: November 10, 2010. Accepted on: July 14, 2011. This article results from the research project *Carburization and Sulfidation of Fe-Cr-Mo Alloys in High-Temperature Hydrocarbon Environments. Cinematic Study*, developed by the research group GIC and financed by the ICP, Colciencias and the Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

³ Data de recepção: 10 de novembro de 2010. Data de aceitação: 14 de julho de 2011. Este artigo se deriva de um projeto de pesquisa denominado *Oxidação, carburação, sulfidação de ligas Fe-Cr-Mo em ambientes com hidrocarbonetos a alta temperatura. Estudo cinético*, desenvolvido pelo grupo de pesquisa em Corrosão (GIC). Financiado por ICP, Colciencias, e Universidade Industrial de Santander, Bucaramanga, Colômbia

⁴ Ingeniero metalúrgico, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. Magíster en Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Doctor en Corrosión, University of Manchester Institute of Science and Technology. Profesor asociado, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, director de Laboratorio de Investigaciones en Corrosión (GIC), Universidad Industrial de Santander. Correo electrónico: dypena@uis.edu.co.

⁵ Ingeniero Metalúrgico, Universidad Industrial de Santander. Magister en Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Profesor titular, Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales, director del Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), Universidad Industrial de Santander. Correo electrónico: custodio@uis.edu.co

Resumen

Este artículo describe el comportamiento de la oxidación isotérmica del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado (ASTM A335-P91 modificado) utilizando la técnica gravimétrica discontinua en una atmósfera oxidante multicomponente ($\text{CO}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$) en fase gaseosa, a temperaturas de 550, 650 y 750 °C, y presión atmosférica. La técnica gravimétrica discontinua empleada en cada muestra se realizó mediante la ganancia de peso promedio por unidad de área *vs.* el tiempo de exposición de la muestra, que permitió observar que a temperaturas de 550 y 750 °C el acero presenta un comportamiento cinético parabólico; mientras que a 650 °C, un comportamiento cinético mixto paralineal, donde los valores experimentales de K_p [$\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$] correspondientes a 550, 650 y 750 °C son de 0,0336, 0,04633 y 0,26335, respectivamente. Los óxidos formados a 550 y 750 °C presentan dos tipos de capas de óxidos compuestas por una mezcla de óxidos de Cr y Fe. Se destaca que la cantidad de Cr disminuye de la capa interna a la capa externa, mientras que la concentración de Fe varía en sentido contrario. A 650 °C también se formaron dos capas de óxidos; sin embargo, no se detectó Cr en la capa externa.

Palabras clave

Anomalías gravimétricas, oxidación, acero férrio, corrosión del acero inoxidable.

Abstract

This work describes the behavior shown by the isothermal oxidation of modified 9Cr-1Mo (ASTM A335-P91) steel by using the gravimetric technique in a multi-component oxidizing atmosphere ($\text{CO}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$) in gas phase, at temperatures of 550, 650 and 750 °C and atmospheric pressure. The gravimetric technique was used discontinuously by means of gained weight per unit area *vs.* exposure time of the sample. This showed that, at temperatures of 550 and 750 °C, steel presents a parabolic kinetic behavior while, at 650 °C, it presents a mixed-linear kinetic behavior with experimental values of K_p [$\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$], for 550, 650 and 750 °C, were 0.0336, 0.04633 and 0.26335 respectively. The oxides formed at 550 and 750 °C had two types of oxide layers composed by a mixture of oxides of Cr and Fe. Here, the amount of Cr decreases from the inner to the outer layer, while the concentration of Fe appears the other way around. At 650 °C, two oxide layers formed as well, but Cr was not detected in the outer layer.

Key words

Gravimetric anomalies, oxidation, ferritic steel, stainless corrosion.

Resumo

Este artigo descreve o comportamento da oxidação isotérmica do aço ferrítico 9Cr-1Mo modificado (ASTM A335-P91 modificado) utilizando a técnica gravimétrica descontínua em uma atmosfera oxidante multicomponente ($\text{CO}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$) em fase gasosa, a temperaturas de 550, 650 e 750 °C, e pressão atmosférica. A técnica gravimétrica descontínua empregada em cada amostra foi realizada mediante o ganho de peso médio por unidade de área *vs.* o tempo de exposição da amostra, que permitiu observar que a temperaturas de 550 e 750 °C o aço apresenta um comportamento cinético parabólico; enquanto que a 650 °C, um comportamento cinético misto paralineal, aonde os valores experimentais de K_p [$\text{mg}^2/\text{cm}^4\text{h}$] correspondentes a 550, 650 e 750 °C são de 0,0336, 0,04633 e 0,26335, respectivamente. Os óxidos formados a 550 e 750 °C apresentam dois tipos de camadas de óxidos compostas por uma mistura de óxidos de Cr e Fe. Destaca-se que a quantidade de Cr diminui da camada interna à camada externa, enquanto que a concentração de Fe varia em sentido contrário. A 650 °C também se formaram duas camadas de óxidos; contudo, não foi detectado Cr na camada externa.

