

# Corrosión a temperatura alta del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado P91, en atmósferas simuladas oxidantes-carburantes<sup>(1)</sup>

D. Y. Peña-Ballesteros\*, C. Vásquez-Quintero\*, D. Laverde-Cataño\* y A. Serna G.\*\*

## Resumen

La corrosión a temperatura alta en unidades de transformación de la industria química, petroquímica, carboquímica y termoeléctrica es de alto interés, debido a los costos generados por fallas repentinas causadas por el deterioro en las propiedades mecánicas de los metales, siendo la carburación de la matriz metálica el mecanismo de corrosión más importante produciendo pérdida de ductilidad y resistencia a la termofluencia. En esta investigación un acero 9Cr-1Mo modificado P91 se expuso a atmósferas simuladas oxidantes-carburantes simultáneas de mezclas gaseosas en equilibrio de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>, similares a las producidas en los equipos de la industria de refinación, a temperaturas entre 550 y 750 °C. Se analizó la evolución microestructural de la matriz metálica, también el crecimiento, evolución y el comportamiento de capas de óxidos y carburadas, estableciéndose el mecanismo de deterioro del material y la extensión de daño para tiempos superiores a 700 h de exposición.

## Palabras clave

Oxidación-carburación simultánea; Acero 9Cr-1Mo modificado; Corrosión a alta temperatura; Difusión en estado sólido.

# High temperature corrosion of 9Cr-1Mo ferritic steel P91 modified, in oxidizing-carburizing atmospheres

## Abstract

High temperature corrosion in processing units of the chemical, petrochemical, and thermoelectric carbochemical is of high interest, due to the costs generated by sudden failures caused by deterioration in the mechanical properties of metals, being the carburization of the metallic matrix the most important corrosion mechanism resulting in loss of ductility and creep resistance. In this research a 9Cr-1Mo modified steel P91 was exposed to simulated atmospheres oxidant-fuel gas mixtures simultaneous in equilibrium of CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>, similar to those produced in the refining industry, at temperatures between 550 and 750 °C. The microstructural evolution of the metal matrix was analyzed, also the growth, evolution and behavior of oxide layers and carburized, establishing the mechanism of deterioration of the material and the extent of damage for times exceeding 700 h of exposure.

## Keywords

Oxidation; carburization simultaneous; 9Cr-1Mo modified steel; High temperature corrosion; Solid state diffusion.

## 1. INTRODUCCIÓN

Debido al gran control que los gobiernos han venido haciendo desde hace algunos años, los sistemas de generación de energía deben disminuir sus emisiones progresivamente. En calderas que queman carbón, se pueden alcanzar eficiencias de hasta 45 %, si los parámetros de vapor se incrementan hasta una presión de 300 bares y temperaturas entre 600 - 650 °C. A estas temperaturas, los aceros de baja aleación comúnmente usados y de resistencia más alta a la corrosión son los 1 ó 2 % Cr, pero debido a algunos problemas de ter-

mofluencia recientemente se han venido utilizando los aceros 9 % Cr, como el P9, P92 y el E91<sup>[1]</sup>. Se ha demostrado, que a pesar de las temperaturas altas, estos aceros se comportan muy bien a la oxidación durante operación en atmósferas con aire<sup>[2 y 3]</sup>.

Sin embargo, se ha encontrado que los gases de combustión de las plantas que queman combustibles fósiles empleando un alto contenido de oxígeno, generan velocidades de corrosión sobre los aceros 9 % Cr con varias órdenes de magnitud superiores en comparación con las producidas por una atmósfera de aire<sup>[4-6]</sup>. Se cree que una de las principales

<sup>(1)</sup> Trabajo recibido el día 22 de julio de 2011 y aceptado en su forma final el día 7 de diciembre de 2011.

\* Grupo de Investigaciones en Corrosión (GIC), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

E-mail: [dypena@uis.edu.co](mailto:dypena@uis.edu.co), [custodio@uis.edu.co](mailto:custodio@uis.edu.co), [dlaverde@uis.edu.co](mailto:dlaverde@uis.edu.co)

\* RWD. [aserna@rwd.com](mailto:aserna@rwd.com)

razones para que los aceros con 9 % Cr tengan velocidades de corrosión tan altas en gases de combustión, es la presencia de vapor de agua, hecho bien registrado en la literatura<sup>[7-12]</sup>. En ambientes industriales petroquímicos, estos aceros entran en contacto con oxidantes gaseosos que contienen oxígeno, azufre, carbono y nitrógeno a un potencial de oxígeno relativamente bajo y temperatura alta. El oxígeno, azufre, carbono y nitrógeno en el medio ambiente pueden participar en la formación de incrustaciones, o alternativamente, las reacciones pueden producirse internamente para precipitar las fases del producto dentro del grano, o a lo largo de las fronteras de grano<sup>[5]</sup>.

Los ambientes en los que se presenta la oxidación-carburación simultánea son aquellos en donde el potencial químico del oxígeno tiende a ser bajo en presencia de un ambiente altamente carburante. Estos ambientes se encuentran en procesos de craqueo térmico de hidrocarburos, pirólisis del etileno, producción de carbón activado, pulvimetalurgia, y tratamientos térmicos de aceros, entre otros. Las fallas que se presentan en los materiales en dichas aplicaciones son atribuidas principalmente a la carburación interna alcanzada. Esta carburación es considerada como la responsable en la disminución de las propiedades mecánicas a alta temperatura, mientras es conocido que las variaciones en las condiciones de los procesos como el ciclado térmico y cambio en la resistencia a la termofluencia pueden fracturar y descostrar las capas protectoras de óxidos, logrando de esta manera acelerar los procesos de degradación<sup>[13]</sup>.

