



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**

**“Desarrollo de recubrimientos en
materiales para ambientes altamente
corrosivos a 500 y 600 °C”.**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA METALÚRGICA**

PRESENTA:

Laura Elizabeth Belly González

**DIRECTORES DE TESIS:
DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ
DRA: LUCÍA TELLEZ JURADO**



México, D. F.

ENERO 2014



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 04 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada: **“Desarrollo de recubrimientos en materiales para ambientes altamente corrosivos a 500 y 600° C”.**

Presentada por el alumno:

BELLY

GONZÁLEZ

LAURA ELIZABETH

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

B	1	1	0	8	7	9
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

DRA. LUCÍA TÉLLEZ JURADO

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

DR. MIGUEL SÁNCHEZ PASTÉN

DR. JESÚS GILBERTO GODÍNEZ SALCEDO



PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN

ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de Diciembre del año 2013, la que suscribe **Laura Elizabeth Belly González** alumna del Programa de **Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica**, con número de registro **B110879**, adscrita a la **Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas**, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los profesores; **Dr. José Federico Chávez Alcalá** y **Dra. Lucía Téllez Jurado** y cede los derechos del trabajo titulado **Desarrollo de recubrimientos en materiales para ambientes altamente corrosivos a 500 y 600 °C**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones **laurabelly_ipn@hotmail.com** y **laurabelly.ipn@gmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Laura Elizabeth Belly González
Nombre y firma del alumno(a)

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, de los cuales obtuve los medios necesarios para realizar mis estudios.

Al CONACyT por las becas otorgadas y por brindarme la oportunidad y los medios para realizar una estancia de investigación en una institución extranjera.

A los programas PIFI e INSTITUCIONAL-IPN por las becas otorgadas durante mis estudios de posgrado.

Al Dr. Federico Chávez Alcalá y a la Dra. Lucía Téllez Jurado por la dirección de esta tesis, por su apoyo, su tiempo y su paciencia en la realización de este proyecto.

Al DECHEMA Forschungsinstitut, al Profesor M. Schütze y al Dr. M. Galetz por brindarme la oportunidad de realizar una estancia de investigación en el instituto y por el apoyo que me ofrecieron para la realización de este proyecto.

Al staff del grupo "High Temperature Materials" (Mathias G., Johannes, Alex, Simone, Xabier, Ammar, Ceyhun (JJ), Raluca, Mario, Diana, Ali, Hans-Eberhard, Ellen, Melanie, Susann, Daniela, Mathias R. y Gerald), por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el instituto.

Al M. C. Juan Alcántara por el apoyo brindado durante la parte experimental de este proyecto.

ÍNDICE

ÍNDICE	ii
ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.....	iii
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT.....	viii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES.....	3
2.1 MATERIALES PARA ALTAS TEMPERATURAS.....	3
2.1.1 Materiales refractarios	3
2.1.1.1 Tantalio	3
2.1.1.2 Molibdeno	4
2.1.2 Aceros inoxidables	4
2.1.2.1 Clasificación de aceros inoxidables.....	5
2.1.2.2 Aceros inoxidables ferríticos.....	5
2.1.2.3 Aceros inoxidables austeníticos	5
2.2. CORROSIÓN	6
2.2.1 Factores que afectan la corrosión	6
2.2.2 Formas de corrosión.....	7
2.3 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.....	8
2.3.1 Mecanismo de formación del óxido.....	8
2.3.2 Principales mecanismos y factores de corrosión a alta temperatura	9
2.3.3 Principios termodinámicos de la corrosión a alta temperatura	10
2.3.4 Principios cinéticos de la corrosión a alta temperatura	11
2.4 TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO.....	13
2.4.1 Pack cementation.....	14
2.4.2 Recubrimientos híbridos	14
2.4.2.1 Silicatos modificados orgánicamente	16
2.4.3 Proceso sol-gel	17
2.4.3.1 Obtención de recubrimientos por la técnica sol-gel	18
2.4.3.2 Etapas del proceso.....	19
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	21
3.1 Descripción general.....	21

3.2 Materiales empleados	23
3.3. Metodología empleada.....	23
3.3.1 ETAPA 1. Evaluación del desempeño a alta temperatura de materiales recubiertos por pack cementation.....	23
3.3.1.1 Recubrimientos	23
3.3.1.2 Pre-oxidación	27
3.3.1.3 Pruebas de corrosión. Etapa 1.....	27
3.3.2 ETAPA 2. Evaluación del desempeño a alta temperatura de aceros sin y con recubrimientos híbridos.	28
3.3.2.1 Pruebas de corrosión de de los aceros sin y con recubrimiento.	29
3.3.2.2 Técnica de recubrimiento del acero	30
3.4 Caracterización de los materiales.....	33
3.4.1 Caracterización etapa 1.....	33
3.4.2 Caracterización etapa 2.....	33
CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	35
4.1 ETAPA 1. RECUBRIMIENTOS POR PACK CEMENTATION, PRE-OXIDACIÓN Y PRUEBAS DE CORROSIÓN	35
4.1.1 Recubrimiento de aluminio en muestras de tantalio y molibdeno	35
4.1.2 Recubrimiento de silicio en muestras de Tantalio y molibdeno.....	41
4.1.3 Pruebas de pre-oxidación en muestras de Tantalio y molibdeno	47
4.1.4 Pruebas de corrosión a elevada temperatura de los sustratos de Tantalio recubiertos	50
4.2. ETAPA 2. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO A ALTA TEMPERATURA DE ACEROS SIN Y CON RECUBRIMIENTO.....	54
4.2.1 Acero inoxidable austenítico 304 sin recubrimiento	54
4.2.2 Acero al carbono 1020 con y sin recubrimiento	57
CONCLUSIONES.....	65
REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS Y DE TABLAS

No.	Leyenda	Pág.
2.1	Clasificación de la corrosión por apariencia del metal corroído	8
2.2	Mecanismo de oxidación a altas temperaturas de un metal. Interacción entre el metal, el gas y la película de óxido	9
2.3	Esquema de la corrosión activa	10
2.4	Variación del espesor de la película de óxido según la ley cinética	13
2.5	Tetraedro de sílice [SiO ₄]	17
2.6	Estructura del polidimetilsiloxano (PDMS)	17
3.1	Diagrama del procedimiento de la etapa 1 para determinar el comportamiento de metales refractarios con recubrimientos por pack cementation	22
3.2	Diagrama del procedimiento de la etapa 2 para estudiar el comportamiento de aceros en atmósfera de incinerador de basura	22
3.3	Esquema del proceso de pack cementation	25
3.4	Imagen del horno utilizado para el proceso de pack cementation	26
3.5	Rampa de temperatura de enfriamiento y calentamiento empleada para pack cementation.	26
3.6	Reactor utilizado para las pruebas de corrosión	28
3.7	Esquema del horno y el sistema de alimentación de gases para las pruebas de corrosión	30
3.8	Reactor utilizado para la síntesis y preparación del sol	31
3.9	Equipo de inmersión-extracción utilizado para el depósito de los recubrimientos	32
4.1	Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de tantalio después del proceso pack cementation a) 10% Al y 2 %AlF ₃ y b) 15% Al y 5 %AlF ₃	35
4.2	Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de molibdeno después del proceso pack cementation a) 14% Al y 1% NH ₄ Cl y b) 7% Al y 2% NH ₄ Cl	36
4.3	Tantalio recubierto con Al por el proceso de pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Micrografía de la sección transversal del recubrimiento de aluminio mostrando la formación de una sola capa del intermetálico TaAl ₃	36
4.4	Aleación Mo-9Si-8B recubierta con Al por el proceso pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Micrografía de la sección transversal del recubrimiento de aluminio.	37
4.5	Escaneo lineal mostrando la distribución de Ta y Al en el recubrimiento	37

4.6	Escaneo lineal mostrando la distribución de Mo-Si-B y Al en el recubrimiento	
4.7	Ta recubierto con Al y usando como activador (a) NH_4Cl y (b) AlF_3	39
4.8	Imagen obtenida por EPMA del recubrimiento de Al por pack cementation	39
4.9	Mapeo elemental de Ta recubierto con Al usando EPMA en la sección transversal de la superficie metálica	40
4.10	Imagen obtenida por EPMA mostrando el recubrimiento de varias capas obtenido por aluminizado con la mezcla con 14% Al y 1% NH_4Cl	40
4.11	Mapeo elemental de la aleación Mo-Si-B recubierta con Al usando EPMA en la sección transversal de la superficie metálica	41
4.12	Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de tantalio después del proceso pack cementation con las mezclas: a) 25% Si y 5% NH_4Cl y b) 20% Si y 3% NH_4Cl	42
4.13	Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de molibdeno después del proceso pack cementation con las mezclas: a) 7% Si y 6% NH_4Cl y b) 15% Si y 5% NH_4Cl	42
4.14	Tantalio recubierto con Si por el proceso pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Imagen de la sección transversal obtenida por microscopía óptica, del recubrimiento de aluminio mostrando la formación de una sola capa del intermetálico TaSi_2	43
4.15	Aleación Mo-Si-B recubierta con Si por el proceso pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Imagen de la sección transversal del recubrimiento de silicio	43
4.16	Escaneo lineal por EPMA, mostrando la distribución de Ta y Si en el recubrimiento	44
4.17	Mapeo elemental del Ta recubierto con Si usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica	45
4.18	Escaneo lineal mostrando la distribución de Mo, Si y B en el recubrimiento sobre la aleación de molibdeno	45
4.19	Mapeo elemental de la aleación Mo-Si-B recubierta con Si usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica	46
4.20	Imagen obtenida por EPMA del recubrimiento de Si por pack cementation sobre Tantalio	46
4.21	Imagen obtenida por EPMA mostrando la composición de la capa de recubrimiento sobre la aleación de Molibdeno	47
4.22	Muestras después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 800 °C durante 50 h	47
4.23	Muestras después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 600 °C durante 50 h a) recubrimiento de aluminio y b) recubrimiento de silicio	47

4.24	Muestras después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 1100 °C durante 50 h a) recubrimiento de aluminio y b) recubrimiento de silicio	48
4.25	Sección transversal de las muestras de Ta después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 600 °C durante 50 h a) recubiertas con Al y b) recubiertas con Si	48
4.26	Sección transversal de las muestras de Mo-Si-B después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 1100 °C durante 50 h a) recubiertas con Al y b) recubiertas con Si	48
4.27	Mapeo elemental del Ta recubierto con Al usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica después de su exposición a una atmósfera de aire a 600 °C	49
4.28	Mapeo elemental de la aleación Mo-Si-B recubierta con Al usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica después de su exposición a una atmósfera de aire a 1100 °C	50
4.29	Imagen obtenida por EPMA de una muestra de Mo-Si-B sin recubrimiento expuesta a una atmósfera de cloruros a 600 °C durante 10h	51
4.30	Imagen de obtenida por microscopia óptica de la sección transversal de la muestra de Ta recubierta después de un tiempo de exposición de 10 h a 600 °C en atmósfera de cloruros a) muestra recubierta con Al no-oxidada, b) muestra recubierta con Al pre-oxidada, c) muestra recubierta con Si no-oxidada y d) muestra recubierta con Si pre-oxidada	51
4.31	Mapeo elemental obtenido por EPMA del Ta recubierto con Si (muestra pre-oxidada) de la sección transversal de la superficie metálica después de su exposición a una atmósfera de cloruros a 600 °C	52
4.32	Imagen de obtenida por EPMA de la sección transversal de la muestras de tantalio recubiertas después de su exposición en una atmósfera de aire + 10 %Cl durante 10 h a) muestra con 15 % de Al, no-oxidada, b) muestra con 15 %Al, pre-oxidada y c) muestra con 20% Si, pre-oxidada	53
4.33	Imagen de obtenida por EPMA de la sección transversal de la muestras recubiertas después de su exposición en una atmósfera de aire + 10 %Cl a) muestra con 15 % de Al, no-oxidada, b) muestra con 15 %Al, pre-oxidada y c) muestra con 20% Si, pre-oxidada	54
4.34	Cambio de masa como función del tiempo de exposición del acero inoxidable austenítico comercial 304	55
4.35	Micrografía obtenida por MEB de la superficie del inoxidable acero 304 después de la exposición a una atmósfera de N ₂ .O ₂ 8% vol. HCl 2000 vppm. H ₂ O 15% vol - 200vppm SO ₂ a 300 h a) 500 °C y b) 600 °C	55
4.36	Espectro de DRX del acero 304 obtenido después de la	56

	exposición a 500 y a 600 °C a la atmósfera corrosiva durante 300 h	
4.37	Patrón de difracción de rayos X del material híbrido utilizado como recubrimiento en el acero 1020	57
4.38	Espectro de infrarrojo del material híbrido utilizado como recubrimiento en el acero 1020	58
4.39	Cambio de masa como función del tiempo de exposición del acero 1020	59
4.40	Espectro de DRX del 1020 recubierto antes de exponerlo a la atmósfera	60
4.41	Espectro de DRX del acero 1020 con y sin recubrimiento obtenido después de la exposición a 500 y a 600 °C en la atmósfera corrosiva durante 300 h	61
4.42	Micrografía superficial del acero 1020 después de la exposición a una atmósfera de N ₂ .O ₂ 8%vol. HCl 2000 vppm. H ₂ O 15%vol - 200vppm SO ₂ después de 300 h a) 500 °C sin recubrimiento; b) 500 °C con recubrimiento; c) 600°C sin recubrimiento y d) 600 °C con recubrimiento	62
4.43	Espectro FT-IR del acero 1020 recubierto y sin recubrir antes y después de los experimentos de corrosión a 500 y 600 °C	63
No.	Leyenda	Pág.
3.1	Composición química de los materiales	23
3.2	Composición de la mezcla de polvos para el empaquetamiento	24
3.3	Especificaciones de los precursores	31

RESUMEN

La corrosión de materiales en atmosferas corrosivas y a elevadas temperaturas causa grandes pérdidas económicas en aplicaciones industriales. El empleo de nuevos materiales, aleaciones y recubrimientos mitigan los costes de estas pérdidas. Existen diversos estudios para establecer los materiales más adecuados para el uso de reactores y tuberías que manejen compuestos corrosivos tales como HCl, sales, vapor de agua y SO₂, etc., entre los que predominan aceros inoxidable de diversas composiciones químicas, uso de recubrimientos diversos, así como también ciertas aleaciones a base de materiales refractarios.

En el presente trabajo se estudió el comportamiento en atmósferas corrosivas y alta temperatura, tanto de materiales refractarios tales como tantalio y molibdeno, que fueron recubiertos con aluminio o silicio por pack cementation (etapa 1) y probados a 600 °C en una atmósfera de aire + 10% Cl₂, como también de los aceros 304 y 1020, este último con un recubrimiento híbrido de óxido de silicio amorfo (etapa 2). El recubrimiento se realizó por la técnica inmersión-extracción en un sol fresco sintetizado previamente por el proceso sol-gel. Las pruebas de corrosión de la segunda etapa se realizaron a 500 y 600 °C en una atmósfera simulada de un incinerador de basura, que consiste de N₂, O₂ 8% vol, HCl 2000 vppm, H₂O 15% vol, 200 vppm SO₂. En ambas etapas las muestras corroídas se caracterizaron por microscopía óptica, EPMA (electron probe microanalyzer), MEB (microscopía electrónica de barrido) y por DRX (difracción de Rayos X) y los recubrimientos híbridos fueron analizados mediante FTIR antes y después de ser corroídos. Se formaron principalmente dos fases intermetálicas en el recubrimiento en las muestras de tantalio (TaAl₃ y TaSi₂) y las fases MoSi₂, capa rica en Al, MoAl₄, Mo₃Al₈ y Mo₅SiB₃ en la aleación de molibdeno después del proceso de pack cementation. Hay evidencia de la presencia de cloruros después de exposición a la atmósfera corrosiva. En las pruebas realizadas sobre los aceros se observó la formación de una capa de óxido sobre la superficie del material que crece por difusión en ambos sentidos, del sustrato y de la atmósfera. Por esta razón, la solución más adecuada para atmósferas corrosivas a altas temperaturas es una combinación de un material resistente y una capa protectora resistente. El acero inoxidable presentó el mejor comportamiento, seguido por el acero recubierto. En las capas de óxido que se forman en la superficie se identificaron partículas de diferentes composiciones y morfologías, dependiendo de la composición del material y de la temperatura. En las pruebas en los aceros con y sin recubrimiento se observa la formación de Fe₂O₃, lo que indica que se presenta el mecanismo de oxidación activa.