Palavras chave

Anomalias gravimétricas, oxidação, aço férrio, corrosão do aço inoxidável.

Introducción

Una herramienta ampliamente utilizada por los investigadores para estudiar los fenómenos de corrosión a alta temperatura en las plantas industriales es la simulación en conjunto de atmósfera industrial-material-temperatura. El fenómeno de oxidación a alta temperatura se evidencia, por ejemplo, en los equipos industriales de empresas refinadoras de petróleo, sobre todo en sus unidades viscorreductoras, hornos de crudo, calderas, reactores de unidades de *cracking* catalítico y otros.

La presente investigación consistió en simular en laboratorio las condiciones de atmósfera, material y temperatura presentes en las calderas utilizadas en la industria petrolera, con el fin de analizar la velocidad de oxidación del acero ASTM A335-P91 empleado en los procesos refinación del petróleo.

El mecanismo de formación de capas de óxidos sobre las aleaciones presenta tres estados típicos (George, 1990): el primero es la etapa inicial o etapa transitoria de la oxidación, en la cual los óxidos son formados por todos los elementos reactivos de la aleación y se establecen en la superficie; además, la cantidad de cada uno de estos óxidos es proporcional a la concentración del elemento en la aleación y la extensión de la oxidación en el estado inicial depende de la cantidad relativa y de la velocidad de crecimiento de los óxidos formados.

El segundo estado corresponde al estado estable de la capa de óxido, en el cual el período de oxidación ocurre cuando la velocidad es controlada por el crecimiento de una capa protectora de óxido. Invariablemente, este es un proceso controlado por difusión en estado sólido en la capa.

El último estado es la etapa de rompimiento de la capa de óxido, debido al desarrollo de esfuerzos crecientes en la capa mientras avanza su crecimiento, los cuales eventualmente pueden causar una falla por uno o más mecanismos de relajación (ampollamiento, esfuerzos cortantes y tensión), hasta lograrse la ruptura de la capa. Numerosos estudios experimentales llevados a cabo han determinado diversas leyes de crecimiento de películas según la clase de material

metálico, atmósfera, temperatura, presión y tiempo (Birchenall, 1981; Yurek, 1995; Lee y Bae, 2008).

Las tres leyes cinéticas que rigen las velocidades de oxidación son: 1) ley lineal: $X = K_l * t$; 2) ley parabólica: $X^2 = K_p * t$, y 3) ley logarítmica: $X^2 = K_e * \log(at + 1)$, donde K_l , K_p y K_e son las constantes de velocidad lineal, parabólica y logarítmica, respectivamente (George, 1990; González, 1971 y Birks y Meier, 1983).

1. Parte experimental

El material utilizado en la presente investigación corresponde a un acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado con Nb, V y N (ASTM A 335-P91), obtenido de tubos nuevos, sin tiempo de servicio, suministrados por el Instituto Colombiano del Petróleo y fabricados por Sumitomo Heavy Industries. La composición química de este acero, presentada en la Tabla 1, fue determinada por medio de espectrometría de emisión óptica, con un equipo SPECTROVAC 1000 DV4. Las muestras se obtuvieron del tubo por corte con discos abrasivos usando una cortadora Delta Abrasimet 2145 y microcortadora IsoMet 1000, marca Buehler. Las muestras fueron devastadas con papel abrasivo de SiC 320, 400 y 600, limpiadas ultrasónicamente y secadas.