La carburación se observa en varias aplicaciones de las aleaciones base Fe-Cr-Ni a temperatura alta. El carbono es transferido desde las atmósferas gaseosas de CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, u otro tipo de hidrocarburos, al interior de la matriz metálica logrando formar carburos tipo M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> y M<sub>7</sub>C<sub>6</sub>. El crecimiento interno de este tipo de carburos produce una pérdida en la ductilidad a baja temperatura afectando la resistencia a la termofluencia ya sea positiva o negativamente, dependiendo de la composición química de la aleación<sup>[14]</sup>. Los aceros ferríticos para aplicaciones a temperatura alta son una serie de aleaciones que han evolucionado debido a la necesidad constante de optimizar los procesos, aumento de la vida de los componentes metálicos de los equipos, disminución en reparaciones y poder operar cada vez a más alta temperatura para lograr una mayor eficiencia en la conversión de las materias primas, lo que se traduce en mayor rentabilidad de los procesos.

De acuerdo con la evolución de este tipo de aceros, los primeros que fueron aplicados en los equipos de la industria de la refinación fueron los aceros al

carbono y carbono-manganeso cuya inestabilidad microestructural, la alta tendencia a la grafitización y la alta corrosión, limitaron su uso a temperaturas por encima de los 450 °C por la baja ductilidad que presentaban después de largos periodos de operación. La adición de molibdeno 0,5 a 1 % en peso y de cromo 1 al 12 % en peso, mejoró considerablemente la resistencia a la termofluencia, a la tendencia a la grafitización y a la corrosión, pudiéndose ser aplicados en procesos con medios más agresivos y temperaturas superiores a los 650 °C, dependiendo del cromo y del molibdeno adicionado<sup>[15]</sup>.

Estos tipos de materiales metálicos aunque poseen una resistencia inherente, a medida que se aumentan las temperaturas y los tiempos de exposición, se activan mecanismos de autodifusión que conducen a una descomposición microestructural, a una precipitación de carburos y a la formación de compuestos intermetálicos al interior de la matriz metálica produciendo un material con resistencia a la termofluencia transitoria; este efecto fue reducido considerablemente mediante la adición de elementos reactivos tales como el vanadio, tungsteno, titanio, niobio y nitrógeno que son altamente formadores de carburos y nitruros que permiten eliminar el carbono en solución sólida para convertirlos en compuestos de alta estabilidad termodinámica<sup>[16]</sup>. En aquellos procesos de la industria de la refinación del petróleo tales como la destilación primaria, viscosidad-reducción y coquización fluidizada en donde el acero 9 Cr- 1Mo modificado es expuesto a dos tipos de medios corrosivos<sup>[14 y 5]</sup>: el fenómeno de oxidación en las superficies exteriores de las tuberías y los procesos de craqueo producen difusión en la matriz metálica en forma de carbono provocando el fenómeno de carburación interna.

Estos dos anteriores procesos son más críticos en aquellas zonas en las cuales las tuberías son expuestas a radiación. A medida que las capas de coque crecen al interior de las tuberías los parámetros de operación de los equipos incrementan su severidad con el tiempo, debido a la caída de presión alta del sistema y a un aumento significativo de la temperatura de piel de la tubería por la resistencia que crea el coque a la transferencia térmica. La necesidad de mantener los niveles de productividad en los equipos hace que la temperatura del proceso tenga que ser incrementada, produciendo daños en los componentes metálicos, alta descomposición microestructural y una aceleración en los procesos de oxidación en el exterior de las tuberías y la difusión del carbono al interior de la matriz metálica. Para eliminar estas capas de coque se realizan limpiezas con aire y vapor de agua en exceso a 50 °C por encima de la temperatura normal de

operación o por procesos de eliminación mecánica<sup>[17]</sup>. En diferentes aplicaciones de aleaciones a temperatura alta se ha encontrado que bajo condiciones adecuadas de un ambiente oxidante carburante, se pueden generar películas de óxido protector  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $Cr_2O_3$  de alta coherencia y estabilidad termodinámica que pueden en cierto grado retardar la carburación interna.

Para el caso del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado (600 °C) usado en las viscorreductoras, se producen atmósferas multicomponentes ricas en gases carburantes y oxidantes tales como  $CH_4$ - $CO$ - $CO_2$ - $H_2$  y  $H_2O$  que dependiendo de la temperatura, el tiempo de exposición y las condiciones del ambiente se pueden presentar dos casos<sup>[18]</sup>:

- Cuando la inyección de aire y de vapor de agua se realiza en las condiciones de temperatura y de tiempo adecuados para la eliminación de las capas de coque se pueden obtener capas de óxido  $Cr_2O_3$  que servirán como barrera contra la carburación.
- Cuando el proceso de decoquizado se realiza a una temperatura excesiva durante largos periodos de tiempo, se producirá una atmósfera altamente carburante y presiones parciales de oxígeno que no son capaces de mantener la estabilidad termodinámica de las capas de óxido que se puedan llegar a generar.

De lo anterior se puede decir que para alcanzar un nivel de autoprotección se necesita una presión parcial de oxígeno que pueda generarse ya sea en proceso o en los procedimientos periódicos de decoquización con vapor de agua y aire en exceso<sup>[19 y 20]</sup>.

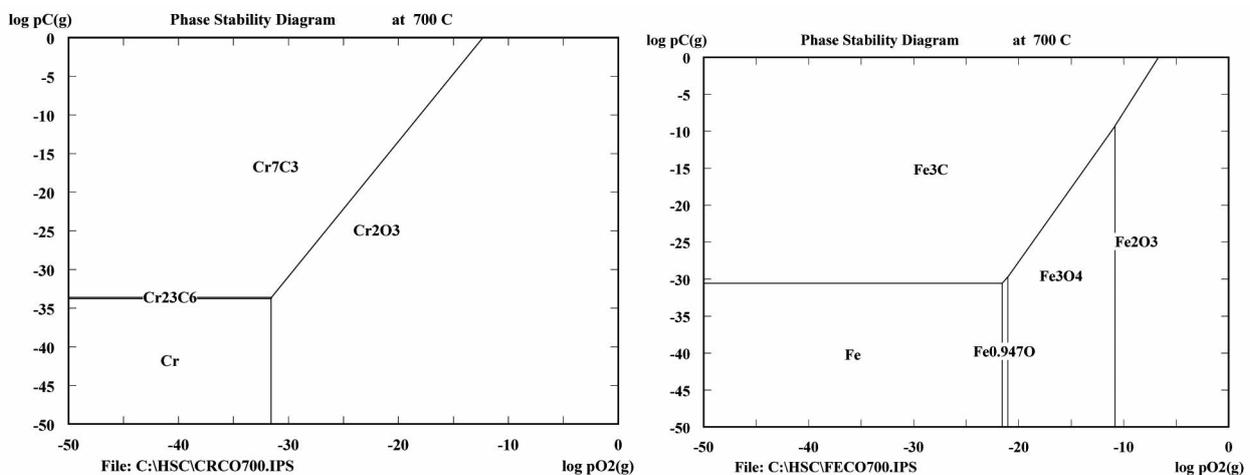
Debido al actual uso y aplicación del acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado con niobio y vanadio en