ABSTRACT

The materials corrosion in aggressive atmospheres and high temperatures cause great economic losses in industrial applications. The use of new materials, alloys and coatings mitigate the costs of these losses. Several studies to establish the most suitable materials for use in reactors and pipelines handling corrosive compounds such as HCl, salts, water vapor and SO₂, etc., between predominate stainless steels of several chemical compositions, use of several coatings, as well as alloys based on refractory materials.

In this paper, the behavior in corrosive atmospheres and high temperature, the refractory materials such as tantalum and molybdenum, which were coated with aluminum or silicon by pack cementation process (stage 1) and tested at 600 ° C in an air plus 10% Cl₂ atmosphere, as well as 304 and 1020 steels, the latter with a hybrid coating of amorphous silicon oxide (stage 2) were studied. Coating was performed by immersion - extraction technique on a previously synthesized fresh sol by the sol- gel process. Corrosion tests of the second stage were performed at 500 and 600 C° in an atmosphere simulated waste incinerator , consisting of N₂ , O₂ 8% vol , 2000 vppm HCl , H₂O 15% vol , 200 vppm SO₂. In both stages the corroded samples were characterized by optical microscopy, EPMA (electron probe microanalyzer), SEM (scanning electron microscopy) and XRD (X ray diffraction) and the hybrid coatings were analyzed by FTIR before and after being corroded. Mainly two layers (TaAl₃ and TaSi₂) of different intermetallic phases were formed in coating of tantalum and MoSi₂, Al-rich layer, MoAl₄, Mo₃Al₈ and Mo₅SiB₃ phases were formed in coating of molybdenum alloy after pack cementation process. There is evidence of the presence of chlorides after exposure to the corrosive atmosphere. In tests conducted on the steels, forming an oxide layer on the surface of the material which grows by diffusion in both directions of the substrate and the atmosphere was observed. For this reason, the most appropriate solution for corrosive atmospheres at high temperatures is a combination of a durable material and a tough protective layer. The stainless steel showed the best behavior followed by the coated steel. In the oxide layers formed on the surface particles of different compositions and morphologies were identified, depending on material composition and temperature. Fe₂O₃ formation is observed in the tests on the coated and uncoated steels, which indicates that the active oxidation mechanism is presented.

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

La corrosión se define como la degradación de un material a causa de la acción del medio ambiente al que se encuentra expuesto. Esta degradación se debe al resultado de las interacciones del material y del medio bajo condiciones de exposición determinadas [1]. La corrosión de materiales causa grandes pérdidas en aplicaciones industriales, especialmente bajo condiciones extremas, por ejemplo en atmósferas corrosivas y a elevadas temperaturas [2]. El impacto económico debido a la corrosión, se ha convertido en un problema significativo en plantas industriales. En muchas ocasiones las condiciones corrosivas provocan la falla de los materiales y por consiguiente la salida de servicio de las unidades de proceso de las que forman parte. La falla de los metales que han sufrido una degradación metálica por corrosión de alguno de sus componentes supone altos costos de mantenimiento [3]. La corrosión es un serio problema en calderas que utilizan combustibles con altas cantidades de álcalis y cloruros. Se ha reportado que la combustión de residuos, el cual es uno de los problemas más importantes de la sociedad actual, causa daños severos en los supercalentadores [4].

Una manera eficaz y útil de eliminar estos residuos orgánicos, es a través de la combustión conectada con la producción de vapor para la generación de energía eléctrica. La agresividad del ambiente, especialmente en plantas de incineración de residuos está conectada a la liberación de sustancias corrosivas durante la combustión tales como HCl, sales alcalinas en combinación con altas concentraciones de vapor de agua y oxígeno. Por esta razón, la utilización de basura para la generación de electricidad crea altas demandas sobre la resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas de los materiales utilizados en estas plantas [5].

Actualmente se utilizan diversos reactores para el quemado de compuestos orgánicos, que generan atmósferas complejas y generalmente con contenidos importantes de compuestos corrosivos como HCl, sales, vapor de agua y SO₂, entre otros. Existen diferentes estudios para establecer los materiales más adecuados para el uso de los reactores y para las tuberías de manejo de estos gases, entre los que predominan aceros inoxidable de diversas composiciones químicas, uso de recubrimientos diversos, así como también ciertas aleaciones a base de materiales refractarios. Estas aleaciones permiten mejorar algunas de sus características tal como la resistencia a la corrosión, permitiendo una mayor vida útil sin dejar de considerar la pérdida del material mismo [6].

En la actualidad el uso de recubrimientos ha alcanzado una posición importante en la lucha contra la corrosión a altas temperaturas así como también protección contra el desgaste y la extensión de vida de los componentes en instalaciones de quemado de residuos [7]. Tradicionalmente se usan recubrimientos cerámicos tales como SiO_2 , ZrO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, para incrementar su resistencia y aumentar la vida de servicio de los aceros expuestos a ambientes oxidantes y corrosivos [8].

Por otro lado, los materiales refractarios tales como niobio, tantalio, molibdeno y tungsteno [9] se utilizan en aplicaciones a altas temperaturas debido a que presentan buena resistencia a la corrosión y son utilizados principalmente en la industria química en una variedad de componentes incluyendo intercambiadores de calor y válvulas de presión que operan bajo condiciones corrosivas extremas [10]. En estos también se han utilizado capas protectoras a base de aluminizados y siliconizados, los cuales se han depositado principalmente por pack cementation [11, 12, 13].

Actualmente existe un amplio número de técnicas para deposición de recubrimientos para proporcionar protección superficial en metales y aleaciones en atmosferas corrosivas. Algunas de las técnicas más comúnmente usadas son: pack cementation, deposición física en fase vapor (PVD), deposición química en fase vapor (CVD), recubrimientos por rociado térmico, recubrimiento al vacío por plasma, TBC (thermal barrier coatings), sol-gel, etc.

Pack cementation es una técnica ampliamente usada para la aplicación de recubrimientos en materiales para turbinas, los cuales operan a elevadas temperaturas y tienen algunas ventajas como: es fácil de operar, no es caro, se pueden recubrir piezas de varios tamaños y formas y proporciona recubrimientos lisos y uniformes de espesor deseado [14].

El depósito de recubrimientos, obtenidos por sol-gel, mediante la técnica de inmersión-extracción para este tipo de aplicaciones es de reciente investigación, al igual que los recubrimientos con compuestos híbridos, por lo que el objetivo del presente estudio es la evaluación general del comportamiento ante la corrosión a elevada temperatura en atmósfera corrosiva de diferentes materiales metálicos, tales como materiales refractarios y aceros, así como del comportamiento de los recubrimientos de óxidos y el análisis de los mecanismos de corrosión a temperaturas elevadas.

CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

2.1 MATERIALES PARA ALTAS TEMPERATURAS

Existe una creciente demanda de materiales que puedan ser confiables para utilizarse en condiciones cada vez de mayor temperatura. En el siglo pasado se alcanzó un progreso significativo en la demanda de materiales para aplicaciones a elevada temperatura en la industria, la energía, el procesamiento de materiales aeroespaciales y muchos otros campos [15]. Los materiales refractarios, aleaciones base níquel y los aceros inoxidable son reconocidos como candidatos potenciales para aplicaciones a elevadas temperaturas [9]. La corrosión es un serio problema en las plantas de quemado de basura para la generación de energía eléctrica, debido a la presencia de cloruros. Un amplio rango de aleaciones son usadas para estas aplicaciones, incluyendo aceros de baja aleación, ferríticos y austeníticos y aleaciones base níquel [16].

2.1.1 Materiales refractarios

Los materiales refractarios tienen una característica en común: alto punto de fusión. A pesar de que hay 12 materiales refractarios, 5 son los más ampliamente usados. Los metales refractarios tales como niobio, tantalio, molibdeno y tungsteno ofrecen la capacidad de ser usados a temperaturas arriba de 1173 K [9]. Todos los materiales refractarios presentan buena resistencia a la corrosión en ambientes con vapor de agua. Especialmente el tantalio es el material elegido en la industria del procesamiento químico donde es usado en una variedad de componentes incluyendo intercambiadores de calor y recipientes a presión operando bajo condiciones corrosivas extremas [10].

2.1.1.1 Tantalio

El tantalio es un material refractario con un elevado punto de fusión de más de 3000 °C. Tantalio y sus aleaciones conservan su resistencia a elevadas temperaturas lo cual es la razón de su relevancia en aplicaciones a alta temperatura como en partes de hornos y como revestimientos en el interior de cámaras de combustión en aeronaves [17]. Las principales aplicaciones del tantalio incluyen la industria aeroespacial (especialmente turbinas de aeronaves), turbinas para la generación de electricidad, capacitores microelectrónicos, industria química, industria textil y aplicaciones biomédicas

y quirúrgicas. Sin embargo, como otros materiales de alto punto de fusión, el tantalio reacciona con oxígeno y otros gases a elevadas temperaturas.

La excelente resistencia a la corrosión del tantalio a baja temperatura es debido a la formación de una película de óxido estable y protectora (Ta_2O_5) [10, 18]. Sin embargo, el mismo óxido no es protector a elevadas temperaturas y se desprende fácilmente, por lo que es necesario desarrollar recubrimientos protectores para tales aleaciones, si van a ser usados a elevadas temperaturas [19].

2.1.1.2 Molibdeno

El molibdeno y sus aleaciones tienen una combinación de propiedades superiores a las aleaciones convencionales [20]. Las aleaciones de molibdeno ofrecen varias ventajas para aplicaciones estructurales a elevadas temperaturas incluyendo altas temperaturas de fusión (arriba de 2000 °C).

El molibdeno es resistente al ataque por cloruros a temperatura ambiente, sin embargo, como el molibdeno oxidiza a una temperatura de 600 °C en aire, es necesario un recubrimiento protector en aplicaciones a elevada temperatura. Muchos recubrimientos involucran la formación de una delgada capa de $MoSi_2$ sobre la superficie. El compuesto presenta una excelente resistencia a la corrosión hasta 1650 °C. En vacío, el molibdeno sin recubrimiento tiene una vida prácticamente ilimitada a elevada temperatura [21].

2.1.2 Aceros inoxidables

Un acero inoxidable es una aleación de Fe-C-Cr principalmente, los aceros inoxidables son aceros de bajo carbono que contienen hasta un 30% de Cr, mientras que el contenido mínimo de hierro debe ser de 50% [22]. Si bien un acero inoxidable consta de Fe, C y Cr principalmente, existen otros elementos de aleación que determinan las propiedades y clasificación de un acero inoxidable, entre estos elementos se encuentran níquel, molibdeno, aluminio, titanio entre otros.

El cromo es el elemento aleante principal ya que este posee gran afinidad por el oxígeno y reacciona con él formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del acero.

2.1.2.1 Clasificación de aceros inoxidables

El acero inoxidable puede ser clasificado en cinco diferentes familias; cuatro de estas corresponden a las particulares estructuras cristalinas formadas en la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex (ferrita más austenita); mientras que la quinta familia son las aleaciones endurecidas por precipitación, que están basadas más en el tipo de tratamiento térmico usado que en la estructura cristalina.

2.1.2.2 Aceros inoxidables ferríticos

Son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con contenidos típicos de carbono menor al 0.10%, cromo entre 16 y 18% y muy bajo contenido de níquel. Estos aceros inoxidables de la serie AISI 400 mantiene su estructura ferrítica estable desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión.

Sus características principales son las siguientes:

- ∞ Resistencia a la corrosión buena, la cual incrementa con el contenido de cromo
- ∞ Endurecidos moderadamente por trabajo en frío, no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico
- ∞ Son magnéticos
- ∞ Su soldabilidad es pobre
- ∞ Usualmente se les aplica un tratamiento térmico de recocido con lo que obtienen mayor ductilidad y resistencia a la corrosión

2.1.2.3 Aceros inoxidables austeníticos

Este tipo de aceros constituyen la familia con el mayor número de aleaciones disponibles. Integra las series AISI 200 y 300. Su popularidad se debe a su excelente formabilidad y superior resistencia a la corrosión. Son aleaciones de hierro, cromo, níquel y carbono.

Sus principales características son las siguientes:

- ∞ Excelente resistencia a la corrosión
- ∞ Endurecidos por trabajo en frío y no por tratamiento térmico
- ∞ Excelente soldabilidad
- ∞ Alta formabilidad
- ∞ Tienen la habilidad de ser funcionales a bajas temperaturas (criogénicas) evitando la fragilización a altas temperaturas (hasta 925 °C).

∞ No son magnéticos

2.2. CORROSIÓN

La corrosión se define como la degradación de un material a causa de la acción del medio ambiente al que se encuentra expuesto. Esta degradación se debe al resultado de las interacciones del material y del medio bajo condiciones de exposición determinadas [1].

Los metales se degradan por una reacción química con el medio, y es a lo que se le conoce como corrosión seca. Esta constituye una degradación importante de los metales sobre todo cuando va acompañado de altas temperaturas.

La corrosión se origina por reacción química, cuya velocidad depende de la temperatura y concentración de los reactivos y productos [23].

2.2.1 Factores que afectan la corrosión

Los principales factores que influyen en la velocidad de corrosión son:

Temperatura: La corrosión tiende a aumentar con el aumento de la temperatura por el efecto que tiene sobre la solubilidad de aire y por tanto del oxígeno; sin embargo, a altas temperaturas este efecto disminuye. Esto está sustentado por la ecuación de Arrhenius, la cual establece que la velocidad de reacción tiende a aumentar con la temperatura de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (1)$$

Además, cuando la temperatura disminuye en medios húmedos, la humedad se condensa en la superficie de los materiales, esto acelera la corrosión de los metales. De igual forma, el cambio de la temperatura acelera el proceso si la diferencia es grande.

pH: Algunos materiales como el aluminio se disuelven rápidamente en soluciones ácidas o básicas, sin embargo, a los metales nobles no les afecta.

Aeración: Al presentarse un flujo continuo en el medio en el que se encuentra el metal, la cantidad de oxígeno en el medio es constante, lo que causa una reacción de oxidación permanente.

Impurezas: Al exponer un metal a un medio corrosivo con contaminantes como el azufre, alta salinidad u otros, la reacción ocurre más fácilmente que en condiciones normales. Las impurezas o contaminantes en el metal, tales como el azufre en el acero, lo hacen más susceptible a corroerse.

Humedad en el ambiente: En presencia de humedad mayor al 80% la reacción de corrosión sucede con mayor facilidad, si es menos al 40% la velocidad de corrosión disminuye.

Historia mecánica y térmica del material: Los componentes expuestos a esfuerzos cíclicos de flexión, torsión, compresión o la combinación de ellos, son más susceptibles a corroerse.

2.2.2 Formas de corrosión

La corrosión ocurre en diversas formas y su clasificación se basa generalmente en uno de los siguientes tres factores:

1. Naturaleza de la sustancia corrosiva. La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca.

Húmeda: cuando un líquido o la humedad está presente y hay presencia de una corriente eléctrica dentro del medio corrosivo.

Seca: cuando se lleva a cabo sin corriente eléctrica y en ausencia de un electrolito. Tal es el caso de la corrosión a altas temperaturas. Algunos metales expuestos a gases oxidantes en condiciones de muy altas temperaturas, puede reaccionar directamente con ellos sin la necesaria presencia de un electrolito. Generalmente, esta clase de corrosión depende directamente de la temperatura.

2. Mecanismo de corrosión. Este comprende las reacciones electroquímicas o bien, las reacciones químicas.

3. Apariencia del metal corroído. La corrosión puede ser uniforme y entonces el metal se corroe a la misma velocidad en toda su superficie, o bien, puede ser localizada, en cuyo caso solamente resultan afectadas áreas pequeñas. La clasificación por apariencia del metal corroído se muestra en el esquema de la figura 2.1.