Tabla 1. Composición química del acero ASTM A 335-P91 modificado

Elemento	% peso						
C	0,094	Si	0,370	Mo	0,965	Ti	0,009
Mn	0,431	Cu	0,020	V	0,204	Co	0,019
P	0,016	Ni	0,077	Al	0,029	Sn	0,006
S	0,006	Cr	8,618	Nb	0,086	Fe	Balance

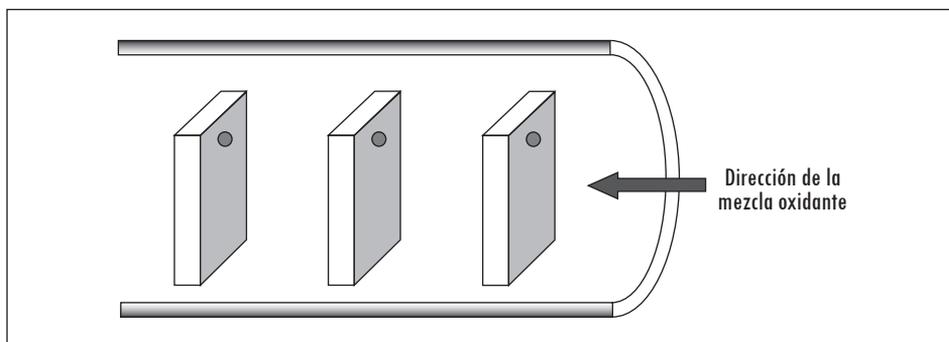
Fuente: presentación propia de los autores.

La experimentación se llevó a cabo en un horno horizontal de reactor tubular, desarrollado en un proyecto previo (Gómez, 2002), con un sistema que permite la entrada de una mezcla de gases oxidantes dentro de la cámara del reactor con un flujo constante de 150 cm³/min a una presión de 20 psi. La composición de la mezcla de gases es O₂(6%)–CO₂(10%)–CO(2%)–N₂(82%). Se escogió esta composición de mezcla por ser la más cercana a la atmósfera industrial de una caldera (Grabke y Meadowcroft, 1995; Reed, 1981).

En la Figura 1 se presenta un bosquejo de la ubicación de las muestras dentro del horno y la dirección de entrada de la mezcla oxidante. Se desarrollaron ensa-

yos de gravimetría discontinua según cuatro normas internacionales (Grabke y Meadowcroft, 1995; ASTM Standard G54-84, 1996; Jis Standard Z228, 1993; ASTM Standard A-335, 1995), empleando como temperaturas de trabajo 550, 650 y 750 °C y tiempos de residencia dentro del horno de 1, 10, 20, 50 y 100 horas. Entre tanto, las muestras se pesaron en una balanza analítica marca Mettler AE240. La observación de la microestructura se realizó con un microscopio óptico Olympus BX51, y la caracterización morfológica de los óxidos, con un microscopio electrónico de barrido en el modo de electrones secundarios, marca Cambridge Instruments Stereoscan 240. El microanálisis composicional de los óxidos se obtuvo por espectroscopia de energías dispersivas de rayos X.

Figura 1. Esquema de ubicación de las muestras de acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado dentro del reactor tubular del horno horizontal



Fuente: presentación propia de los autores.

Los valores de K_p para cada temperatura de trabajo se determinaron con la ayuda del *software* POLYMATH versión 4.02.

2. Resultados y discusión

Las mediciones gravimétricas para la oxidación a alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado hasta 100 horas de exposición en un ambiente oxidante multicomponente a temperaturas de 550, 650 y 750 °C, y a presión atmosférica, se realizaron por triplicado. De ahí se obtuvo un coeficiente de variación máximo de 9,20% (tablas 2a, 2b y 2c). Los resultados se promediaron y se esquematizan en la Figura 2, en la cual se aprecia la variación promedio de la ganancia de peso en mg/cm^2 de las muestras de acero *vs.* tiempo de exposición en horas de las muestras de acero.

Tabla 2a. Resúmenes estadísticos de las mediciones realizadas a 550 °C

Tiempo de exposición (h)	Mediciones (mg)			Promedio	Desviación estándar	Coef. de variación (%)
	1	2	3			
1	0,02819	0,03249	0,02898	0,02989	0,00228889	7,66
10	0,14531	0,15461	0,13811	0,14601	0,00827224	5,67
20	0,55434	0,56354	0,54724	0,55504	0,00817251	1,47
50	1,31687	1,32597	1,30927	1,31737	0,00836122	0,63
100	2,09121	2,10031	2,08391	2,09181	0,00821645	0,39

Fuente: presentación propia de los autores.

Tabla 2b. Resúmenes estadísticos de las mediciones realizadas a 650 °C

Tiempo de exposición (h)	Mediciones (mg)			Promedio	Desviación estándar	Coef. de variación (%)
	1	2	3			
1	0,46083	0,40898	0,45292	0,44091	0,0279336	6,34
10	0,67609	0,73746	0,74591	0,71982	0,0381062	5,29
20	0,98608	1,02937	0,97996	0,99847	0,0269346	2,70
50	1,46901	1,47816	1,4277	1,45829	0,0268839	1,84
100	4,75101	4,58453	4,60252	4,64602	0,0913679	1,97

Fuente: presentación propia de los autores.