la industria de refinación y petroquímica se estudió el mecanismo de oxidación-carburación simultáneo con el propósito de determinar si en condiciones especiales de operación, genera autoprotección contra el fenómeno de carburación al interior de la matriz metálica.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para el planteamiento de la parte experimental se hizo necesario hacer un análisis previo de la termodinámica del sistema de oxidación-carburación simultánea, por medio del estudio de los diagramas isotérmicos de estabilidad de fases de los sistemas  $Fe-C-O_2$  y  $Cr-C-O_2$ , (Fig. 1). En estos diagramas se establecen las condiciones de los parámetros del ambiente gaseoso en equilibrio con los productos de corrosión considerados. Se realizaron tres pruebas preliminares que se describen en la tabla I, para los que se tuvieron en cuenta tres diferentes presiones parciales de oxígeno y a una temperatura de 700 °C con baja actividad de carbono; con el fin de determinar la presión parcial de oxígeno adecuada para la generación de capas de óxido protector, los resultados se presentan en la tabla II y figura 2.

Con estos resultados se pudo establecer que la presión parcial de oxígeno de  $1 \times 10^{-23}$  atmósferas es la más adecuada para el desarrollo experimental debido a que se obtuvo una capa de óxido delgada. Por lo tanto, las mejores condiciones que se usaron para el estudio del fenómeno de oxidación-carburación simultánea con autoprotección para el acero son:



**Figura 1.** Diagramas isotérmicos de estabilidad de fase para los sistemas  $Fe-C-O_2$  y  $Cr-C-O_2$  a 700 °C.

**Figure 1.** Isothermal diagrams of phase stability for the systems  $Fe-C-O_2$  and  $Cr-C-O_2$  at 700 °C.

**Tabla I.** Condiciones y composición del ambiente gaseoso para la realización de los ensayos preliminares a 700 °C

*Table I. Conditions and composition of the gaseous environment to carry out the preliminary tests, at 700 °C*

Probeta	PO <sub>2</sub>	CO (cm <sup>3</sup> /min)	CO <sub>2</sub> (cm <sup>3</sup> /min)	Tiempo de exposición (horas)
1	1 x 10 <sup>-23</sup>	60	60	300
2	1 x 10 <sup>-19</sup>	3	117	300
3	1 x 10 <sup>-16</sup>	0,5	119,5	300

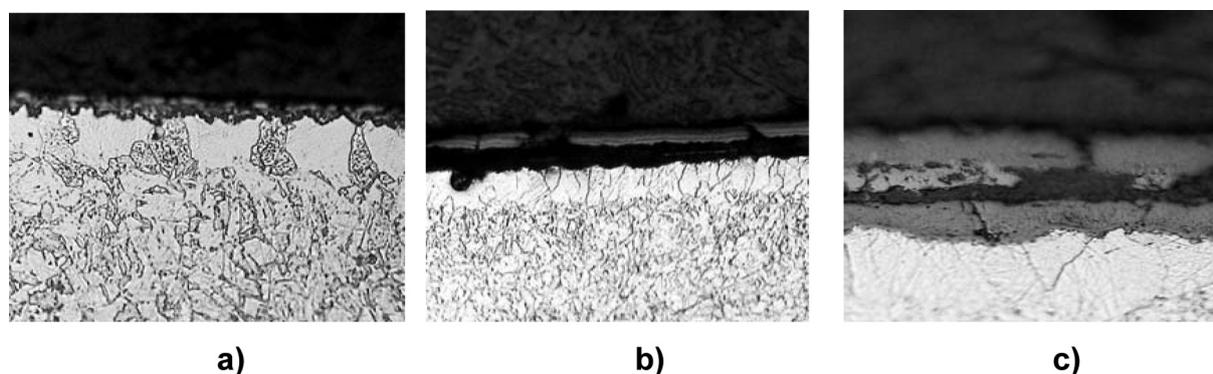
**Tabla II.** Extensión de daño alcanzada sobre las probetas de acero 9Cr-1Mo modificado en los ensayos preliminares a 700 °C

*Table II. Length of damage reached on the steel samples modified 9Cr-1Mo in preliminary tests at 700 °C*

PO <sub>2</sub> Atmosferas	Extensión de la capa de óxido (µm)	Extensión de la zona disminuida (µm)	Extensión Total (µm)
1 x 10 <sup>-23</sup>	5	10	15
1 x 10 <sup>-19</sup>	12	15	27
1 x 10 <sup>-16</sup>	20	25	45

- P<sub>O<sub>2</sub></sub> de 1 x 10<sup>-26</sup> atmósferas para asegurar la formación de una capa más rica en cromo.
- Actividades de carbono de 0,8 que asegura una atmósfera carburante.
- Presión total del sistema de 1 atmósfera.
- Temperaturas de ensayo de 550, 650 y 750 °C.