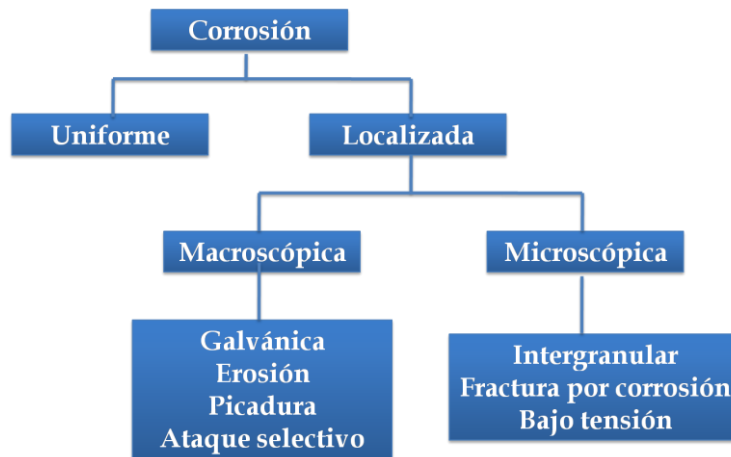


Figura 2.1. Clasificación de la corrosión por apariencia del metal corroído [24].

2.3 CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante a elevada temperatura, la corrosión puede ocurrir por reacción directa con el gas, sin la necesidad de la presencia de un electrolito líquido. La velocidad del ataque incrementa con la temperatura [8].

La corrosión a alta temperatura es un deterioro químico de un material (normalmente un metal) bajo condiciones de muy altas temperaturas. Esta forma no galvánica de corrosión puede ocurrir cuando un metal está sujeto a una temperatura elevada en una atmósfera que contenga oxígeno, sulfuros u otros compuestos capaces de oxidar o ayuden en la oxidación de los materiales expuestos.

La oxidación de los metales y sus aleaciones por reacción química directa del oxígeno, se debe a la formación de óxidos estables. En algunos metales, el recubrimiento de óxido es tenaz y proporciona protección ante un ataque adicional del ambiente.

2.3.1 Mecanismo de formación del óxido

Cuando se forma una primera capa de óxido sobre la superficie del metal o aleación, se establece una barrera entre la superficie del material y el gas agresivo. La formación de nuevas moléculas de óxido tiene lugar en varias etapas.

1. En la interfase metal-óxido hay un paso de electrones a través de la película de óxido desde la interfase metal-óxido hasta la interfase óxido atmósfera.

2. En la interfase óxido-atmósfera hay un paso por difusión debido al gradiente de concentración de catión desde la interfase metal-óxido a la interfase óxido-atmósfera, o bien, el paso del anión O^{2-} desde la interfase óxido-atmósfera hasta la interfase metal-óxido, o el paso de ambos para entrar en contacto entre si y que se forme una nueva molécula de óxido como se muestra en la figura 2.2.

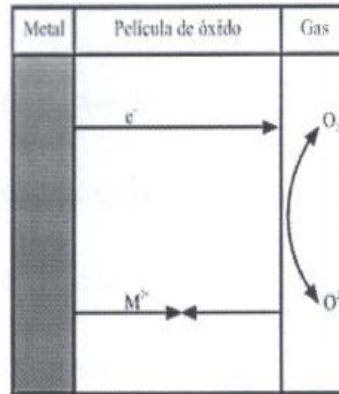


Figura 2.2. Mecanismo de oxidación a altas temperaturas de un metal. Interacción entre el metal, el gas y la película de óxido [25].

2.3.2 Principales mecanismos y factores de corrosión a alta temperatura

Los metales se corroen a alta temperatura en ausencia de un electrolito líquido, el cual es requerido en la corrosión acuosa a baja temperatura. El término oxidación es ambivalente porque puede referirse a la formación de óxidos o al mecanismo de oxidación del metal. Estrictamente hablando, la oxidación a alta temperatura es solo un tipo de la corrosión a alta temperatura. El mecanismo de corrosión es indicado por los depósitos de corrosión más abundantes observados sobre el metal después de la corrosión. En general existen dos mecanismos principales de corrosión a alta temperatura:

1. **Oxidación activa:** este mecanismo ocurre a temperaturas arriba de 450 °C y comprende varios pasos: (a) reacción de HCl en el gas con el oxígeno para formar cloruros en la superficie; (b) penetración de cloruros a través del óxido del metal (óxido) a la interfase óxido/metal; (c) reacción del cloruro con hierro u otro componente metálico para formar cloruros de metal; (d) difusión del vapor de cloruro de metal a través del óxido; (e) reacción del cloruro de metal con el oxígeno disponible en la capa gaseosa para formar óxido de metal y cloruros. En el paso (e) el cloruro es liberado y difunde hasta el seno del gas. Sin embargo, partes del cloro liberado migran hacia la interfase óxido/metal para reaccionar con el

metal y formar cloruros de metal otra vez. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la oxidación activa.

2. **Corrosión debido a depósitos de sales:** Los gases que contiene HCl y también cloruros gaseosos alcalinos, tales como NaCl y KCl pueden acelerar la velocidad de oxidación activa mencionada arriba. También, cuando las sales de cloruro volátiles en la combustión de los gases entran en contacto con la superficie del tubo enfriador se condensan o forman depósitos líquidos y sólidos. Los depósitos contribuyen a la corrosión en dos caminos: (a) las especies de cloruro en los depósitos causan una reacción similar a la de oxidación activa de fase gas descrita arriba: (b) la presencia de cloruros en los depósitos puede resultar en la formación de eutécticos de bajo punto de fusión, los cuales pueden disolver la película de óxido que está protegiendo la superficie del metal [26].

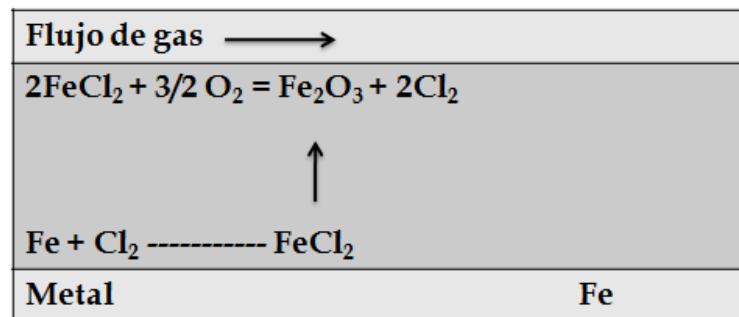


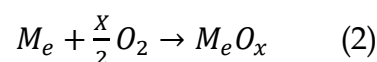
Figura 2.3. Esquema de la corrosión activa.

2.3.3 Principios termodinámicos de la corrosión a alta temperatura

La energía de un determinado sistema puede medirse en términos de lo que se conoce como energía libre de Gibbs (G). Se pueden presentar 3 casos:

1. La energía libre de Gibbs es positiva: el metal es activo y puede existir corrosión. Es el caso más frecuente entre los metales de uso común.
2. Cuando ΔG es mayor que cero: el metal en vez de presentar corrosión permanece aparentemente sin ser atacado.
3. La energía (ΔG) es cero o negativo: el metal es indiferente a los agentes agresivos habituales, no siendo posible ninguna reacción de corrosión. Es el caso de los metales nobles.

A partir de la siguiente ecuación:



Si:

$\Delta G < 0$, la reacción irá a la derecha

$\Delta G = 0$, existe equilibrio químico
 $\Delta G > 0$, la reacción irá a la izquierda

Existe una ecuación termodinámica, llamada reacción de Von't Hoff:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (3)$$

Donde:

$$K = \frac{[M_e O_x]}{[M_e][O_2]^{x/2}} = \frac{1}{P_{O_2}^{x/2}} \quad (4)$$

$$= P_{O_2}^{x/2}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{O_2}^{x/2} = \Delta G^\circ - RT \ln P_{O_2}^{x/2} \quad (5)$$

En el equilibrio $\Delta G=0$

$$\Delta G^\circ = RT \ln \left(P_{O_2}^{x/2} \right)_{eq} \quad (6)$$

Sustituyendo (6) en (5)

$$\Delta G = RT \ln \left(P_{O_2}^{x/2} \right)_{eq} - RT \ln P_{O_2}^{x/2} \quad (7)$$

Si:

$P_{O_2} > (P_{O_2})_{eq} \rightarrow \Delta G < 0 \rightarrow$ Formación de óxido

$P_{O_2} < (P_{O_2})_{eq} \rightarrow \Delta G > 0 \rightarrow$ Descomposición del óxido

Si se desea conocer la posibilidad de que una reacción de corrosión ocurra espontáneamente bajo ciertas condiciones reales, se deben conocer los cambios energéticos asociados con la reacción, es decir, la energía que posee el metal antes y después de corroerse [27].

2.3.4 Principios cinéticos de la corrosión a alta temperatura

Aunque una reacción de corrosión puede estar favorecida termodinámicamente, su cinética puede llegar a ser tan lenta que no constituya un problema importante desde el punto de vista práctico.

La oxidación superficial de los metales puede tener lugar de las cuatro formas siguientes:

∞ Oxidación con velocidad lineal

- ∞ Oxidación con velocidad logarítmica
- ∞ Oxidación con velocidad parabólica
- ∞ Oxidación con velocidad asintótica

La cinética de corrosión a altas temperaturas se basa en el conocimiento de la ley matemática que relaciona la cantidad de metal perdido o aumento de espesor de la película de óxido en función del tiempo.

La variación de la masa con respecto al tiempo que sufre un material al ser expuesto a una atmósfera corrosiva y a altas temperaturas puede seguir un comportamiento lineal, donde:

$$y = k t$$

Este se da en óxidos no protectores (porosos) y en óxidos que presentan roturas por tensiones elevadas.

Cuando la variación de la masa con respecto al tiempo tiene un comportamiento parabólico, se tiene la expresión:

$$y^2 = kt$$

Se presenta fundamentalmente en óxidos de carácter protector, se da cuando la difusión de iones es más lenta.

Si la variación de masa sigue un comportamiento logarítmico, entonces la expresión está dada por:

$$y = k \log t$$

Se observa en óxidos que se forman a temperatura ambiente o poco elevada. En estos óxidos la velocidad inicial de oxidación es elevada y luego disminuye a valores muy bajos. Son óxidos protectores.

Si la variación de la masa con respecto al tiempo tiene un comportamiento asintótico, se expresa por:

$$y \uparrow (1 - e^{-kt})$$

En la figura 2.4 se muestra cada comportamiento de variación de la masa con respecto al tiempo.

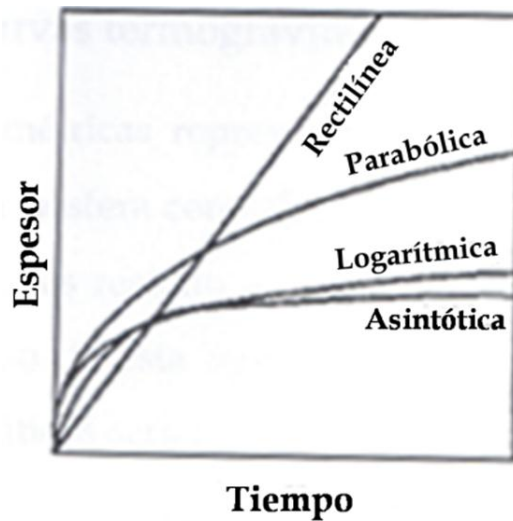


Figura 2.4. Variación del espesor de la película de óxido según la ley cinética [28].

2.4 TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO

El desarrollo de aleaciones y el uso de recubrimientos superficiales son dos técnicas aplicadas para proporcionar protección a los metales y aleaciones contra la oxidación. En el caso de las aleaciones, el sustrato es aleado con otro metal que previene la oxidación del metal base mediante la formación de una película de óxido. Sin embargo, hay restricciones en lo que se refiere a la cantidad de elementos de aleación, ya que por lo general cantidades más altas comprometen significativamente las propiedades mecánicas. Por lo tanto, la aplicación de recubrimientos superficiales, antes de su uso a elevadas temperaturas, se ha vuelto esencial. Los recubrimientos protectores son formados en materiales estructurales usados en ambientes agresivos para disminuir la degradación de la superficie que se produce tras la degradación a elevadas temperaturas y atmósferas corrosivas [11].

Actualmente existe un amplio número de técnicas que proporcionan protección superficial e metales y aleaciones. Algunas de las técnicas más comúnmente usadas son: pack cementation, depositación física en fase vapor (PVD), depositación química en fase vapor (CVD), recubrimientos por rociado térmico, recubrimiento al vacío por plasma, TBC (thermal barrier coatings), sol-gel, etc. [14].

2.4.1 Pack cementation

Pack cementation es un tratamiento superficial el cual ha sido usado durante los últimos 50 años para la depositación de un amplio rango de recubrimientos protectores los cuales son operados a elevadas temperaturas, presentando varias ventajas sobre otras técnicas, por ejemplo, es fácil de operar, no es costosa, se puede acomodar muestras de diferentes formas y tamaños y sobre todo puede proporcionar recubrimientos lisos y uniformes con el espesor deseado [14, 29]. La formación de una capa continua protectora de Al_2O_3 , Cr_2O_3 y SiO_2 es la manera más efectiva de proporcionar una excelente barrera difusiva que resista la oxidación a elevadas temperaturas [30].

Pack cementation es una tecnología de recubrimientos que es básicamente un proceso in situ de depositación química en fase vapor (CVD) activado por sales de haluro tales como NH_4Cl , NH_4F y NaCl . Los sustratos a ser recubiertos son colocados en una mezcla de polvos que consiste en los elementos a ser depositados, el activador y un relleno inerte, usualmente Al_2O_3 [29, 31] En este proceso el activador se descompone a elevadas temperaturas para producir vapores de haluros volátiles de los elementos de aleación en el polvo. El gradiente de potencial químico entre la aleación y el sustrato conduce a una difusión en fase gas de los haluros metálicos que resultan en la depositación superficial [32].

Las técnicas más empleadas en pack cementation son el aluminizado, siliconizado y cromizado. Estas se aplican principalmente en turbinas de motores de aviación para mejorar la resistencia a la corrosión de las aleaciones de níquel. El aluminizado proporciona una protección adecuada pero cuando se requiere mayor resistencia a la oxidación se prefiere cromizado y en ambientes marinos se prefiere siliconizado.

2.4.2 Recubrimientos híbridos

Los materiales híbridos son un nuevo tipo de materiales, en los que se combinan una sustancia inorgánica capaz de formar redes tridimensionales y una sustancia de origen orgánico que pueda intercalarse en la red para modificarla y darle propiedades diferentes [33].

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son considerablemente atractivos debido a que presentan propiedades como homogeneidad molecular, transparencia, flexibilidad y durabilidad.

Los recubrimientos de materiales híbridos combinan la flexibilidad y fácil procesamiento de los polímeros con la dureza de los materiales inorgánicos. En general, los recubrimientos híbridos, son transparentes, muestran buena adhesión y mejoran la resistencia a la abrasión de un sustrato polimérico [34].

La clasificación general de los materiales híbridos se divide en dos clases:

Clase 1. Híbridos amorfos y ordenados.

Clase 1.1 Híbridos amorfos

Los compuestos orgánicos pueden ser fácilmente incorporados dentro de geles basados en óxidos, al mezclarlos con alcóxidos metálicos en solventes comunes (el componente orgánico es atrapado dentro de la red del gel óxido durante la hidrólisis y la condensación) o por la impregnación dentro de la red. Estos compuestos se han desarrollado por procesamiento químico de polímeros o por el método sol-gel. Los materiales resultantes son composites amorfos gobernados por interacciones débiles del tipo Van der Waals, enlaces hidrógeno y fuerzas hidrofílicas - hidrofóbicas.

Clase 1.2 Híbridos ordenados

Inserción de moléculas orgánicas o polímeros dentro de matrices inorgánicas. La intercalación ocurre cuando el gel es introducido dentro de la solución orgánica. La fuerza que maneja este proceso de intercalación depende de la especie invitada e involucra un intercambio del solvente o catión, química ácido-base o redox. La intercalación se puede evidenciar fácilmente por difracción de rayos X.