Tabla 2c. Resúmenes estadísticos de las mediciones realizadas a 750 °C

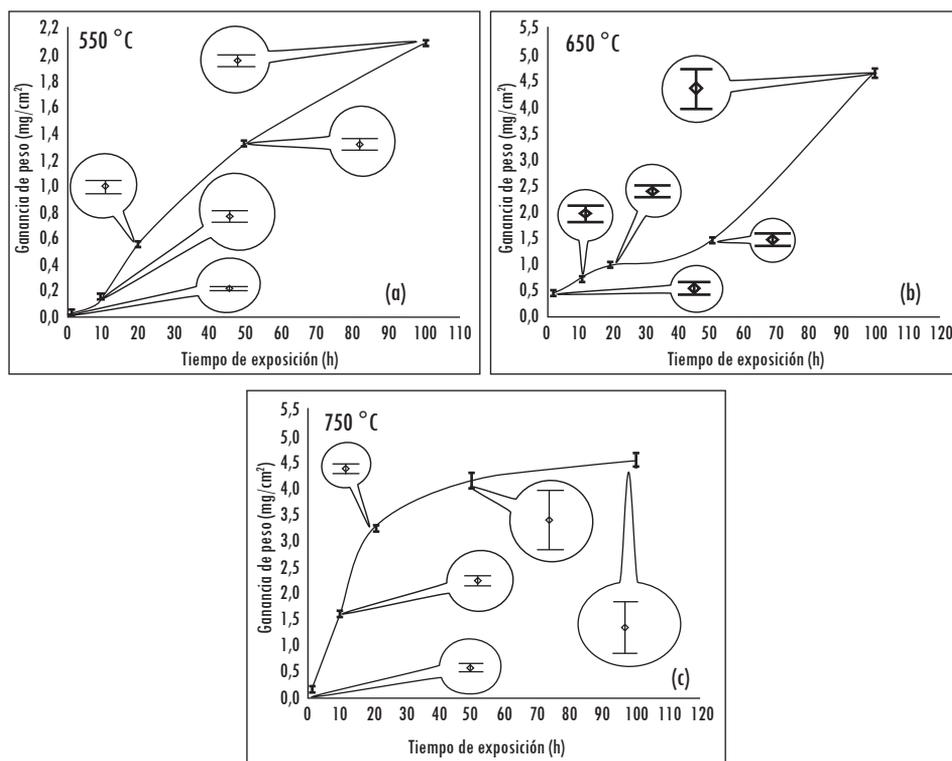
Tiempo de exposición (h)	Mediciones (mg)			Promedio	Desviación estándar	Coef. de variación (%)
	1	2	3			
1	0,10965	0,09918	0,11931	0,10938	0,0100677	9,20
10	1,68912	1,63997	1,64935	1,65948	0,0260939	1,57
20	3,20971	3,18791	3,2412	3,21294	0,0267914	0,83
50	4,25016	4,20541	3,94928	4,13495	0,162344	3,93
100	4,48365	4,69538	4,42576	4,53493	0,141936	3,13

Fuente: presentación propia de los autores.

En la Figura 2a puede observarse que el acero expuesto a 550 °C desarrolla productos de corrosión que se ajusta a leyes cinéticas de tipo parabólico; en la Figura 2b, que a 650 °C los productos de corrosión formados sobre el acero hasta aproximadamente 40 horas de exposición nuevamente se ajustan a leyes cinéticas

de tipo parabólico, pero luego su comportamiento se ajusta a leyes cinéticas de tipo lineal, es decir, el ensayo de oxidación a 650 °C presenta un comportamiento de tipo paralineal. En la Figura 2c, después de 10 horas de exposición, se observa un comportamiento de tipo parabólico, por lo que en general es posible considerar el ensayo de oxidación a 750 °C como un comportamiento de tipo parabólico.

Figura 2. Ganancia de peso promedio vs. tiempo de exposición a presión atmosférica y temperaturas de 550 (a), 650 (b) y 750 °C (c), para el acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado



Fuente: presentación propia de los autores.