De acuerdo con estas condiciones se realizaron los cálculos para determinar las composiciones de las mezclas gaseosas en el equilibrio en el interior del reactor, y las composiciones de las mezclas gaseosas que se deberán introducir al reactor para que alcancen el equilibrio a cada una de las temperaturas. Los resul-



**Figura 2.** Micrografías obtenidas de las superficies de las probetas expuestas a los tres ambientes oxidantes: a) 400X P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 x 10<sup>-23</sup> atm, b) 400X P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 x 10<sup>-19</sup> atm y c) 200X P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 x 10<sup>-16</sup> atm a 700 °C.

*Figure 2. Micrographs of the surfaces of the specimens exposed to three oxidizing environment: a) 400X P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 x 10<sup>-23</sup> atm, b) 400X P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 x 10<sup>-19</sup> atm y c) 200X P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 x 10<sup>-16</sup> atm at 700 °C.*

**Tabla III.** Composición de la mezcla gaseosa en equilibrio para el fenómeno simultáneo de oxidación-carburación

*Table III. Composition of the gas mixture in equilibrium to reach the simultaneous carburizing oxidation*

T (K)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub></sub>	P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>co</sub>	P <sub>co<sub>2</sub></sub>
823	0,1572	0,4457	0,2679	3,23 x 10 <sup>-2</sup>	0,0917
923	0,1396	0,8465	0,010	6,37 x 10 <sup>-2</sup>	1,7 x 10 <sup>-4</sup>
1023	0,054	0,9434	5 x 10 <sup>-4</sup>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	1,17 x 10 <sup>-6</sup>

**Tabla IV.** Composición de la mezcla gaseosa en el interior del reactor para alcanzar el equilibrio para las tres temperaturas propuestas

*Table IV. Composition of the gas mixture inside the reactor to reach the equilibrium for three temperatures*

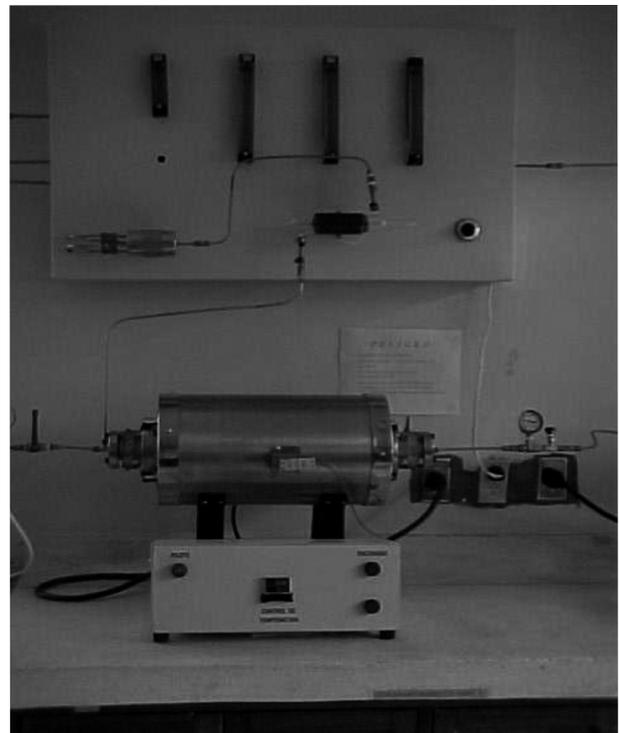
T (K)	% CH <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub>	% CO	% CO <sub>2</sub>
823	18	34	32	16
923	24	46	20	10
1023	28,6	41,34	21,08	8,59

tados de los cálculos de las composiciones de las mezclas gaseosas en equilibrio e inicial se pueden ver en las tablas III y IV.

Los ensayos se realizaron en un horno horizontal de resistencia eléctrica con reactor interno de mullita (Fig. 3), en el que fueron depositadas probetas del acero en trabajo de 20 mm x 10 mm x 5 mm. La preparación y manejo antes y después de los especímenes de prueba expuestos al ambiente corrosivo se hizo de acuerdo a lo recomendado por la Comisión Europea de Normas y Medidas en el numeral SMT4-CT95-2001<sup>[21]</sup>. Todos los ensayos se realizaron por triplicado.

### 3. RESULTADOS

En el análisis micrográfico de las imágenes SEM tomadas de los diferentes especímenes de prueba, se observó la formación de una capa de óxido compacto, compuesto principalmente de cromo, manganeso, hierro, aluminio y silicio. Se determinó que se presentó difusión alta desde el interior de la matriz metálica de aluminio y de silicio hacia la capa exterior de óxido, pese a que están presentes en cantidades muy bajas en la matriz metálica. El efecto que poseen estos dos elementos es que son los mayores responsables de mantener la estabilidad e influyen en la cinética