Las moléculas orgánicas intercaladas no son distribuidas aleatoriamente en el espacio interlaminar y se encuentran orientadas a lo largo de direcciones específicas. Estas direcciones resultan a partir de la competición entre diferentes términos de energía tales como interacciones Van der Waals, repulsiones electrostáticas o energías de red. La adición de materiales inorgánicos dentro de polímeros orgánicos permite la formación de composites con mejores propiedades mecánicas e incremento en la estabilidad térmica. En este caso los polímeros y las partículas orgánicas forman fases independientes generalmente a nivel micrométrico.

Clase 2. Compuestos híbridos orgánico-inorgánicos.

Esta clase corresponde a compuestos orgánico-inorgánicos en donde ambos componentes están enlazados a través de fuertes enlaces químicos covalentes o iónico-covalentes.

Existen dos métodos generales para preparar estos compuestos.

1. La formación secuencial de redes, primero se forma una red (matriz) que es funcionalizada para permitir la extensión del segundo componente, o red secundaria. Pueden ser utilizados macromonómeros funcionalizados inorgánicamente o polímeros oxo-metálicos funcionalizados orgánicamente.
2. La formación simultánea de dos diferentes redes a partir de precursores moleculares, existiendo ambas funcionalidades orgánica e inorgánica y reaccionando por diferentes mecanismos (poliadición, policondensación, hidrólisis-condensación, etc.). Alcoxisilanos, alcóxidos metálicos acomplejados, etc., pueden usarse como precursores para la obtención de híbridos [35].

2.4.2.1 Silicatos modificados orgánicamente

Los silicatos modificados orgánicamente, cuyo acrónimo en inglés es ORMOSIL (ORganically MODified SILicates), son materiales con estructura similar a la de los vidrios de silicato, la cual es interrumpida por moléculas orgánicas.

Los Ormosiles son compuestos híbridos orgánico-inorgánicos, donde el componente inorgánico es químicamente consolidado en una matriz de sílice (SiO_2) y por tanto la estructura principal es la de silicato.

Esta red de silicato se puede obtener a partir de las reacciones de hidrólisis-condensación de alcoxisilanos, como el caso del tetraetilortosilicato (TEOS, $\text{Si}(\text{OR})_4$ donde $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$) que presenta sus cuatro grupos $-\text{OR}$ fácilmente hidrolizables, los cuales formarán grupos silanol ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$) que finalmente condensarán formando una matriz inorgánica de SiO_2 densa, cuya estructura básica es el tetraedro de SiO_4 (figura 2.5).

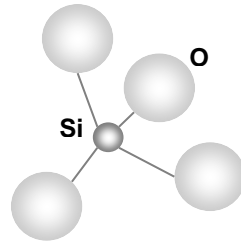


Fig. 2.5. Tetraedro de sílice [SiO₄]

La modificación orgánica de estas redes de silicato se hace a través de modificadores de red orgánico, en este trabajo el modificador orgánico de la red de silicato es el polidimetilsiloxano (PDMS) cuya estructura es:

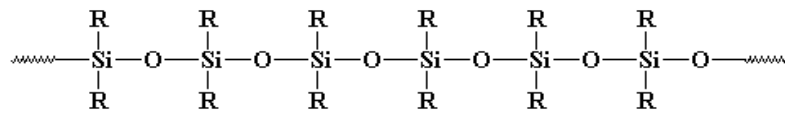


Figura 2.6 Estructura del polidimetilsiloxano (PDMS)

donde R= -CH₃. EL PDMS proporciona a la estructura de silicato grupos ≡Si-CH₃, los cuales no son hidrolizables y son hidrofóbicos [33].

2.4.3 Proceso sol-gel

Una de las técnicas de procesamiento más empleadas en la obtención de híbridos orgánico-inorgánicos es el método de sol gel [36].

El método sol-gel es ampliamente utilizado para la obtención de una gran diversidad de materiales (cerámicos y vidrios) y ha sido ampliamente estudiado en las últimas décadas. En este se produce una red inorgánica por una reacción química en una solución a baja temperatura con fácil control de la composición y en la microestructura proporcionando materiales de alta pureza, homogéneos, de partículas de tamaño pequeño, amplio rango de composiciones (que no se pueden obtener por fusión en estado sólido), de porosidad controlada y de gran estabilidad térmica en atmósferas altamente corrosivas. Además, permite la obtención de piezas con formas específicas [35].

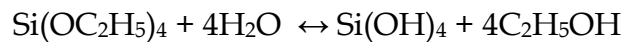
En aplicaciones prácticas es muy común el manejo de metales en medios corrosivos. La protección de dichos metales es indudablemente necesaria, y una forma de lograrlo es mediante el uso de recubrimientos protectores. El uso de recubrimientos protectores contra la corrosión, aplicado sobre metales por sol-gel, está siendo ampliamente estudiado y desarrollado desde los años 80. Una

de sus aplicaciones más atractivas es por su resistencia a la corrosión de metales y aleaciones [22,23]. Los materiales producidos por sol-gel son una alternativa para la aplicaciones de recubrimientos protectores, lo cual es posible por la alta adherencia de esto recubrimientos. Además, es un método que no requiere atmósferas especiales y el depósito de la película se puede realizar por métodos simple, la temperatura necesaria para la densificación de la película es relativamente baja y la atmósfera de sinterización es generalmente aire [37].

El proceso sol-gel consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de las reacciones químicas inorgánicas simultaneas de hidrólisis y condensación, estas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no ser usado dependiendo básicamente del tipo de material y su aplicación final [38].

El sol es obtenido por vía polimérica. Lo cual implica la hidrólisis y condensación de los precursores metalorgánicos. En el caso de la preparación de soles de sílice, el precursor más comúnmente empleado es el TEOS (tetraetoxisilano) cuyas reacciones de hidrólisis y condensación son las siguientes:

Hidrólisis:



Condensación:



El progreso de la reacción de condensación da lugar finalmente a la formación de un gel, que consiste en una red de enlaces Si-O-Si interconectada en tres dimensiones [39].

2.4.3.1 Obtención de recubrimientos por la técnica sol-gel

Por otro lado, una de las técnicas empleadas para la obtención de recubrimientos en el proceso sol-gel es por la técnica de extracción-inmersión (dip-coating) que consiste en sumergir el sustrato en la solución (suspensión o sol) a una velocidad constante. Se sumerge el área del sustrato que se desea recubrir y después se hace emerger a la misma velocidad de inmersión. Durante

este proceso la suspensión híbrida se adhiere a la superficie del material. Posteriormente, este sustrato ya recubierto se somete a un tratamiento térmico de secado para evaporar los solventes usados y el exceso de agua [40].

En el proceso de extracción inmersión se observa una rápida evaporación del solvente durante la extracción, dando origen a una delgada capa de gel, que se somete posteriormente a un tratamiento térmico de densificación, donde se produce el endurecimiento del depósito [39].

2.4.3.2 Etapas del proceso

Preparación del sol

El método sol gel puede utilizarse para preparar fases simples o multifases, soles multicomponentes pueden prepararse por la mezcla de diferentes precursores, seleccionados para que eventualmente den una composición de fases deseadas. El sol se prepara por la mezcla del alcóxido metálico disuelto en un solvente adecuado y agua, la solución se homogeneiza por agitación.

Gelificación

Las reacciones de hidrólisis y condensación ocurren simultáneamente y la velocidad con la cual se lleva a cabo determina la estructura del producto final. La gelificación ocurre por la proximidad de las especies poliméricas dando lugar a un entrecruzamiento entre ellas por eliminación del solvente, continuamente se producen enlaces de entrecruzamiento entre las distintas especies y se llega a la formación de una matriz con la consecuente expulsión de solventes orgánicos. La solución pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico.

Envejecido

Durante esta etapa se continúan las reacciones de condensación y la estructura inicial del gel puede modificarse o manipularse por una re-precipitación. Una fuerte variación en los cambios físicos y químicos puede ocurrir después de la gelificación. También, el estado de agregación de las partículas puede modificarse hasta obtener la textura porosa deseada. Estos cambios son clasificados como polimerización (incremento en la conectividad de la red del gel), sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del solvente), enfrosamiento (incremento del tamaño del poro y reducción del área superficial

a través de disolución y precipitación) y segregación (separación de fases o cristalización).

Secado

El gel es un esqueleto débil de material amorfo que tiene una red interconectada conteniendo pequeñas cantidades de líquido retenido en los poros, a este se le llama gel húmedo o alcogel. El líquido es una mezcla de alcohol (solvente y producto de hidrólisis) y agua (reactivo en exceso y producto de condensación), esencialmente, que debe eliminarse.

La obtención de recubrimientos por sol-gel presenta una serie de ventajas respecto a otros métodos de obtención de recubrimientos, entre los que se pueden destacar las bajas temperaturas de sinterización, una muy baja porosidad remanente, obtención de composiciones homogéneas y una excelente adhesión al sustrato [41]. Además la posibilidad de incorporar moléculas orgánicas en la estructura o matriz inorgánica del recubrimiento.

En los últimos años, el interés por los recubrimientos depositados por sol-gel ha estado enfocado hacia híbridos orgánico - inorgánico con mayores espesores que los obtenidos con solo recubrimientos inorgánicos, además de obtener diferentes propiedades determinadas por la composición y las condiciones de proceso. Los sistemas híbridos son obtenidos por la incorporación estructural de grupos orgánicos en la red inorgánica del óxido [42].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Descripción general

En el presente trabajo se evaluó el desempeño ante la corrosión a alta temperatura tanto de materiales refractarios como de aceros inoxidable fue evaluado. El desarrollo experimental se llevó a cabo en dos etapas, las cuales se mencionan a continuación:

En la primera etapa fue evaluado el desempeño ante la corrosión a alta temperatura en atmósfera de aire más 10 % Cl₂ de dos materiales refractarios: tantalio puro y una aleación de molibdeno (Mo-9Si-8B). Para ello, estos materiales refractarios fueron primero recubiertos por la técnica de cementación por empaquetado (*pack cementation*), para después ser sometidos a una pre-oxidación previa a la realización de las pruebas de corrosión a alta temperatura en atmósfera de cloruros.

En la segunda etapa se evaluó el desempeño ante la corrosión a alta temperatura de dos aceros: uno austenítico inoxidable (304) y otro de bajo carbono (1020) sin y con un recubrimiento híbrido (orgánico-inorgánico) base sílice, a fin de estudiar el efecto de este recubrimiento como barrera contra la corrosión. Para este recubrimiento se sintetizó mediante el método de sol-gel, un recubrimiento híbrido base sílice (orgánico-inorgánico) el cual fue depositado sobre el acero 1020 por la técnica dip-coating sobre el acero de bajo carbono 1020, con la finalidad de estudiar su efecto de barrera ante la corrosión cuando tal acero es expuesto a alta temperatura y bajo condiciones de atmósfera corrosiva: N₂ .O₂ 8%vol. HCl 2000 vppm. H₂O 15%vol - 200vppm SO₂.

Las Figuras 3.1 y 3.2 muestran el procedimiento experimental que se empleó en cada etapa, respectivamente.

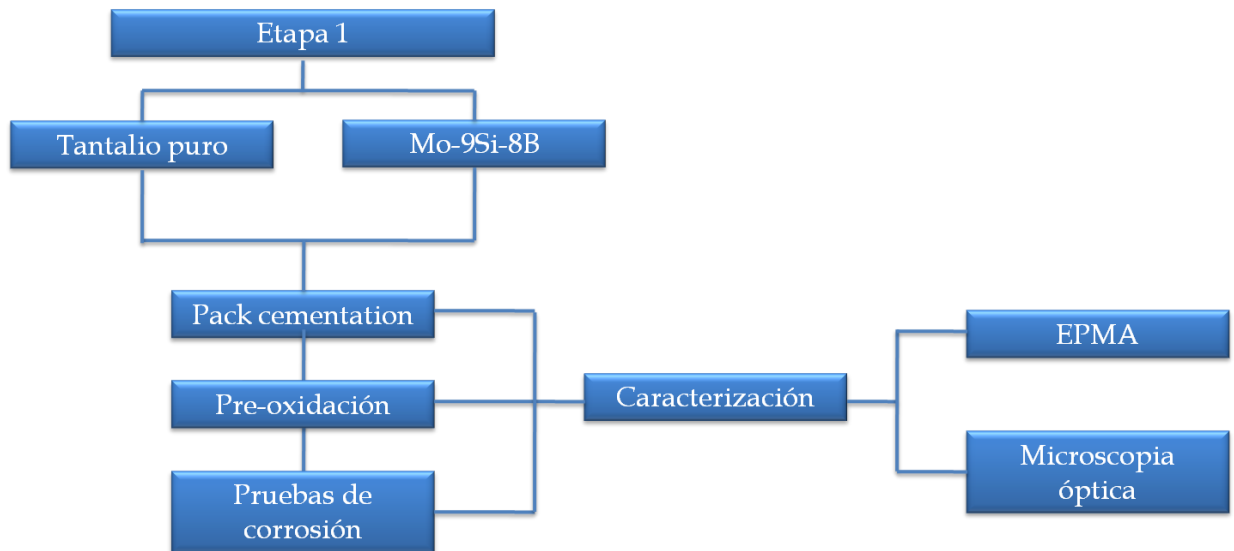


Figura 3.1. Diagrama del procedimiento de la etapa 1 para determinar el comportamiento de metales refractarios con recubrimientos por pack cementation.

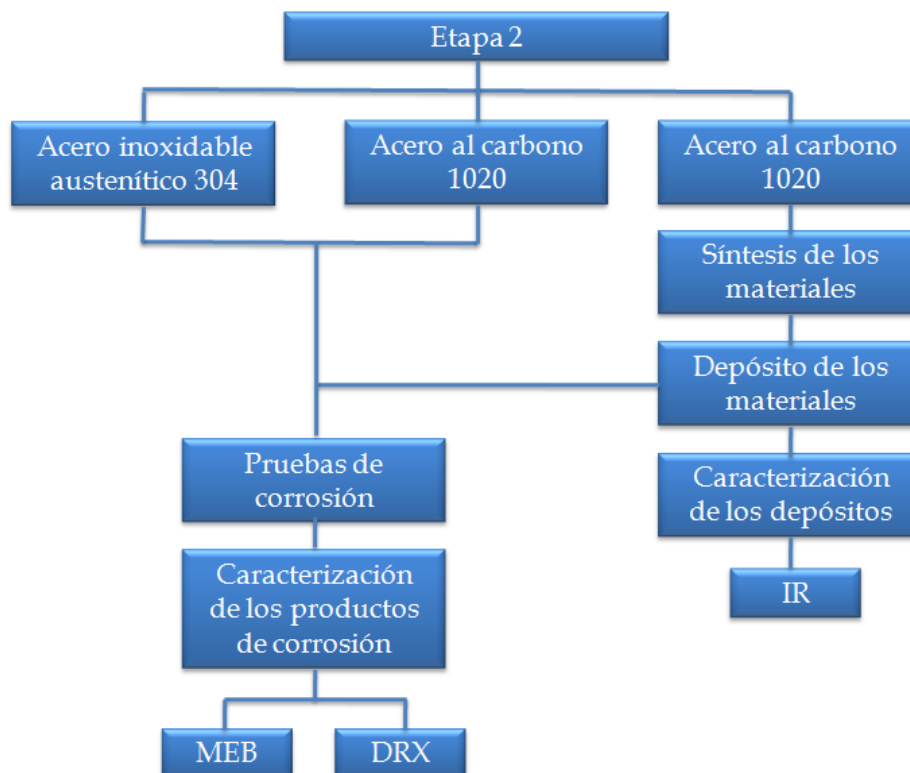


Figura 3.2. Diagrama del procedimiento de la etapa 2 para estudiar el comportamiento de aceros en atmósfera de incinerador de basura.

A continuación se describen los materiales y métodos empleados para cada etapa del desarrollo experimental.