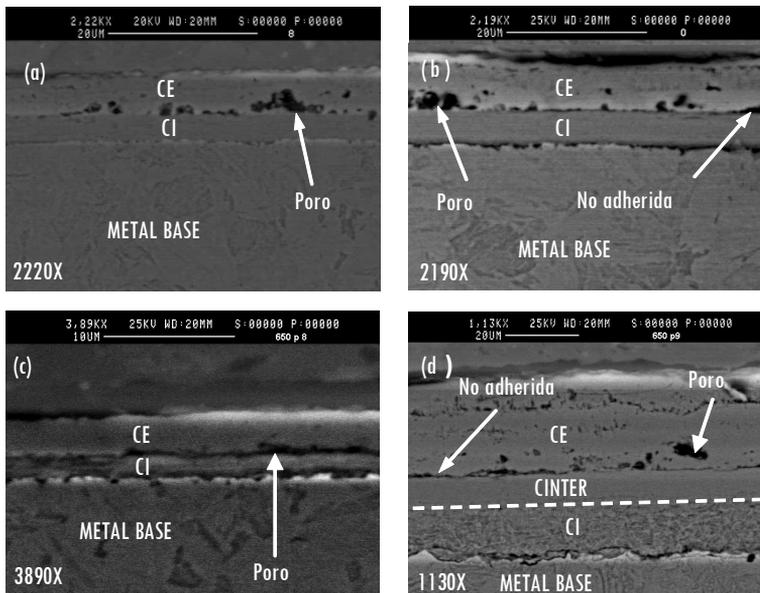
La ganancia de peso promedio observada en el acero (Figura 2) se explica inicialmente por la adsorción de la especie gaseosa (el oxígeno de la mezcla oxidante) sobre la superficie del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado, que posteriormente reacciona con los elementos reactantes de dicho acero (Cr y Fe) para iniciar la oxidación con la formación de núcleos de óxidos, los cuales se observaron luego de transcurrida una hora de exposición. Posteriormente, los núcleos crecen lateralmente hasta formar una capa delgada de óxido sobre toda la muestra.

Con el transcurso del tiempo, la interfase capa de óxido-atmósfera oxidante se satura de iones de oxígeno, que se difunden hacia el interior de la capa y reaccionan con los iones de hierro y cromo, aumentando el espesor de la película de óxido hasta superar su valor máximo, induciendo la formación de esfuerzos cortantes que producen defectos tipo poro y grietas. Ello permite una nueva exposición del sustrato metálico a la especie gaseosa oxidante y así dar nuevamente inicio al ciclo de oxidación local.

El análisis gravimétrico de las muestras oxidadas a temperaturas de 550 y 750 °C presenta un comportamiento parabólico: inicialmente se observa una acelerada ganancia de peso promedio que luego se estabiliza. Este comportamiento es característico del tipo de cinética de crecimiento parabólico de capa de óxido (George, 1990; Kumar et ál., 1987; Jones, 1996; González, 1971; Birks y Meier, 1983).

Las microfotografías de la sección transversal de las muestras oxidadas a 550 y 650 °C, a presión atmosférica durante 50 y 100 horas, presentadas en la Figura 3, detallan aspectos morfológicos obtenidos por SEM. La Tabla 3 presenta la cuantificación de los elementos presentes en las capas de óxidos formadas.

Figura 3. Micrografías SEM-SE de los detalles morfológicos de las muestras de acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado oxidadas a presión atmosférica a 550 °C durante 50h (a) y 100h (b), y a 650 °C durante 50h (c) y 100h (d)



Fuente: presentación propia de los autores.

En las morfologías de las muestras evaluadas a 550 y 650 °C, presentadas en la Figura 3, se observan defectos tipo poro en la interfase y, a través de las capas de óxido, indicios de desprendimiento de la capa externa e interna, mostrados como espacios vacíos de tamaño considerable en la interfase de las capas interna y externa.

Tabla 3. Cuantificación de elementos presentes en las capas mediante la técnica EDS sobre las muestras oxidadas a 550 y 650 °C

Tiempo de exposición (h)	Tipo de capa	%W O	%W Cr	%W Fe
Oxidación a 550 °C				
50	Capa interna (CI)	33,08	11,45	55,51
	Capa externa (CE)	35,20	1,13	63,67
100	Capa interna (CI)	20,80	13,55	65,65
	Capa externa (CE)	21,00	2,10	76,90
Oxidación a 650 °C				
50	Capa interna (CI)	23,73	17,13	59,14
	Capa externa (CE)	30,92	-	69,08
100	Capa interna (CI)	21,31	15,40	61,97
	Capa intermedia (CINTER)	22,68	13,50	62,26
	Capa externa (CE)	24,95	-	75,05