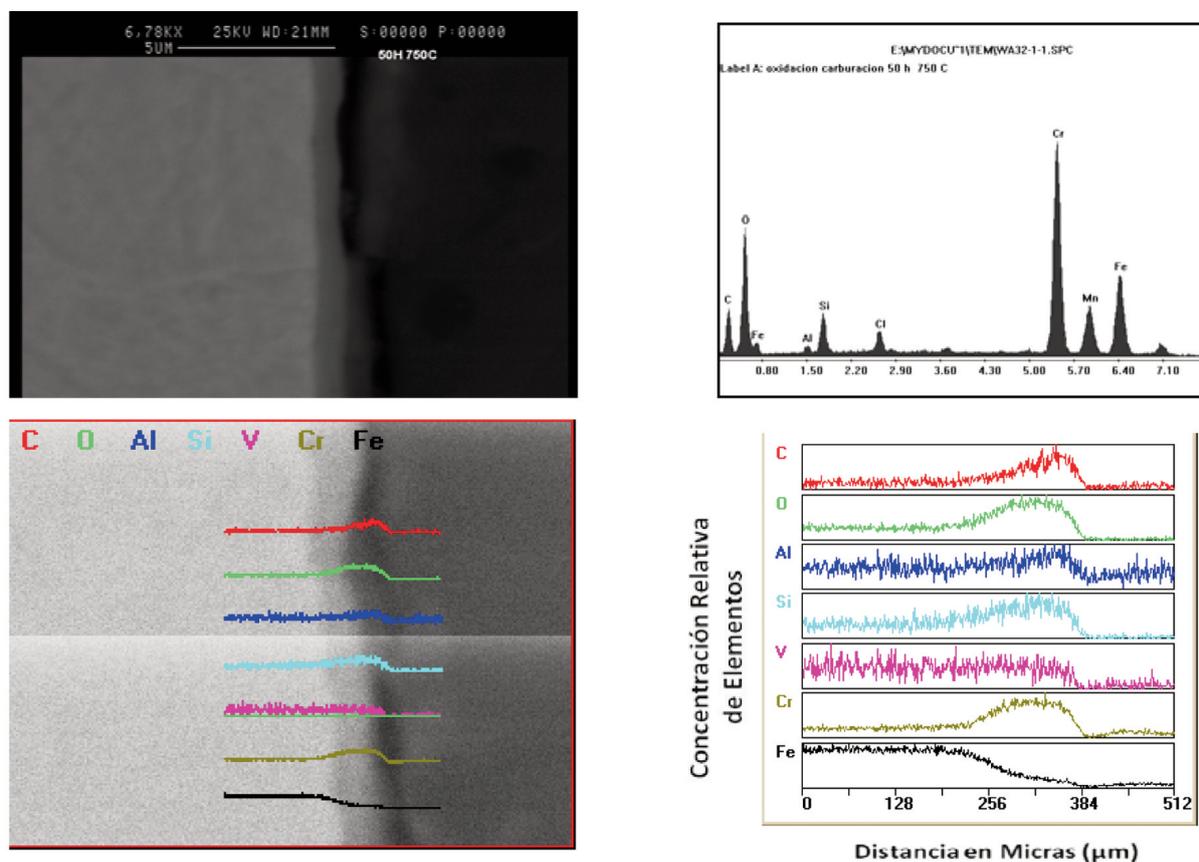
**Figura 3.** Montaje para la realización de los ensayos de oxidación-carburación simultánea.

*Figure 3. Assembly for carrying out the simultaneous carburizing-oxidation tests.*

de crecimiento de la capa de óxido que se ha generado en los diferentes tiempos de exposición. Adicional a lo anterior, tal como se ha reportado en los diferentes estudios de oxidación-carburación, el silicio y el aluminio crean un muy bajo nivel de adherencia del carbono libre que se presenta en este ambiente altamente carburante.

En la figura 4 se observa una capa de óxido altamente compacta y coherente que se logra generar en las primeras 50 h de experimentación, pero a medida que avanza el tiempo de exposición, la capa de óxido en la interfase con el ambiente gaseoso

empieza a fracturarse y a descomponerse aunque no llega al punto de desprenderse del metal, y en la interfase con la matriz metálica aun permanece compacta. Esto se debe a que tiene lugar una difusión baja de carbono a través de los defectos microestructurales que se presentan en la superficie de la capa de óxido como discontinuidades en su parte exterior, y además el nivel de carbono tiende a aumentar con el tiempo de exposición, el cual se considera responsable de este tipo de comportamiento, como se observa en los correspondientes espectros de composición.



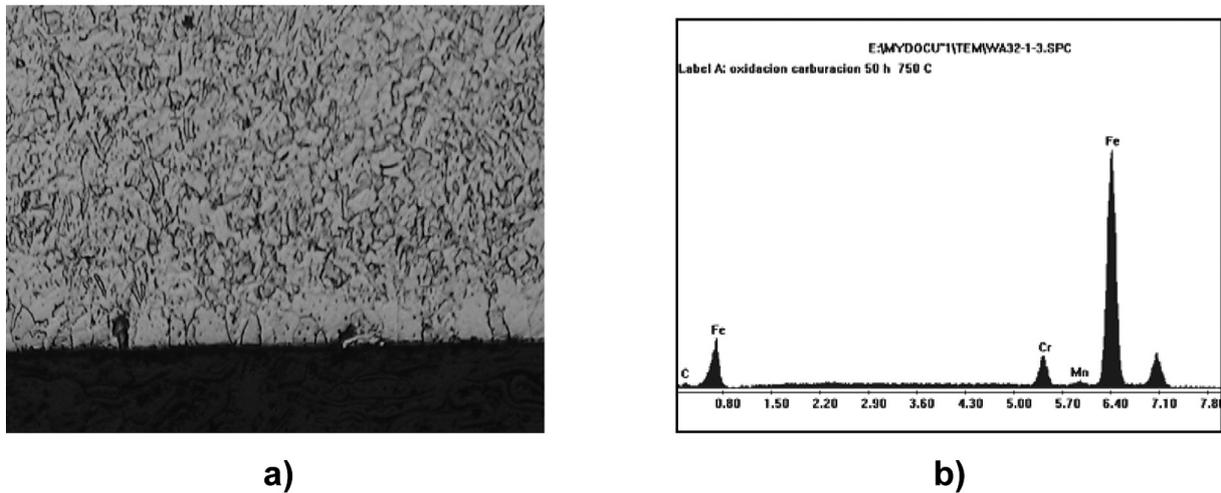
**Figura 4.** Imágenes SEM-EDX tomadas de la sección transversal para ensayos realizados a 750 °C en el ambiente de 28,6 % CH<sub>4</sub>, 41,34 % H<sub>2</sub>, 21,8 % CO y 8,59 % CO<sub>2</sub>.

*Figure 4. SEM-EDX images taken from the cross section of a specimen for tests performed at 750°C in the gaseous environment of 28.6 % CH<sub>4</sub>, 41.34 % H<sub>2</sub>, 21.8 % CO and 8.59 % CO<sub>2</sub>.*

Se determinó que el grado de difusión del carbono a través de la capa de óxido es muy bajo, y para el tiempo de exposición, no se ha alcanzado un nivel significativo de difusión al interior de la matriz metálica. Utilizando microscopía óptica convencional a 200X (Fig. 5) no se puede observar fácilmente la capa de óxido, sólo se identifica la zona disminuida en elementos activos y la interfase

con la matriz metálica con las siguientes características:

- Los niveles de carbono son bajos comparados con la composición de carbono que se presenta en la matriz metálica y en la capa de óxido exterior. Lo anterior se debe a la descomposición de los carburos debido a que no existe una concentración adecuada de cromo para mantener



**Figura 5. a)** Micrografía óptica tomada a 200X mostrando la zona disminuida en elementos activos y la estructura de la matriz metálica. **b)** Espectro de composición elemental de la zona disminuida en elementos activos.