3.2 Materiales empleados

En la etapa 1 de este estudio se utilizaron dos materiales refractarios: tantalio puro y la aleación de molibdeno Mo-9Si-8B. En la etapa 2 se utilizó un acero inoxidable austenítico 304 (comercial) y un acero al carbono 1020 (comercial) sin y con recubrimiento. Las composiciones químicas de estos materiales se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición química de los materiales

ETAPA I. METALES REFRACTARIOS									
	%Ta	%Mo	%Si	%B					
Tantalio	99.5 %								
Aleación Mo9Si8B		83	9	8					
ETAPA II. ACEROS CON Y SIN RECUBRIMIENTO									
	%C	%Cr	%Ni	%Si	%Al	%Mo	%Mn	%S	%P
Acero al Carbono 1020	0.20	---	---	---	---	---	0.60	0.05	0.04
Acero Inoxidable Austenítico 304	0.08	18	8	0.75	---	---	2.0	0.03	0.04

3.3. Metodología empleada.

3.3.1 ETAPA 1. Evaluación del desempeño a alta temperatura de materiales recubiertos por pack cementation.

Esta etapa fue desarrollada en su totalidad en el Instituto de Investigaciones DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie, en Frankfurt, Alemania, en una estancia de investigación en el Departamento de Materiales de Alta Temperatura.

3.3.1.1 Recubrimientos

A fin de evaluar el desempeño de combinaciones de aleaciones refractarias con recubrimientos, se utilizaron como sustratos tantalio puro y la aleación de molibdeno (Mo-9Si-8B) y la técnica de “pack cementation” para realizar los recubrimientos de silicio y aluminio, seguida de un proceso de preoxidación.

Los sustratos de tantalio con dimensiones de 1.6 cm de diámetro y 0.3 cm de espesor y los sustratos de molibdeno con dimensiones 6.3x3.2x3 cm fueron limpiados primero en un baño ultrasónico con acetona seguido por limpieza

con alcohol etílico. Los sustratos limpios fueron pesados y subsecuentemente colocados en polvos de aluminio y de silicio para el empaquetamiento.

Los recubrimientos de aluminio (aluminizado) y de silicio (siliconizado) fueron realizados en ambos sustratos por la técnica pack cementation de acuerdo al siguiente procedimiento:

Se usaron dos tipos de sales de haluro como activadores, NH_4Cl y AlF_3 , con la finalidad de estudiar su efecto sobre el espesor y comportamiento del recubrimiento sobre el sustrato. Las mezclas de polvos fueron preparadas pesando diferentes de polvos de Al, NH_4Cl o AlF_3 y Al_2O_3 para el aluminizado y Si, NH_4Cl y Al_2O_3 para el siliconizado, de acuerdo a lo recomendado en la literatura [9,14,15,32]. Después de realizar la prueba con al menos 10 combinaciones de reactivos tanto para aluminizado, como para siliconizado, del tantalio y la aleación de molibdeno, se eligieron para el resto del trabajo las combinaciones que otorgaron los depósitos más densos y con menos grietas.

Se eligieron 2 mezclas para aluminizar y otras 2 para siliconizar tanto el Tantalio como la aleación de Molibdeno, teniendo un total de 8 pruebas, de acuerdo a la Tabla 3.2. Todos los procesos de recubrimiento por empaquetamiento (pack cementation) se realizaron a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas usando las mezclas de polvos con las composiciones mostradas en la Tabla 3.2, en un intento de identificar una óptima depositación de aluminio y silicio con una estructura libre de grietas. Después de la depositación del Al o Si, las muestras se limpiaron en baño ultrasónico con acetona y después con etanol y se prepararon metalográficamente, las mejores composiciones fueron seleccionadas en base al espesor del recubrimiento y una superficie libre de grietas.

Tabla 3.2 Composición de la mezcla de polvos para el empaquetamiento

Tantalio				
Al_2O_3 (% Peso)	Si (% Peso)	Al (% Peso)	NH_4Cl (% Peso)	AlF_3 (% Peso)
70	25	--	5	--
77	20	--	3	--
88	--	10	--	2
80	--	15	--	5
Molibdeno				
Al_2O_3 (% Peso)	Si (% Peso)	Al (% Peso)	NH_4Cl (% Peso)	
85	--	14	1	

91	--	7	2
87	7	--	6
85	15	--	5

Los sustratos metálicos a recubrir se insertan en las mezclas de polvos dentro de crisoles de alúmina rectangulares, que a su vez se colocan en la zona de temperatura constante de un horno tubular horizontal. En la figura 3.3 se muestra mediante imágenes el procedimiento de preparación del empaquetamiento y en la Fig. 3.4 el horno utilizado para los recubrimientos por pack cementation.

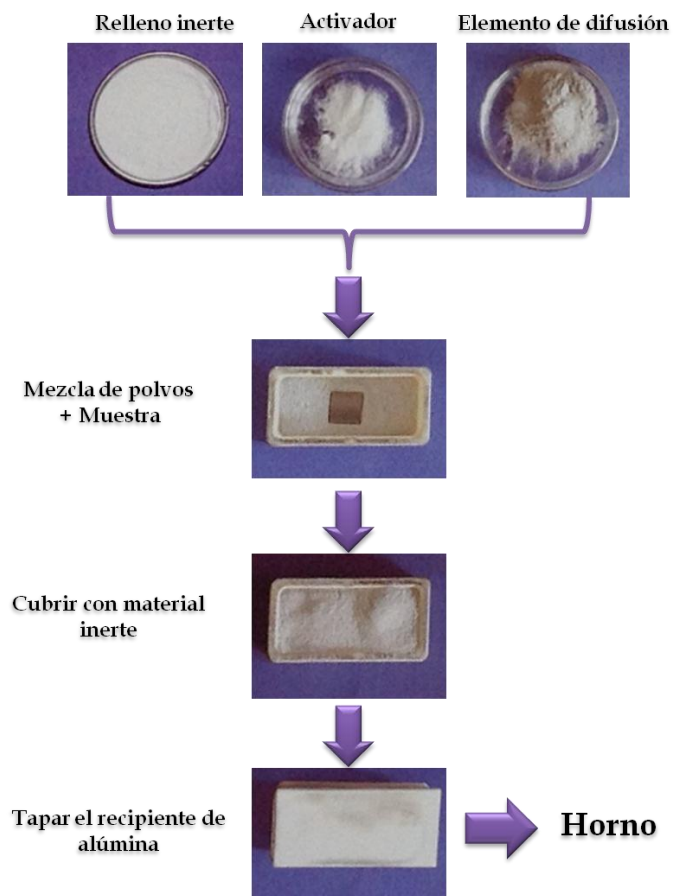


Figura 3.3. Esquema del proceso de pack cementation



Figura 3.4. Imagen del horno utilizado para el proceso de pack cementation

Una vez que los crisoles son colocados en el horno, se circula argón y se eleva la temperatura a 150 °C y se mantiene por 4 horas con el fin de eliminar humedad en el empaquetamiento (*pack*). La temperatura del horno se eleva posteriormente a 1100 °C a una velocidad de 7°/min y se mantiene durante 5 horas y se deja enfriar hasta temperatura ambiente como se muestra en el esquema de la Figura 3.5.

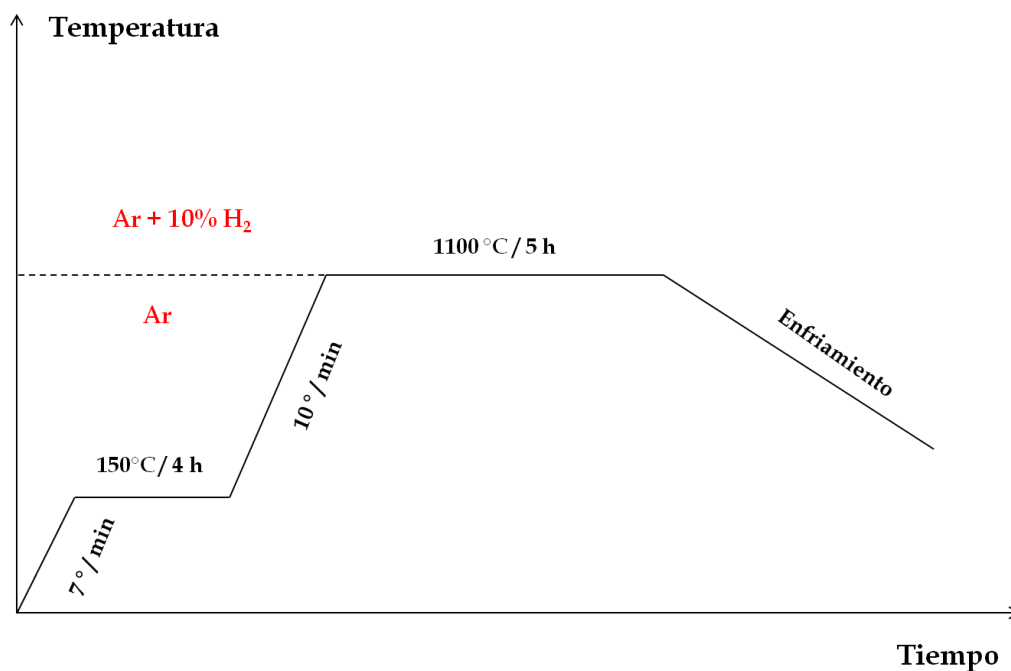


Figura 3.5. Rampa de temperatura de calentamiento y enfriamiento empleada para pack cementation.

Las muestras recubiertas se limpian con acetona para remover los restos de polvo no adherido de la superficie. Después se pesan y se pulen metalográficamente con terminado a espejo utilizando pasta de diamante de 1

μm . Las muestras fueron niqueladas electrolíticamente para proteger el recubrimiento durante la preparación metalográfica.

El niquelado de las muestras se llevó cabo de la siguiente manera:

1. Las muestras se colocan en un recipiente con una solución que consiste en: Ni-sulfamat, H_3BO_3 , NiCl_2 y H_2O
2. Se coloca un electrodo sobre la solución y se pasa corriente.
3. Esperar 4 horas para que se lleve a cabo el recubrimiento de Ni.

Las secciones transversales fueron estudiadas con un microanalizador (EMPA) y con técnicas de microscopía óptica, como se comentará más adelante. Las muestras así obtenidas fueron sometidas a un tratamiento de pre-oxidación para después ser evaluadas a alta temperatura y en atmósfera corrosiva. Cabe mencionar que algunas de las muestras se evaluaron sin tratamiento previo de pre-oxidación y así conocer su desempeño en este tipo de ambientes.

3.3.1.2 Pre-oxidación

Las muestras de tantalio recubiertas fueron pre-oxidadas mediante calentamiento en aire a 800 y 600 °C durante 50 h con el fin de determinar la óptima temperatura de pre-oxidación, mientras que las muestras de molibdeno fueron pre-oxidadas a 1100 °C.

3.3.1.3 Pruebas de corrosión. Etapa 1.

La evaluación del desempeño de los materiales recubiertos por pack cementation en alta temperatura y en presencia de atmósferas corrosivas de cloruro se llevó a cabo de la forma siguiente:

Las exposiciones de los materiales recubiertos pre-oxidados y no-oxidados a la atmósfera de cloruros (aire + 10% volumen de Cl) se realizaron en un horno horizontal equipado con tres tubos de SiO_2 , como se muestra en la Figura 3.6. El gas corrosivo (atmósfera de cloruros) fue pasado a través del reactor a una velocidad de 2 mL/min. La temperatura de exposición fue de 600 °C y el tiempo de exposición de 10 y 100 h.



Figura 3.6. Reactor utilizado para las pruebas de corrosión

Después de la exposición, la sección transversal fue preparada usando una técnica de preparación libre de agua para evitar la eliminación de cloruros. La preparación libre de agua se realizó de la siguiente manera:

1. Desbaste con lijas de carburo de silicio grado 100 a 2000 con petróleo.
2. Pulido a espejo con etanol libre de agua.

Para el secado del petróleo y el etanol se utilizó tamiz molecular para capturar el agua.

3.3.2 ETAPA 2. Evaluación del desempeño a alta temperatura de aceros sin y con recubrimientos híbridos.

Un acero inoxidable austenítico 304 sin recubrimiento y un acero de bajo carbono SAE 1020 sin y con recubrimiento fueron evaluados en condiciones de alta temperatura y la atmósfera corrosiva: N_2 - O_2 8% vol. - HCl 2000 vppm. - H_2O 15% vol - SO_2 200vppm, que corresponde a la atmósfera estandarizada bajo norma europea para simular un incinerador de basura. El acero 1020 fue recubierto, mediante el método de inmersión- extracción (dip coating) a una velocidad controlada, con tres capas de material híbrido previamente sintetizado.

3.3.2.1 Pruebas de corrosión de de los aceros sin y con recubrimiento.

Las medidas de las muestras de acero 304 y 1020 fueron de 10 x 10 x 2 mm, las cuales se prepararon mediante el desbaste con lijas de carburo de silicio de grado 200 al grado 600. Después de su preparación, las muestras del acero 304 fueron guardadas en un desecador hasta el inicio de las pruebas de corrosión, para evitar que se oxiden, mientras que las muestras de acero 1020, tanto para las pruebas de corrosión como para recubrirlas, se lavaron con agua desionizada y después en baño ultrasónico con etanol durante 10 min. Después de las pruebas de corrosión las muestras de ambos aceros se caracterizaron tanto de manera superficial como transversal por técnicas de difracción de rayos X y MEB.

Las pruebas de corrosión en los aceros se realizaron en forma de exposiciones discontinuas, debido a que no se cuenta con una termobalanza, es decir, las muestras se retiran del horno a cada intervalo de tiempo para ser pesadas y posteriormente, se vuelven a colocar en el horno. Los intervalos de tiempo empleados fueron: 1, 3, 10, 30, 100, 300 horas y las temperaturas de 500 y de 600 °C. Las muestras fueron pesadas antes y después de cada tiempo de exposición.

Las pruebas de corrosión se llevaron a cabo en un horno tubular horizontal Marca Carbolite, en el cual se introduce el reactor fabricado en cuarzo, por el que se hace pasar la mezcla de gases que simula la atmósfera de un incinerador de basura.

La figura 3.7 muestra el sistema de mezclado y alimentación de gases al reactor para simular la atmósfera corrosiva y el horno utilizado. El mezclador consta de cinco líneas de nitrógeno en las cuales una pasa por un saturador de HCl, otra por H₂O para arrastrar humedad y la última es para balancear la carga de gases. Estas tres líneas se juntan en la entrada del reactor, la cuarta línea introduce el O₂ y finalmente en la quinta se introduce el SO₂ para obtener la simulación de la atmósfera de incinerador de basura. Para cada prueba (tiempo y temperatura) se introducen dos muestras de cada acero, una muestra se utiliza para el registro de la pérdida de peso y la otra para llevar a cabo la caracterización de los depósitos y microestructura por las técnicas de DRX y MEB, respectivamente.



Figura 3.7. Esquema del horno y el sistema de alimentación de gases para las pruebas de corrosión

3.3.2.2 Técnica de recubrimiento del acero

A continuación se hace una descripción de la síntesis del material híbrido así como de la técnica de depósito utilizada para llevar a cabo el recubrimiento sobre el acero 1020. Se utilizaron las muestras (sustratos) preparadas previamente. Los materiales, composiciones y condiciones de síntesis y de depósito se eligieron en base a trabajos previos [40].

Síntesis de recubrimientos

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos se sintetizan por el proceso sol-gel. El recubrimiento fue depositado durante su transición de sol a gel. En la Figura 3.8 se muestra el reactor utilizado para la síntesis y preparación del sol.

Durante la transición del sol (partículas coloidales de hasta 100\AA que se forman durante las reacciones de hidrólisis- condensación, antes de la gelificación) a gel, se realizan los depósitos de los recubrimientos sobre el sustrato de acero al carbono comercial 1020.