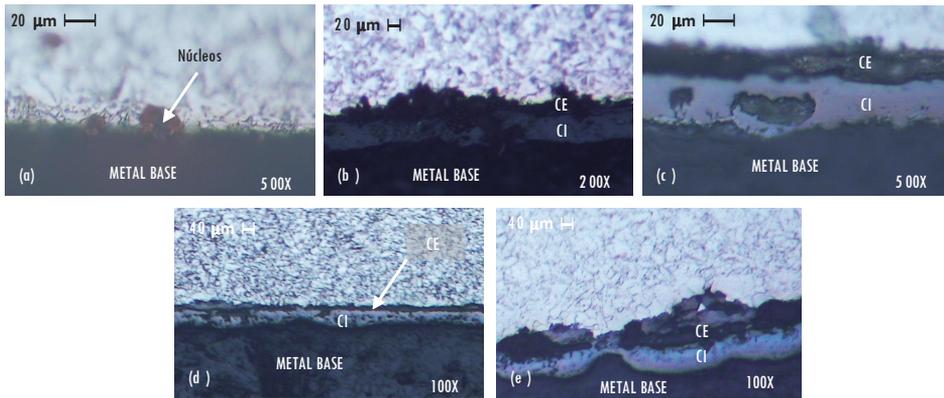
Fuente: presentación propia de los autores.

Como se observa en los datos presentados en la Tabla 3, el incremento del %Cr y %Fe de 50 a 100 horas de exposición a 550 y 650 °C se atribuye al crecimiento lateral de los núcleos de óxidos, los cuales conforman progresivamente la capa que cubre la superficie de la muestra expuesta. Según los resultados experimentales a 650 °C, el incremento de la ganancia de masa entre las 50 y 100 horas de exposición se debe a la mayor activación de la difusión en estado sólido de los iones de hierro y cromo, del metal base hacia la capa de óxido formado, que genera la capa de óxido intermedia y, consecuentemente, aumenta el espesor de la capa de óxido total. Este aumento de espesor produce esfuerzos cortantes de relajación que promueven 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.

Las figuras 4 y 5 presentan las micrografías de la sección transversal de las muestras oxidadas a 750 °C a presión atmosférica con tiempos de exposición de 1, 10, 20, 50 y 100 horas, obtenidas a través de un microscopio óptico y un microscopio electrónico de barrido SEM, respectivamente. La Tabla 4 presenta

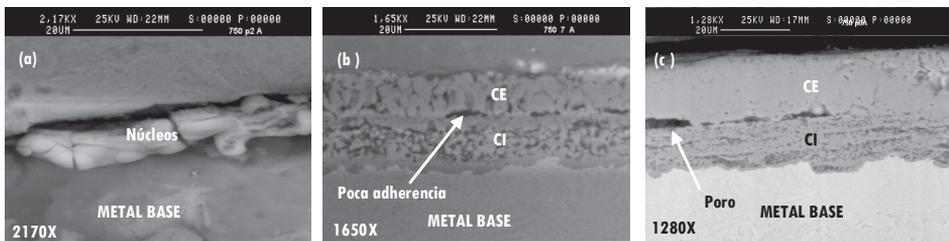
la cuantificación por medio de la técnica EDS de los elementos presentes en las capas de óxidos formadas a 750 °C.

Figura 4. Micrográficas tomadas en un microscopio óptico de las muestras de acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado oxidadas a presión atmosférica y 750 °C durante tiempos de exposición de 1 h (a), 10 h (b), 20 h (c), 50 h (d) y 100 h (e)



Fuente: presentación propia de los autores.

Figura 5. Micrográficas SEM de las muestras oxidadas a 750 °C a presión atmosférica. (a) 1 h, presencia de núcleos de óxidos de Fe y Cr con espesores entre 0,5 y 0,9 μm; (b) 50 h, dos capas de óxido con un espesor total de 20 μm; (c) 100 h, se observan dos capas de óxido con un espesor total de 45 μm



Fuente: presentación propia de los autores.

Tabla 4. Cuantificación de elementos presentes en las capas mediante la técnica EDS sobre las muestras oxidadas a 750 °C

Tiempo de exposición (h)	Tipo de capa	%W O	%W Cr	%W Fe
1	Núcleo	17,55	7,13	75,32
50	Capa interna (CI)	22,33	8,97	68,69
	Capa externa (CE)	22,27	1,62	76,11
100	Capa interna (CI)	23,46	13,95	62,60
	Capa externa (CE)	25,11	0,46	74,43

Fuente: presentación propia de los autores.