*Figure 5. a) Optical micrograph taken at 200X showing the area decreased in active elements and structure of the metal matrix. b) Spectrum of elemental composition of the area decreased in active elements.*

su estabilidad. Dicho carbono, para compensar el desequilibrio electrónico por el flujo de cationes al exterior, migra hacia la matriz metálica creando niveles bajos de este elemento.

- El crecimiento de la zona disminuida es altamente dependiente del suministro de cromo al exterior de la capa de óxido y es directamente proporcional al tiempo de exposición.
- Al detallar la interfase con la matriz metálica se observa un leve engrosamiento de los carburos debido al carbono que ha difundido de la zona disminuida; este efecto es mayor para los tiempos más largos de exposición.

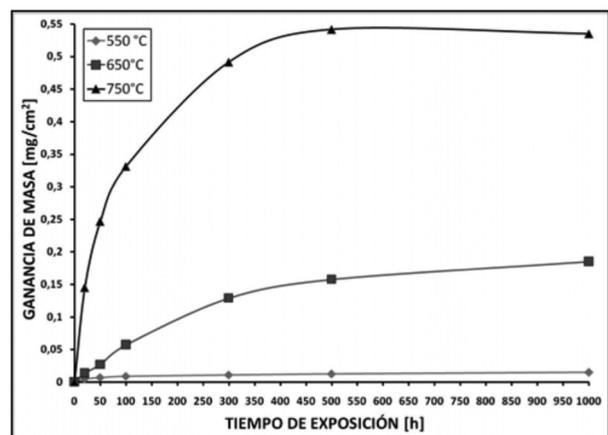
En la figura 6 se presenta la cinética de crecimiento de capas en el proceso de oxidación-carburación simultánea a temperaturas de 550, 650 y 750 °C.

El comportamiento en la cinética de crecimiento de los productos de oxidación para las temperaturas de 650 y 750 °C obedece a la ley de crecimiento parabólico estando de acuerdo con un proceso controlado por difusión en el estado sólido, característico de capas de óxido con carácter protector. Para la temperatura de 550 °C el cambio de masa con el tiempo es muy pequeño comparado con el cambio a las otras dos temperaturas de ensayo.

En la figura 7 se presenta la cinética de crecimiento de espesor de capa del óxido a la temperatura de 750 °C, la cual obedece a la ley de crecimiento parabólico lo que está de acuerdo con un proceso controlado por difusión en estado sólido.

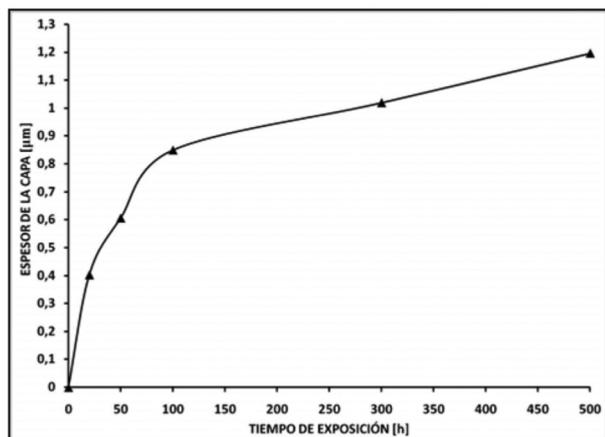
De acuerdo con los resultados obtenidos de la cinética de crecimiento de capas y la extensión alcanzada por el óxido en este ambiente simultáneo, se debe distinguir:

- La constante de crecimiento que corresponde a las capas de óxido generadas.
- La constante de crecimiento para la fase de carburo generada en la superficie de la capa de óxido.



**Figura 6.** Cinética de crecimiento de capas en el proceso de oxidación-carburación simultánea a temperaturas de 550, 650 y 750 °C.

*Figure 6. Kinetics of growth of the process of simultaneous oxidation-carburization at temperatures of 550, 650 and 750 °C.*



**Figura 7.** Extensión de la capa de óxido alcanzada a la temperatura de 750 °C.

*Figure 7. Extension of the oxide layer reached a temperature of 750 °C.*

En la tabla V se presentan los valores de la constante de crecimiento parabólico a partir de los resultados experimentales y cálculos teóricos, donde:

$K_{p_{TEÓRICA}}$ : corresponde a la constante de crecimiento parabólico calculada a partir de la ecuación (1):

$$K_p = \frac{K_R}{\rho_{\text{óxido}} K_i^{3/2}} D_{Cr}^{\text{óxido}} P_{Cr}^i \quad (1)$$

$$K_{p_{TEÓRICA}} = K_{p_{EXPERIMENTAL}} / \rho_{\text{óxido}}^2 \quad (\text{cm}^2\text{s}^{-1}) \quad (2)$$

La cual tiene en cuenta únicamente el crecimiento de una capa rica en cromo.

$\rho_{\text{óxido}}$ : corresponde a la densidad del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

$K_{p_{EXPERIMENTAL}}$ : corresponde a la constante de crecimiento parabólico obtenida a partir de los resultados de ganancia de masa en la presente investigación.

Como el proceso es controlado netamente por la difusión en el estado sólido, la constante de crecimiento parabólico obtenida experimentalmente corresponde al crecimiento de la capa rica en carburos y el crecimiento de una capa de óxido; así, se pueden establecer las constantes de crecimiento para los compuestos, por la diferencia que se encuentra entre los resultados teóricos, teniendo en cuenta el crecimiento único de una capa compacta de óxido de cromo y los resultados de la extensión de capa de óxido obtenidos experimentalmente en la presente investigación.