Figura 3.8. Reactor utilizado para la síntesis y preparación del sol

Los materiales híbridos se preparan a partir de los siguientes precursores:

1. Tetraetilortosilicato (TEOS), el cual proporciona la parte inorgánica formadora de la red sílice.
2. Los compuestos que proporcionan la parte orgánica y que actúan como modificadores de la red sílice son:
 - a) Dimetildietoxisilano (DMDES)
 - b) Polidimetilsiloxano (PDMS)
3. Alcohol isopropílico (IPA) el cual es el disolvente
4. Agua, la cual es el agente hidrolizante

La tabla 3.3 muestra las características de los materiales empleados para la síntesis de los recubrimientos

Tabla 3.3. Especificaciones de los precursores

Reactivo	Densidad (g/cm^3)	Peso molecular (g/gmol)	Pureza (%)
TEOS	0.933	208.33	>98
DMDES	0.84	148.28	97
PDMS	0.95	550	0.95
IPA	0.79	60.10	99
H ₂ O destilada	1	18	99

La composición en % peso utilizada para la síntesis del sistema híbrido es: 70 TEOS/15 PDMS/15 DMDES

La síntesis de los materiales se lleva a cabo como se describe a continuación:

Se preparan dos soluciones, con los siguientes contenidos:

- a) Solución 1: TEOS + PDMS + DMDES + ½ alcohol
- b) Solución 2: agua + ½ alcohol

Las soluciones se dejan en agitación magnética por 10 min a temperatura ambiente para homogeneizarlas. La primera solución se adiciona en un matraz de vidrio inmerso en un baño termostático de silicona a la temperatura de reacción (80 °C) y después se adiciona lentamente la segunda solución. La mezcla de las soluciones se lleva a cabo mediante agitación mecánica (600 rpm) manteniendo la temperatura constante. Estas condiciones se mantuvieron durante todo el tiempo de reacción (5 horas). Transcurrido ese tiempo se llevó a cabo el depósito de los recubrimientos.

Depósito de recubrimientos

Los recubrimientos fueron depositados en el acero 1020 por el método inmersión-extracción (dip coating). El equipo utilizado para el depósito de los recubrimientos se muestra en la Figura 3.9.



Figura 3.9. Equipo de inmersión-extracción utilizado para el depósito de los recubrimientos

Se realizó la inmersión del sustrato metálico, previamente limpio y seco, en un *sol* fresco preparado previamente, a una velocidad de 2.5 cm/min. Las muestras recubiertas se exponen a temperatura ambiente por 30 minutos para ayudar a la evaporación de solvente y el secado del recubrimiento. Después los materiales se secan a 100 °C en una estufa durante 15 minutos. Los tres pasos anteriores se repitieron en ese orden para obtener 3 capas de recubrimiento en cada sustrato.

Finalmente, se realiza la caracterización tanto de los recubrimientos depositados sobre el sustrato metálico a partir de los soles como de los materiales híbridos obtenidos como monolitos después de la gelificación y secado. La caracterización química y estructural del recubrimiento se lleva a cabo por técnicas de DR-X, FT-IR y MEB.

3.4 Caracterización de los materiales

3.4.1 Caracterización etapa 1.

Electron-Probe microanalyzer (EMPA)

Se utilizó un microanalizador JEOL JXA-8100, para analizar los recubrimientos por pack cementation antes de la preoxidación y las muestras recubiertas después de ser sometidas a la atmósfera de cloruros.

Microscopio óptico

Se utilizaron los equipos marca LEICA DFC290 y LEICA DFC420 para analizar los recubrimientos de pack cementation y las muestras recubiertas después de ser sometidas a la atmósfera con cloruros.

3.4.2 Caracterización etapa 2.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Las muestras provenientes de las pruebas de corrosión se caracterizaron en un microscopio de alta resolución JEOL JSM 6701F equipado con un espectrómetro de energía dispersa (EDS-Energy Dispersive Spectrometer). La preparación metalográfica de las muestras es libre de agua con el fin de evitar remover los cloruros después de las pruebas de corrosión. Esta preparación se realizó con etanol.

Difracción de Rayos X (DRX)

Se utilizó un difractómetro marca Bruker modelo D8 focus AXS (Advantage X-Ray Solutions). En este equipo se analizaron los productos de corrosión.

Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó un equipo FTIR marca Nicolet Instruments modelo Nexus 470. Esta técnica se utilizó para conocer la estructura química (enlaces) de los materiales híbridos.

CAPÍTULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 ETAPA 1. RECUBRIMIENTOS POR PACK CEMENTATION, PRE-OXIDACIÓN Y PRUEBAS DE CORROSIÓN

4.1.1 Recubrimiento de aluminio en muestras de tantalio y molibdeno

Una vez que el tantalio y la aleación de Mo-Si-B utilizados como sustratos fueron recubiertos por aluminio o silicio mediante el proceso de pack cementation y posteriormente limpiados, por el procedimiento descrito en el capítulo III, se analizó la sección transversal de los recubrimientos mediante técnicas de microscopía óptica.

En la figura 4.1 se observa que en la muestra de tantalio empaquetada en polvo con composición de 10% Al y 2 %AlF₃, como activador, el tamaño del recubrimiento después del proceso de pack cementation es de 61 μm mientras que el que tiene una composición mayor de aluminio y de activador (15% Al y 5 %AlF₃) presenta un tamaño de espesor de 72 μm. En la figura 4.2 se puede observar que en la muestra de molibdeno con composición de 14% Al y 1% NH₄Cl, el tamaño del recubrimiento es de 154 μm y con una composición de 7% Al y 2% NH₄Cl el recubrimiento es de 110 μm. En ambos casos, con una composición de aluminio mayor se obtiene un mayor espesor de recubrimiento.

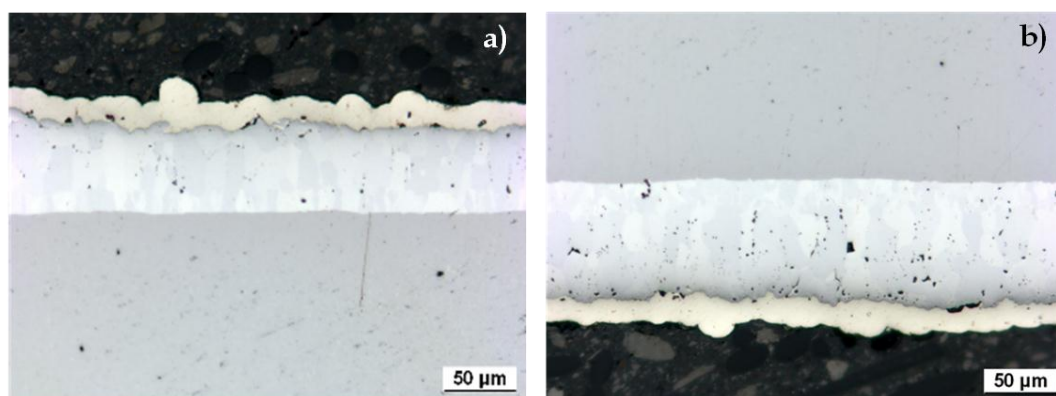


Figura 4.1. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de tantalio después del proceso pack cementation a) 10% Al y 2 %AlF₃ y b) 15% Al y 5 %AlF₃

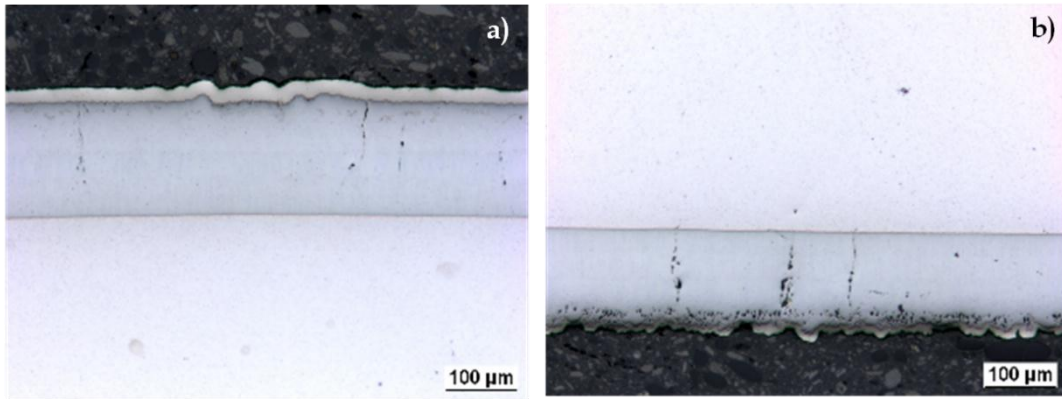


Figura 4.2. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de molibdeno después del proceso pack cementation a) 14% Al y 1% NH_4Cl y b) 7% Al y 2% NH_4Cl

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran la apariencia física y una micrografía de la sección transversal de los sustratos de tantalio y molibdeno, respectivamente, recubiertos con aluminio.

En la figura 4.3(a) se observa que la apariencia de la superficie de tantalio recubierta fue de color grisáceo. En la figura 4.3(b) se observa que el recubrimiento está formado por una sola capa que consiste en una fase intermetálica Ta-Al (TaAl_3), la cual fue corroborada mediante análisis composicional (Fig. 4.5). El espesor del recubrimiento es de alrededor de $68 \mu\text{m}$. Se observó también la formación de grietas en el recubrimiento.

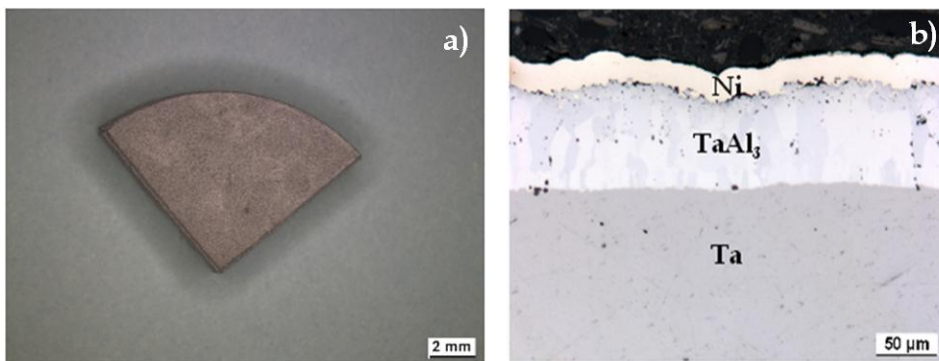


Figura 4.3. Tantalio recubierto con Al por el proceso de pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Micrografía de la sección transversal del recubrimiento de aluminio mostrando la formación de una sola capa del intermetálico TaAl_3

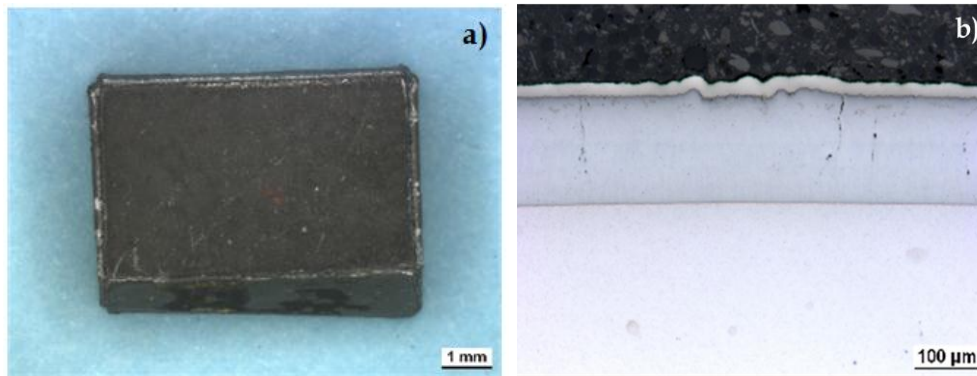


Figura 4.4. Aleación Mo-9Si-8B recubierta con Al por el proceso pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Micrografía de la sección transversal del recubrimiento de aluminio.

En la figura 4.4 se observa que la apariencia de la superficie de la aleación de molibdeno fue de color gris oscuro. El espesor del recubrimiento es de alrededor de 150 μm . En la Figura 4.4b) se observa también la formación de grietas en el recubrimiento.

En las figuras 4.5 y 4.6 se muestra el análisis composicional obtenido por análisis EPMA, de las muestras con 15%Al y 5% activador y con 14%Al y 1% activador para tantalio y molibdeno respectivamente.

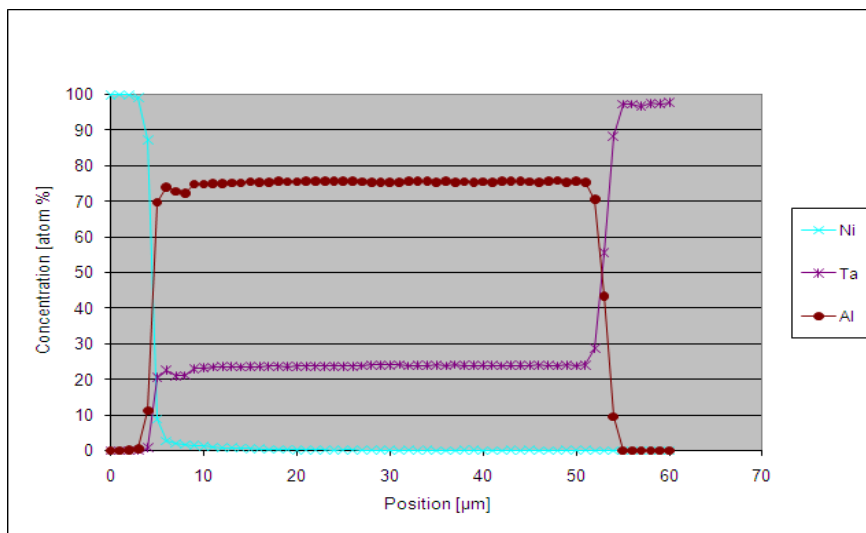


Figura 4.5. Escaneo lineal mostrando la distribución de Ta y Al en el recubrimiento

En la figura 4.5 se observa la distribución de Ta y Al en el recubrimiento. El recubrimiento está formado por un intermetálico que consiste en la fase TaAl_3 . Es notable que a las condiciones del aluminizado por pack cementation de 1100

°C y 5 h, se obtenga sólo una zona de menos de 5 μm con aumento gradual de Aluminio hasta alcanzar la composición del TaAl_3 , que se mantiene a lo largo de todo el recubrimiento.

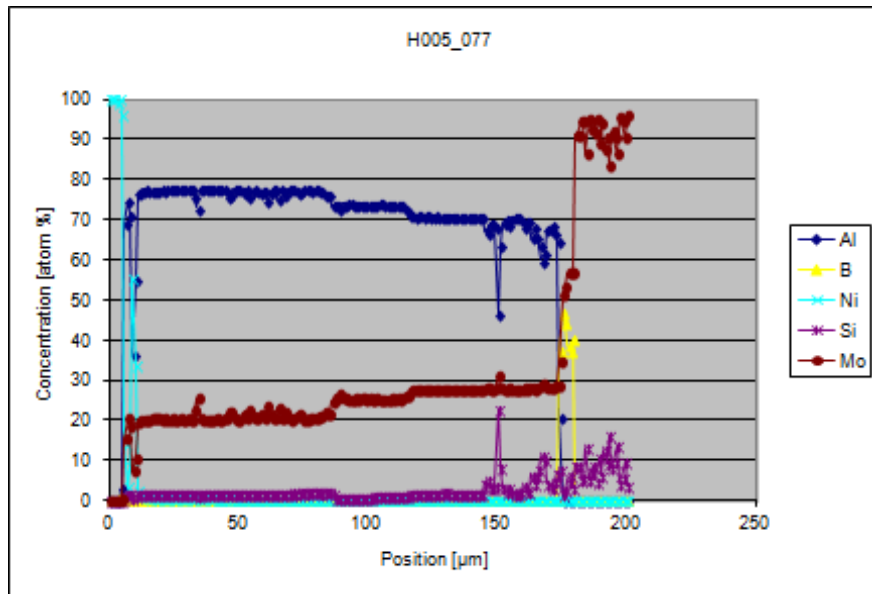


Figura 4.6. Escaneo lineal mostrando la distribución de Mo-Si-B y Al en el recubrimiento

En la figura 4.6 se observa la distribución de Mo, Si, B, Ni y Al en el recubrimiento sobre la aleación Mo-Si-B, que está formado por varias capas claramente distinguibles. Después de la capa de Ni aplicado para la preparación metalográfica, se identifican las capas con las composiciones: MoAl_4 , Mo_3Al_8 y Mo_5SiB_2 , lo cual es consistente con las reportadas en la literatura [43,44,45].

Por otra parte, el efecto de los diferentes activadores (NH_4Cl y AlF_3) en la cinética del proceso de aluminizado sobre el sustrato de tantalio se manifiesta en la diferencia del espesor obtenido como función del tipo de activador y en la presencia de grietas en el recubrimiento, como se muestra en la figura 4.7. Se puede apreciar que usando el activador NH_4Cl en la mezcla de polvos aparecen grietas en el depósito, figura 4.7(a), mientras que con AlF_3 como activador no aparecen grietas en el recubrimiento (Figura 4.7 (b)). Se obtuvo un espesor de 72 μm usando una composición de 5% AlF_3 y 15% Al mientras que un espesor de 60 μm se observa con una composición de 5 % NH_4Cl y 15 % Al.