De acuerdo con los resultados presentados en las figuras 4 y 5 y en la Tabla 4, puede apreciarse que a 750 °C y una hora de exposición, las muestras de acero presentan formación de núcleos de óxido y el crecimiento de una película, en su mayoría conformada por óxidos de hierro y cromo. Por otra parte, a 750 °C y 10 horas de exposición, se observa un crecimiento lateral de una película adherida al acero con un espesor aproximado de 35 micrómetros. Finalmente, a 20, 50 y 100 horas de exposición y 750 °C se presenta una capa de óxido formado sobre la superficie del acero en la cual no se aprecian indicios de desprendimiento, pero sí espacios vacíos en la interfase de las capas interna y externa; además, se observa la presencia de defectos tipo poro.

En la muestra de acero expuesta a 50 horas y 750 °C se observa, en las figuras 4 y 5, una capa de óxido homogénea formada sobre la superficie del metal. Esta capa de óxido se divide en dos subcapas (una interna y una externa). La capa interna presenta menos cantidad de poros en comparación con la capa externa. Según el análisis reportado por SEM-EDS, la cantidad de cromo presente disminuye desde el metal base a la capa externa. También se observa el incremento de la cantidad de cromo en la interfase metal-capla interna comparado con el sustrato metálico, atribuido a la difusión del cromo hacia la superficie del metal.

En la muestra de acero expuesta a 750 °C durante 100 horas, en las figuras 4 y 5, se observa una capa de óxido homogénea. Esta capa de óxido también se divide en una capa interna y una capa externa e interna. Se observan grietas entre las dos capas, que ocasionan el desprendimiento de la capa externa y exponen nuevamente al metal base. Según los análisis de SEM-EDS, la cantidad de cromo disminuye hacia la capa externa y nuevamente se observa el incremento de la cantidad de cromo en la interfase metal-capla.

En los ensayos de 550 y 750 °C se observan dos capas de mezcla de óxidos de hierro y cromo, tanto en la capa interna como en la externa; se destaca que la cantidad de Cr en la capa interna es mayor que en la capa externa y la cantidad de Fe es mayor en la externa que en la interna. El ensayo a 650 °C presentó en su capa externa, a diferencia del de 550 y 750 °C, solamente óxidos de hierro, y al alcanzar las 100 horas de exposición la muestra exhibió tres películas de óxidos donde la capa intermedia fue la más compacta y su contenido de cromo fue menor, comparado con el presente en la capa interna. En la Tabla 5 se presentan los valores aproximados de K_p para las curvas presentadas en la Figura 2 y los defectos de las capas formadas.

Tabla 5. Resumen de los ensayos de oxidación a alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado

Temp. de oxidación (°C)	Valor de K_p [$\text{mgcm}^{-4}/\text{h}$]	Ley de crecimiento	Tiempo exposición (h)	Tipos de capas	Espesor (μm)
550	0,03366	Parabólico	1	Núcleos de óxidos de Fe-Cr	0,6-0,8
			10	2 capas-capa externa más defectos	4-4,4
			20	2 capas-capa externa más defectos	7,45
			50	2 capas-capa externa más defectos	9,78
			100	2 capas-capa externa más defectos	11,38
650	0,04633	Paralineal	1	Núcleos de óxidos de Fe-Cr	0,4-0,8
			10	1 capa-pocos defectos	3
			20	2 capas-capa externa más defectos	4,5
			50	2 capas-las capas no están bien adheridas	4,6
			100	3 capas-la externa más defectos y menos adherida a la capa intermedia, la capa interna con pocos defectos	46,2
750	0,26335	Parabólico	1	Núcleos de óxidos de Fe-Cr	0,5-0,9
			50	2 capas-capa externa más defectos	20
			100	2 capas-capa interna tiene más defectos que la capa externa	45

Fuente: presentación propia de los autores.

A 750 °C, el aumento de la ganancia de peso promedio en las muestras expuestas al ambiente oxidante es gradual, debido al mismo fenómeno de difusión que se presenta a 650 °C y junto con la oxidación selectiva de cromo a esta temperatura, bloquean los cationes de Fe, Cr y aniones de oxígeno para hacer más lento y gradual el proceso de difusión de dichas especies. Utilizando el análisis gravimétrico se deduce que para el fenómeno de oxidación a alta temperatura del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado a una temperatura de 550 °C, la capa de óxido formada es más protectora al compararlo con los resultados a 650 y 750 °C.