De los diferentes estados de evolución estructural que experimentan los materiales metálicos en los ambientes oxidantes-carburantes simultáneos, en esta

**Tabla V.** Constantes de crecimiento parabólico obtenidas a partir de los resultados experimentales y cálculos teóricos

*Table V. Parabolic growth constants obtained from experimental results and theoretical calculations*

T (K)	$K_p$ Teórica ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )	$K_p$ Experimental ( $\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ )
823	$5,2 \times 10^{-17}$	$9,24 \times 10^{-18}$
923	$2,48 \times 10^{-15}$	$6,03 \times 10^{-16}$
1023	$5,56 \times 10^{-14}$	$2,5 \times 10^{-15}$

investigación se alcanzó la evolución de las dos primeras etapas que corresponden a este mecanismo de degradación propuesto así:

- Etapa 1. Formación y crecimiento de la capa de óxido rica en cromo en un ambiente altamente carburante, y
- Etapa 2. Disolución de los carburos de cromo en la región subadyacente a la matriz metálica, formando la zona disminuida en elementos activos.

Para la cinética de crecimiento de la capa de óxido (Etapa 1) que se generó se pueden considerar cuatro pasos para su formación:

- Primer paso: La difusión del gas corrosivo a la superficie de los productos de corrosión formados inicialmente.
- Segundo paso: Reacción de disociación de moléculas en átomos o iones (carbono y oxígeno) que alcanzará el equilibrio con la superficie metálica.
- Tercer paso: Crecimiento de la capa de óxido protector debido a los procesos de difusión en el estado sólido de cationes y de aniones.
- Cuarto paso: Incorporación de metal procedente del interior de la matriz metálica que difunde al exterior de la capa de óxido reemplazando al metal perdido por la disociación del óxido formado.

En este caso el oxígeno y el carbono no compiten por reaccionar en la superficie metálica, y el oxígeno es el primer candidato para formar compuestos sobre la superficie. Como se ha mencionado, para este ambiente gaseoso simultáneo en el que se encuentra carbono y oxígeno libre, y de acuerdo a los parámetros del ambiente gaseoso, se pueden presentar dos casos, el primero que corresponde a una corrosión catastrófica en la que se presenta el efecto sinérgico de la oxidación exterior y una alta carburación al interior de la matriz metálica, y el segundo, que muestra que en

este tipo de ambientes, el material puede presentar un nivel de autoprotección mediante la formación de una capa de óxido altamente estable que inhibe la carburación al interior de la matriz metálica. Este último caso fue el que se presentó en las pruebas experimentales realizadas, donde se observó el crecimiento muy lento de una capa de óxido rica en cromo, y en ningún caso se observó la presencia de compuestos de carbono sobre la superficie ni al interior de las probetas metálicas.

Para la segunda etapa del mecanismo del fenómeno de oxidación-carburación simultánea, que es la disolución de los carburos de la zona subadyacente a la superficie, se determinó su longitud, como se muestra en la figura 8.

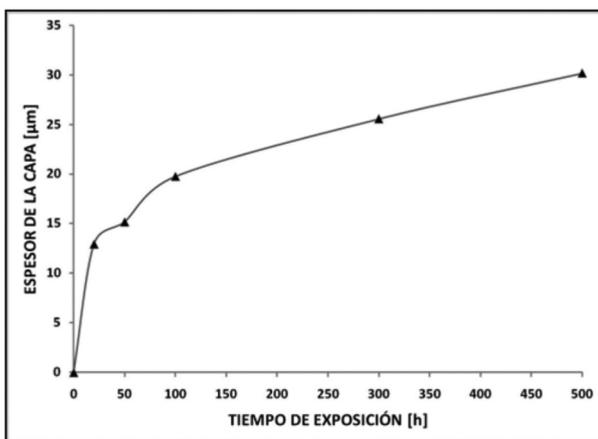
En la figura 8 se puede ver que el crecimiento de esta zona disminuida en elementos activos es altamente dependiente del suministro de elementos para mantener la estabilidad y el crecimiento de la capa de óxido protector. La solubilidad y difusividad del carbono en las aleaciones Fe-Cr es relativamente 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:  $C_C D_C \gg C_m D_m$ , donde  $C$  es la solubilidad,  $D$  es la difusividad,  $c$  es contenido de carbono y  $m$  denota principalmente el cromo y parcialmente el hierro. Cuando el contenido del carbono en la aleación alcanza el límite de solubilidad, el carbono en exceso se precipita en forma de carburos combinándose con los elementos metálicos.

Sin embargo, la concentración del carbono crítico necesario para precipitar carburos en la aleación se incrementa con la concentración de los elementos formadores de carburos. En aleaciones donde existe un agrietamiento periódico y regeneración de la capa de óxido externa, la formación de una zona interna de óxido que ha consumido parte del cromo por debajo de la superficie de la matriz, y la difusión al exterior de níquel, hierro y otros elementos, disminuye debido a la difusión baja que se presenta en estos dos estados, produciendo la zona disminuida en cromo, y por consiguiente, un incremento del carbono en la capa sub-superficial del tubo.

El anterior proceso hace difícil mantener los niveles de concentración del carbono requeridos para que sean estables. Como resultado, los carburos tienden a disolverse generando gradualmente una zona libre de carburación. La disolución de estos carburos incrementa el contenido de carbono en la matriz adyacente produciendo un gradiente de concentración del carbono entre la región subsuperficial de la aleación y el interior de las tuberías. Simultáneamente el carbono activado resulta del craqueo térmico de productos o de combustión incompleta del coque durante las operaciones de decoquización, los cuales producen una alta fuerza difusora de carbono, así los átomos del carbono difunden al interior de la aleación en donde los contenidos de cromo están en alta cantidad para precipitar carburos.