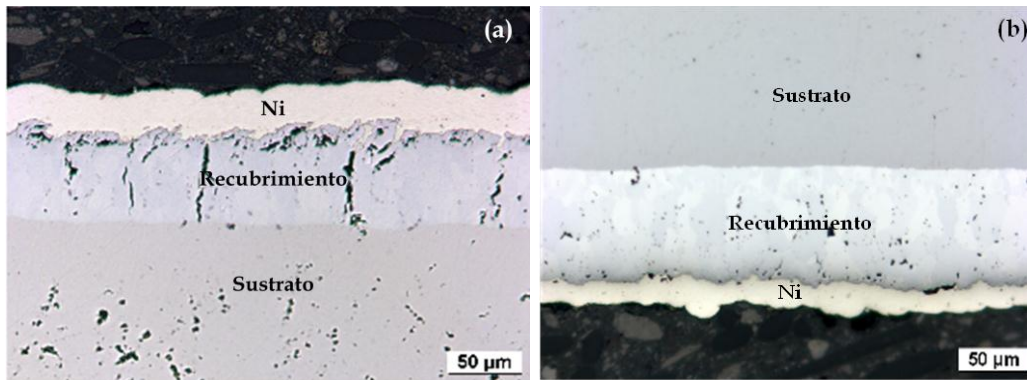


Figura 4.7. Ta recubierto con Al y usando como activador (a) NH_4Cl y (b) AlF_3

A partir de estos resultados se determinó el uso de AlF_3 como activador en la composición del pack para los recubrimientos de aluminio en mu muestras de Ta para los experimentos subsecuentes. Para los recubrimientos sobre la aleación Mo-9Si-8B se eligió utilizar únicamente NH_4Cl como activador.

La capa homogénea formada sobre el Tantalio por aluminizado con la mezcla 15% Al y 5% AlF_3 se puede observar en la Figura 4.8. El mapeo elemental obtenido por la técnica EPMA de los elementos Ta, Al, Ni y O sobre el depósito formado en el recubrimiento, mostrado en la Fig. 4.9, corrobora la homogeneidad del depósito con contenidos de Al y Ta cercanos a la composición TaAl_3 sobre el sustrato de Ta. También se observa el Ni utilizado para el montaje de la muestra.

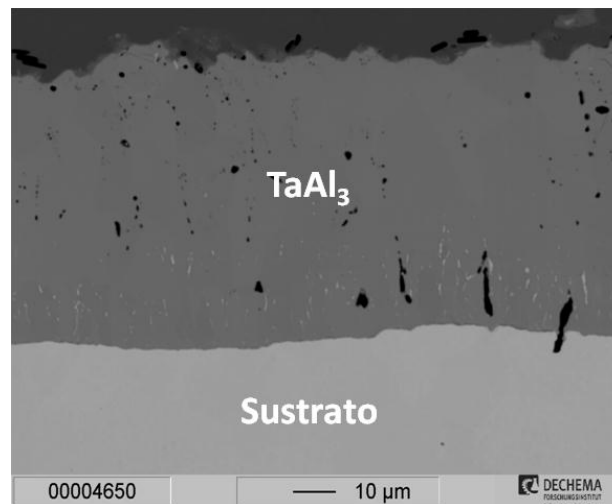


Figura 4.8. Imagen obtenida por EPMA del recubrimiento de Al por pack cementation

En cambio, el depósito obtenido por aluminizado de la aleación Mo-Si-B con la mezcla 14% Al y 1% NH_4Cl , consta de varias capas. La imagen de la sección transversal de la muestra con recubrimiento, así como el escaneo lineal de la

muestra de los elementos Mo, Si, B y Al, obtenidos por EPMA, se muestran en las figuras 4.10 y 4.11, respectivamente.

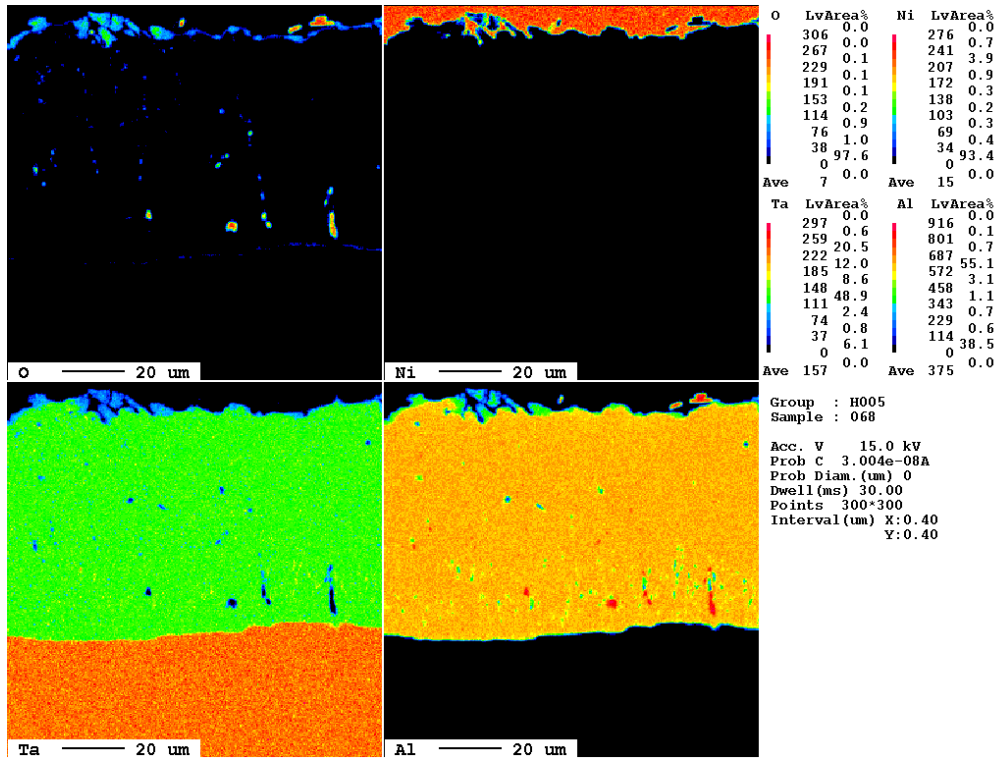


Figura 4.9. Mapeo elemental de Ta recubierto con Al usando EPMA en la sección transversal de la superficie metálica

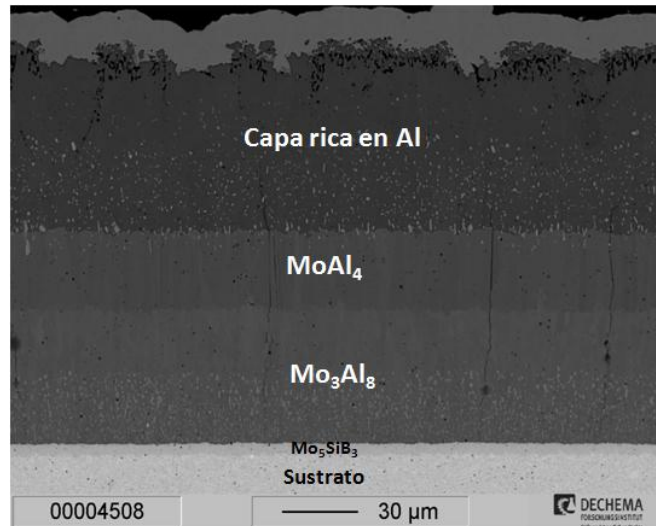


Figura 4.10. Imagen obtenida por EPMA mostrando el recubrimiento de varias capas obtenido por aluminizado con la mezcla con 14% Al y 1% NH₄Cl

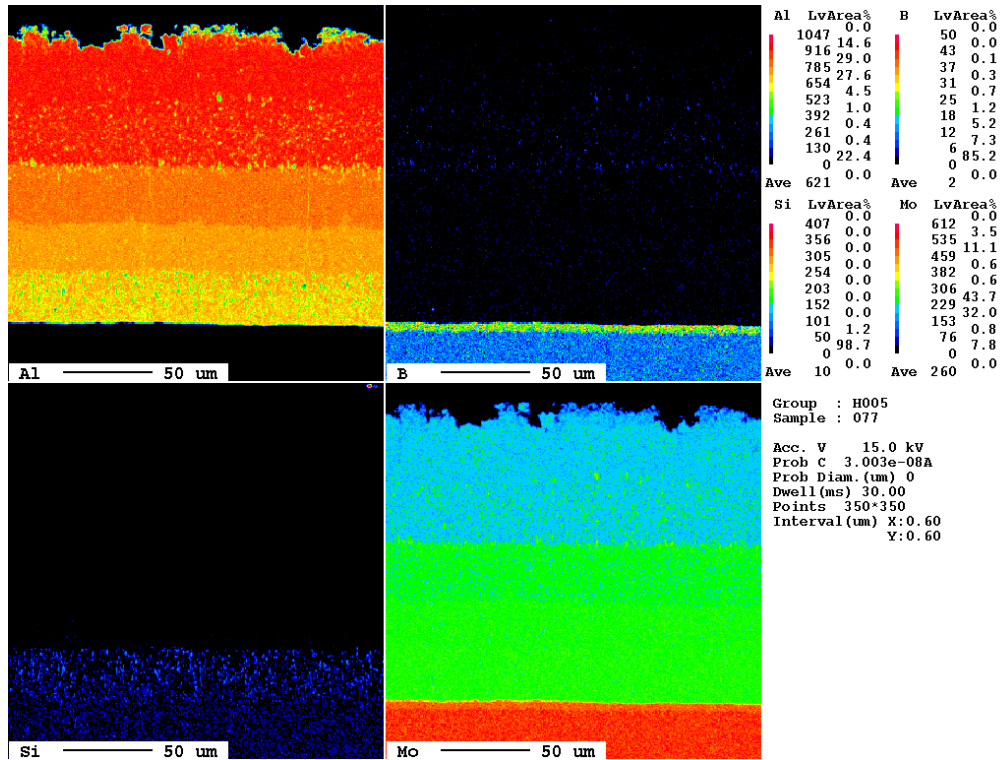


Figura 4.11. Mapeo elemental de la aleación Mo-Si-B recubierta con Al usando EPMA en la sección transversal de la superficie metálica

De acuerdo con las relaciones encontradas entre los elementos presentes en el depósito por aluminizado de la aleación Mo-Si-B, se identifican primeramente una capa de alrededor de 3 μm con la composición Mo_5SiB_3 , seguida por 3 capas de alrededor de 25 cada una, con contenidos crecientes de aluminio, entre las que se identifican Mo_3Al_8 y MoAl_4 y finalmente una capa de aproximadamente 50 μm predominantemente de Aluminio.

4.1.2 Recubrimiento de silicio en muestras de Tantalio y molibdeno.

Los resultados de los tratamientos de siliconizado por pack cementation de sustratos de Tantalio con las mezclas de polvos de alúmina y silicio con activador a) 25% Si y 5% NH_4Cl y b) 20% Si y 3% NH_4Cl , así como de las aleaciones Mo-Si-B con las mezclas a) 7% Si y 6% NH_4Cl y b) 15% Si y 5% NH_4Cl , se presentan en las micrografías de las Figuras 4.12 y 4.13, respectivamente.

En la figura 4.12-a) se observa que en la muestra de tantalio recubierta con mezcla de 25% Si y 5% NH_4Cl , el espesor del recubrimiento después del proceso de pack cementation es de 37 μm mientras que la que empaquetó con una mezcla con contenidos menores de silicio y de activador (20% Si y 3%

NH₄Cl), presenta un de espesor de 26 μm . En la figura 4.13 se puede observar que en la muestra de molibdeno empaquetada con 7% Si y 6% NH₄Cl el tamaño del recubrimiento es de 37 μm , mientras que con una composición de 15% Si y 5% NH₄Cl, el espesor del recubrimiento es de 42 μm . En ambos sistemas, con una mayor composición de silicio en la mezcla de polvos se obtuvo un mayor espesor de recubrimiento.

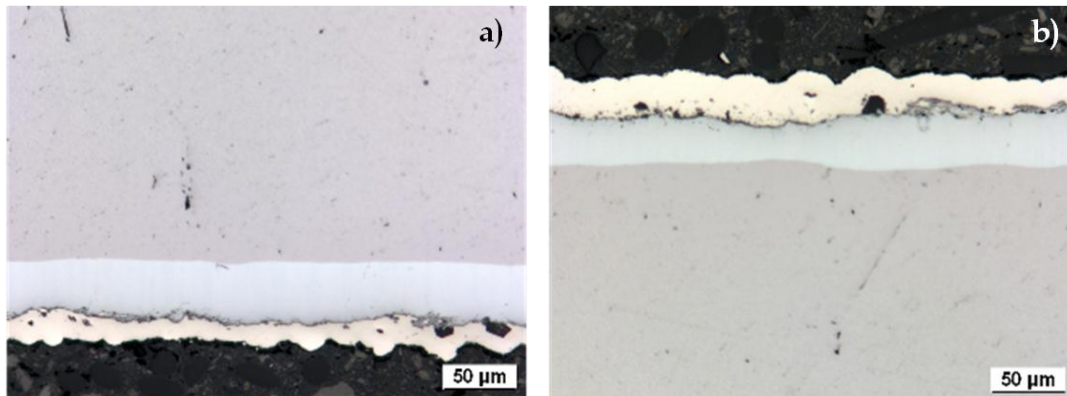


Figura 4.12. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de tantalio después del proceso pack cementation con las mezclas: a) 25% Si y 5% NH₄Cl y b) 20% Si y 3% NH₄Cl

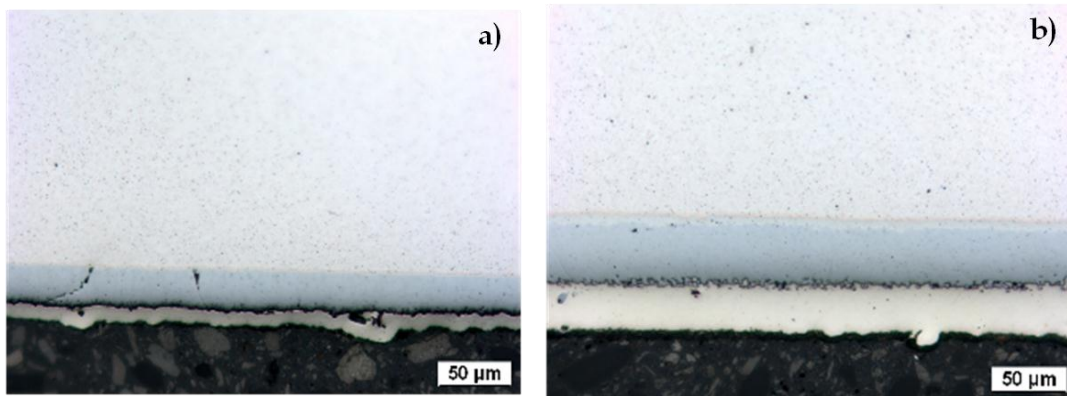


Figura 4.13. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras de molibdeno después del proceso pack cementation con las mezclas: a) 7% Si y 6% NH₄Cl y b) 15% Si y 5% NH₄Cl

Las figuras 4.14 y 4.15 muestran la apariencia física y la micrografía de la sección transversal de los sustratos de tantalio y molibdeno, respectivamente, recubiertos con silicio.