3. Conclusiones

El comportamiento cinético del proceso de oxidación isotérmica por la técnica gravimétrica discontinua del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado, a temperaturas de 550 °C y 750 °C y a presión atmosférica en fase gaseosa multicomponente ($\text{CO}_2\text{-CO-O}_2\text{-N}_2$), es de tipo *parabólico* de la forma $X^2 = K_p \cdot t$. El comportamiento cinético del proceso de oxidación isotérmica a 650 °C, evaluado a las mismas condiciones anteriores, es de tipo *paralíneal*, donde el valor de Kp reportado obedece al tiempo de exposición entre 10 y 50 horas. El valor de la constante Kp del comportamiento cinético es de 0,03366, 0,04633 y 0,26335 en $\text{mg}^2/(\text{cm}^4 \text{ h})$ para 550, 650 y 750 °C, respectivamente.

La presente investigación muestra que para el acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado la capa de óxido formado es altamente protectora a 550 °C en un ambiente oxidante a presión atmosférica; además, se evidencia una menor protección de la capa a 650 y 750 °C con una velocidad de ganancia de peso promedio mayor. El acero estudiado en la presente investigación presenta solamente oxidación en la superficie externa del metal expuesto. Los óxidos formados sobre las muestras del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado expuestas a 550 y 750 °C presentan dos capas de óxidos compuestas por óxidos de Cr y Fe. La capa interna se caracteriza por que evidencia mayor cantidad de Cr que el presente en la capa externa. Las capas de óxidos formados sobre las muestras expuestas a 650 °C se caracterizan porque solamente en la capa externa presenta óxidos de hierro, mientras que en la interna presenta óxidos de Cr y Fe.

El cambio del comportamiento cinético de parabólico a lineal que presenta el acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado expuesto a presión atmosférica de la mezcla oxidante a 650 °C, se debe principalmente a la excesiva ganancia de peso promedio y, por consiguiente, el aumento del espesor de la capa de óxido entre 50 y 100 horas de exposición, junto con los esfuerzos cortantes de relajación que se generan dentro del óxido, inician la formación de microgrietas, macrogrietas, desprendimientos localizados y, por lo tanto, pérdida de adherencia entre las capas, hasta llegar a la fractura y pérdida de la capa de óxido formado.

Referencias

- ASTM STANDARD A-335. *Standard specification for seamless ferritic alloys-steel pipe for high-temperature service*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1995.
- ASTM STANDARD G54-84. *Standard practice for simple static oxidation testing*. West Conshohocken, PA: ASTM International, 1996.
- BIRCHENALL, G. E. A brief history of the study of oxidation of metals and alloys. En: NACE (ed.). *High temperature corrosion*. San Diego: s. e., 1981, pp. 3-7.
- BIRKS, N. y MEIER, G. H. *Introduction to high temperature oxidation of metals*. London: Edward Arnold, 1983.
- GEORGE, Y. L. *High temperature corrosion of engineering alloys*. Materials Park, OH: ASM International, 1990.
- GÓMEZ, C. J. *Oxidación-carburación simultánea del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado grado P91, en ambientes con hidrocarburos a alta temperatura*. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2002.
- GONZÁLEZ, J. Corrosión metálica a temperaturas elevadas: Aspectos teóricos de la oxidación y sulfuración. *Revista Metalurgia CENIM*. 1971, vol. 7, núm. 4, pp. 307-317.
- GRABKE, H. J. y MEADOWCROFT, D. B. Guidelines for methods of testing and research in high temperature corrosion. En: Maney Publishing (ed.). *Prepared by the working party on corrosion by hot gases and combustion products*. London: The Institute of Materials, 1995.
- JIS STANDARD Z228. *Test method for continuous oxidation test at elevated temperatures for metallic materials, Japanese industrial standard*. s. l.: The Foundation of Osaka Science & Technology Center, 1993.
- JONES, D. *Principles and prevention of corrosion*. Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall, 1996.
- KUMAR, A. et ál. Study of oxidation behavior of modified 9Cr-1Mo ferritic steel at elevated temperature and pressure. *International Conference on Metallic Corrosion*, USA. 1987, pp. 3641-3650.
- LAVERDE, D.; GÓMEZ, T. y CASTRO, F. Continuous and cyclic oxidation of T91 ferritic steel under steam. *Corrosion Science*. 2004, núm. 46, pp. 613-631.
- LEE C. Y. y BAE, J. Oxidation-resistant thin film coating on ferritic stainless steel by sputtering for solid oxide fuel cells. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 516, pp. 6432-6437.
- REED, R. D. *Furnace operations*. Houston, TX: Gulf Publishing, 1981.
- YUREK, G. *Mecanismos de difusión controlantes de la oxidación de metales a alta temperatura*. Boston: Department of Materials Science and Engineering-MIT, 1995.