La combinación de estos procesos produce la formación de una zona libre de carburos y una zona interna carburada. Con exposición en servicio durante largos períodos de tiempo de los tubos de craqueo, la degradación de las estructuras superficiales es muy seria, la zona disminuida en elementos activos en la sub-superficie crece y el grado de disminución del cromo es alto. Consecuentemente en la zona de la interfase los carburos de la zona disminuida y la zona carburada llegan a ser inestables tendiendo a disociarse en la zona libre de carburo la cual gradualmente migra al interior.

En este comportamiento se puede encontrar que en el interior de la matriz metálica correspondiente a la interfase con la zona disminuida en elementos activos, se ha creado un pequeño engrosamiento y precipitación de carburos, que provienen del carbono que ha pasado a solución sólida y que ha encontrado la cantidad de cromo suficiente para nuclear y crecer en forma de carburos que llegan a ser estables. En la zona disminuida se alcanzan a observar los pequeños caminos de difusión preferencial del carbono que han pasado a solución sólida y se ubican en los límites de grano creando caminos preferenciales de difusión al interior de la matriz metálica; en este caso se crea una zona libre en carburos o zona disminuida en elementos.



**Figura 8.** Comportamiento de la zona disminuida en elementos activos.

*Figure 8. Behavior of zone depleted in active elements.*

#### 4. CONCLUSIONES

- Bajo las condiciones especiales (mezcla gaseosa compuesta por  $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4$ ) es posible obtener autoprotección contra la carburización interna para un acero ferrítico 9Cr-1Mo modificado con niobo y vanadio en un ambiente oxidante-carburante simultáneo.
- Se activaron otros mecanismos de difusión que permitieron que se incorporaran a la capa de óxido silicio, aluminio, manganeso y hierro que afectaron de manera significativa la estabilidad, adherencia y crecimiento de dicha capa.
- El nivel de difusión de carbono del ambiente exterior al interior de la matriz metálica es nulo, y de acuerdo al mecanismo de corrosión planteado únicamente se han alcanzado las dos primeras etapas de evolución del daño microestructural.
- En los ambientes oxidantes-carburantes simultáneos se propone el siguiente mecanismo de degradación: formación y crecimiento de la capa de óxido rica en cromo en un ambiente altamente carburante, y disolución de los carburos de cromo en la región adyacente a la matriz metálica formando la zona disminuida en elementos activos.

#### Agradecimientos

Al Grupo de Investigaciones en Corrosión-GIC y al Área de Tecnología de Materiales del Instituto Colombiano del Petróleo y a Colciencias por su apoyo financiero.

#### REFERENCIAS

- [1] R. Viswanathan, W.T. Bakker y J.D. Parker, *Advances in Material Technology for Fossil Power Plants*, Ed. Maney Materials Science, Londres, Inglaterra, 2001, pp.187-196.
- [2] M. Thiele, H. Teichmann, W. Schwarz y W.J. Quadackers, *VGB Kraftwerkstech* 77 (1997) 129-134.
- [3] M. Thiele, H. Teichmann, W. Schwarz y W.J. Quadackers, *VGB Kraftwerkstech* 2 (1997) 129.
- [4] K. Zabelt, B. Melzer y A. Reuter, *Proceedings Korrosion in Kraftwerken*, Vol. 11, Wurzburg, Alemania, 1999, pp. 99-111.
- [5] J. Y. Liu y S. C. Chang, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1021-1035.
- [6] W.J. Quadackers, M. Thiele, P.J. Ennis, H. Teichmann y W. Schwarz, *Proceedings EURO-CORR 97*, Vol. 2, Trondheim, Norway, 1997, P.S. Jackman y L.M. Smith (Eds.), Londres, Inglaterra, 1999, pp. 35-40.
- [7] I. Wolf, H.J. Grabke y D. Schmidt, *Oxid. Met.* 29 (1988) 289-306.
- [8] A. Rahmel y J. Tobolski, *Corros. Sci.* 5 (1965) 333-346.
- [9] S. Ling, T.A. Ramanarayanan y R. Petrovic-Luton, *Oxid. Met.* 40 (1993) 179-196.
- [10] P. Kofstad, *Proc. High Temperature Corrosion*, Ed. Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Londres, Inglaterra, 1988, pp. 246-546.
- [11] A.S. Khanna, P. Rodriguez y J.B. Gnana-moorthy, *Oxid. Met.* 26 (1986) 171-200.
- [12] C. T. Fujii y R. A. Meussner, *J. Electrochem. Soc.* 110 (1963) 1195-1204.
- [13] R.A. Perkins, *Proc. High Temperature Corrosion*, Vol. 6, R.A. Rapp (Ed.), NACE, Houston, EE.UU., 1983, p. 345.
- [14] P. Ganesan, G.D. Smith y C.S. Tassen, *Proc. Corrosion/95*, Paper 470, NACE, Houston, EE.UU., 1995.
- [15] T. Sasaki, K. Kobayashi, T. Yamaura, T. Kasuya y T. Masuda, *Kurashiki* 25 (1991) 78-87.
- [16] R. Viswanathan, M. Berasi, J. Tanzosh y T. Thaxton, *Proc. P.V.P.*, Vol. 201, Nashville, Tennessee, M. Prager y C. Cantzler (Eds), ASME, New York, EE.UU., 1990, pp. 97-104.
- [17] M. J. Bennett y J.B. Price, *J. Mater. Sci.* 16 (1981) 170-188.
- [18] R.W Swindeman, V.K Sikka, P.J Maziasz y D. A Canonico, *Proc. P.V.P.*, Vol. 374, San Diego, California, 1998, H.S. Mehta, W.H. Bamford et al. (Eds), ASME, New York, EE.UU., 1998, pp. 305-312.
- [19] D.C. Agarwal, U. Brill y Klöwer, *Proc. Corrosion/95*, Paper 471, NACE, Houston, EE.UU., 1995, p. 8.
- [20] H. J. Grabke y I. Wolf, *Mat. Sci. Eng.* 87 (1987) 23-33.
- [21] H.J. Grabke y D.B. Meadowcroft, *Guidelines for Methods of Testing and Research in High Temperature Corrosion*, European Federation of Corrosion Publications, Londres, Inglaterra, 1995, pp. 11-36.