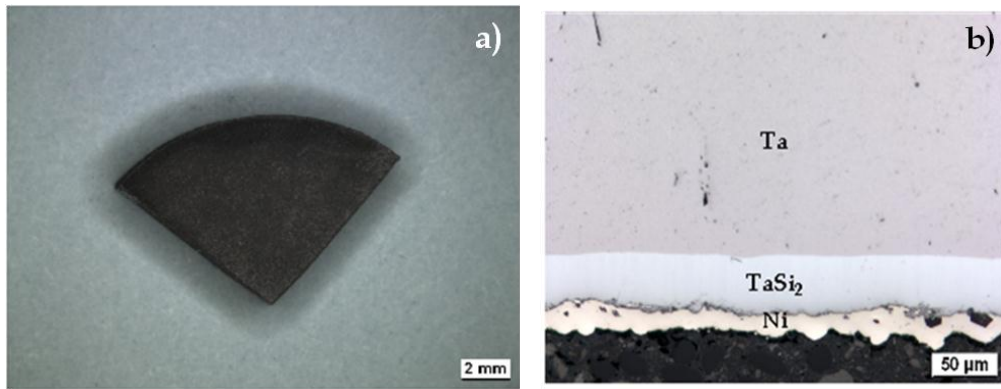


Figura 4.14. Tantalio recubierto con Si por el proceso pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Imagen de la sección transversal obtenida por microscopía óptica, del recubrimiento de aluminio mostrando la formación de una sola capa del intermetálico $TaSi_2$

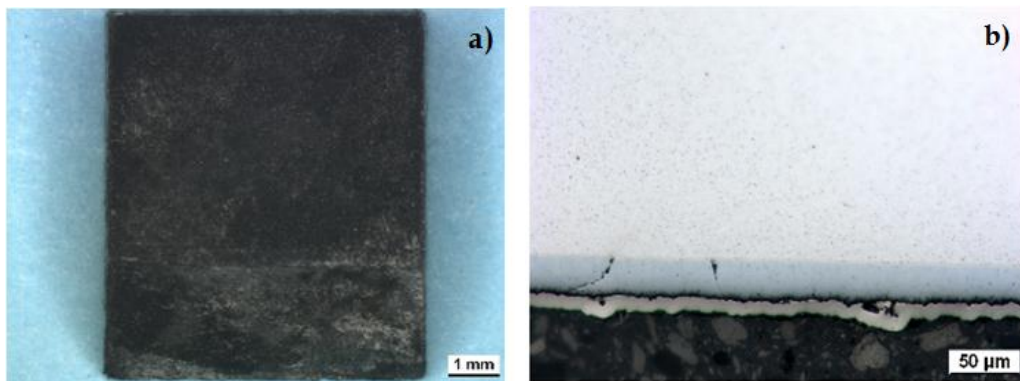


Figura 4.15. Aleación Mo-Si-B recubierta con Si por el proceso pack cementation. a) Imagen de la superficie y b) Imagen de la sección transversal del recubrimiento de silicio

En la figura 4.14(a) se observa que la apariencia de la superficie recubierta del Tantalio es negruzca. El espesor del recubrimiento es de alrededor de $37 \mu m$ (figura 4.14(b)). No se observan grietas en el recubrimiento. También se observa que el recubrimiento consta únicamente de una capa que consiste en una fase intermetálica Ta-Si.

La aleación de Mo presenta una apariencia negruzca de la superficie recubierta, como se observa en la Figura 4.15(a). Se observa únicamente la formación de una capa en la Figura 4.15(b), que consiste en una fase intermetálica Mo-Si. El espesor del recubrimiento es de alrededor de $37 \mu m$. Se aprecian algunas grietas en el recubrimiento.

Por la técnica EPMA se realizó un escaneo lineal, así como mapeos elementales a las secciones transversales de los sustratos de Tantalio y aleación de

Molibdeno con depósito de silicio, a fin de identificar la distribución de los elementos presentes en los depósitos, así como los compuestos formados.

La Figura 4.16 muestra la gráfica del escaneo lineal obtenida por EPMA, en donde se observa la distribución de Ta y Si en el recubrimiento con 20% Si y 3% NH_4Cl sobre el sustrato de Tantalio. La Figura 4.17 muestra los mapeos elementales de Ta, Si, Ni y O en la misma muestra.

El análisis composicional por EPMA sobre el sustrato de Tantalio de la Figura 16 revela que el recubrimiento consiste en la fase intermetálica TaSi_2 . Esta fase es el compuesto más estable del sistema Ta-Si. En otra investigaciones (REF) se ha reportado que el crecimiento de esta fase es más rápido respecto a otras fases intermetálicas Ta-Si, lo cual evita la formación de otras fases. Se ha encontrado que la fase TaSi_2 tiene buena resistencia a la oxidación, combinada con una baja densidad y alto punto de fusión y es conocido que posee buena resistencia a la oxidación en ambientes agresivos bajo elevadas temperaturas.

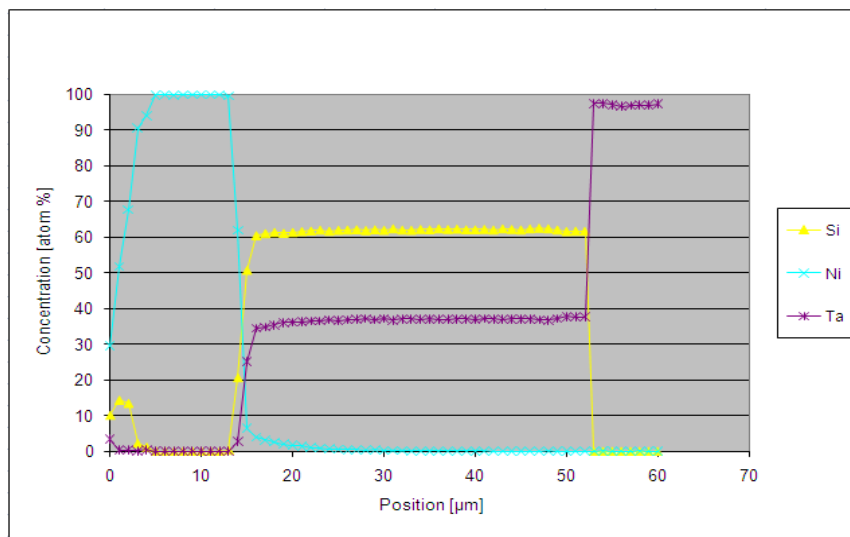


Figura 4.16. Escaneo lineal por EPMA, mostrando la distribución de Ta y Si en el recubrimiento

En la figura 4.17 se puede observar que el Ta es predominante en el sustrato y el depósito es homogéneo en sus contenidos de Ta y Si. Algunas partículas de Ni provenientes de la preparación son atrapadas en la parte superior del recubrimiento.

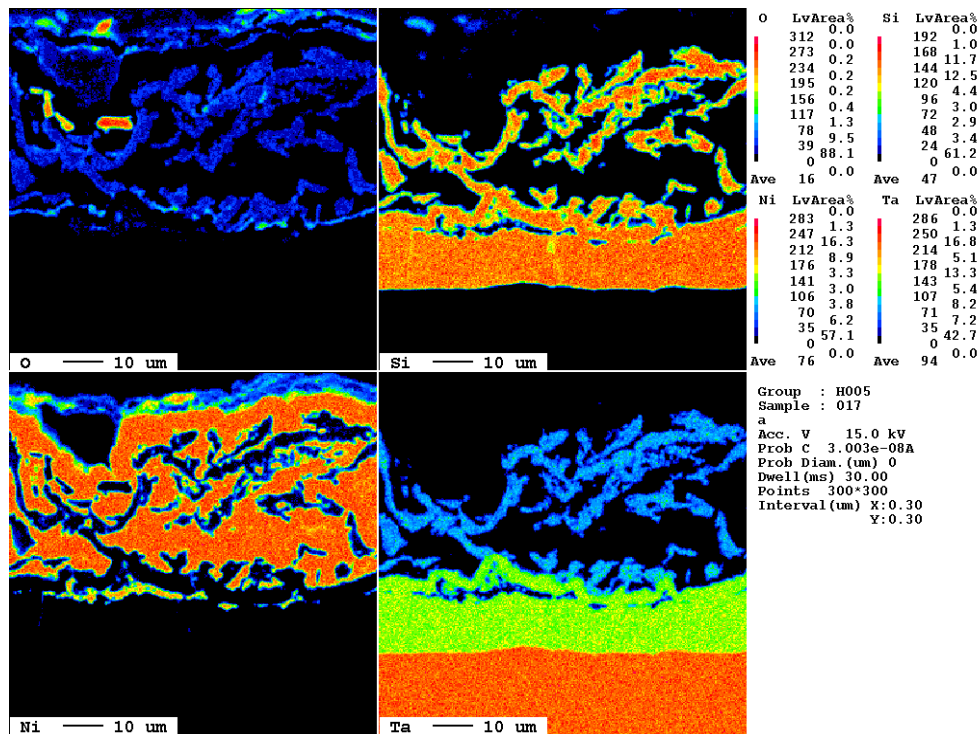


Figura 4.17. Mapeo elemental del Ta recubierto con Si usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica

Del mismo modo, la Figura 4.18 muestra la distribución de los elementos Mo, Si y B, obtenida con la mezcla con 7% Si y % 6NH₄Cl, sobre el sustrato de Mo-Si-B y la Figura 4.19 los mapeos elementales.

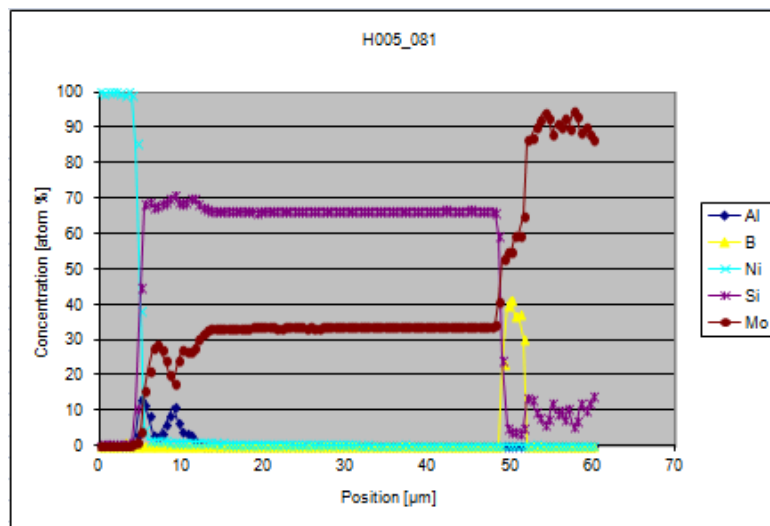


Figura 4.18. Escaneo lineal mostrando la distribución de Mo, Si y B en el recubrimiento sobre la aleación de molibdeno

La Figura 4.18 muestra que sobre el sustrato de molibdeno el recubrimiento está formado por la fase MoSi₂, que es el compuesto más estable reportado en el sistema Mo-Si [43]. El mapeo elemental mostrado en la figura 4.19 muestra que

el depósito de Si sobre la aleación de Mo es homogéneo en sus contenidos de Mo y Si.

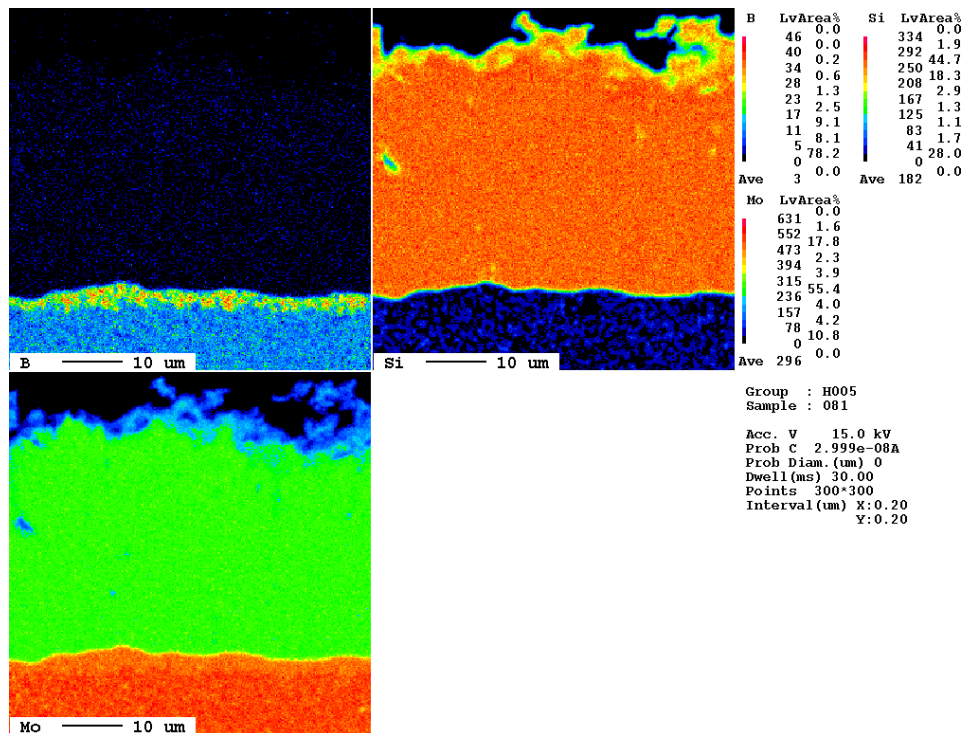


Figura 4.19. Mapeo elemental de la aleación Mo-Si-B recubierta con Si usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica

Las Figuras 4.20 y 4.21 muestran las imágenes obtenidas por EPMA de los sustratos de Tantalio y Molibdeno recubiertos con silicio por *pack cementation*, donde se indica la composición determinada de los depósitos.

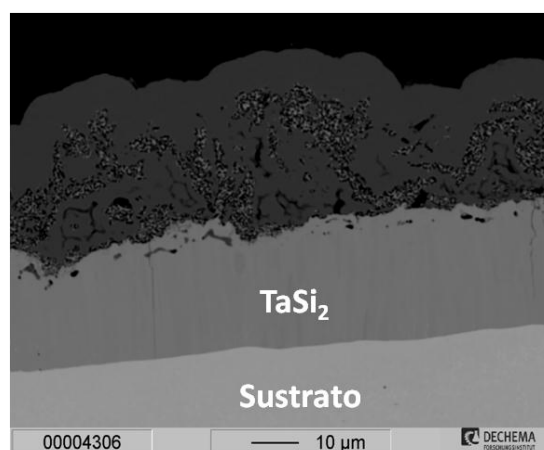


Figura 4.20. Imagen obtenida por EPMA del recubrimiento de Si por *pack cementation* sobre Tantalio

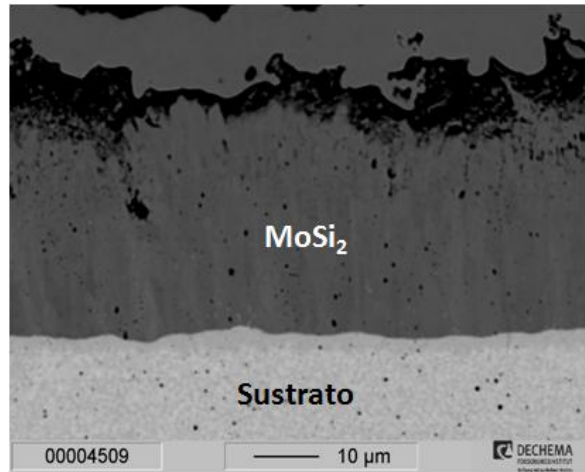


Figura 4.21. Imagen obtenida por EPMA mostrando la composición de la capa de recubrimiento sobre la aleación de Molibdeno

4.1.3 Pruebas de pre-oxidación en muestras de Tantalio y molibdeno

Después del proceso de pack cementation, las muestras de tantalio fueron expuestas a una atmósfera de aire a 800 °C durante 50 h. Sin embargo, esta temperatura fue demasiado alta; las muestras se rompieron completamente a esa temperatura, como se muestra en la figura 4.22.

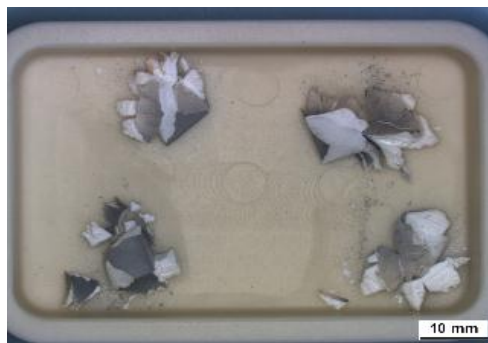


Figura 4.22. Muestras después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 800 °C durante 50 h

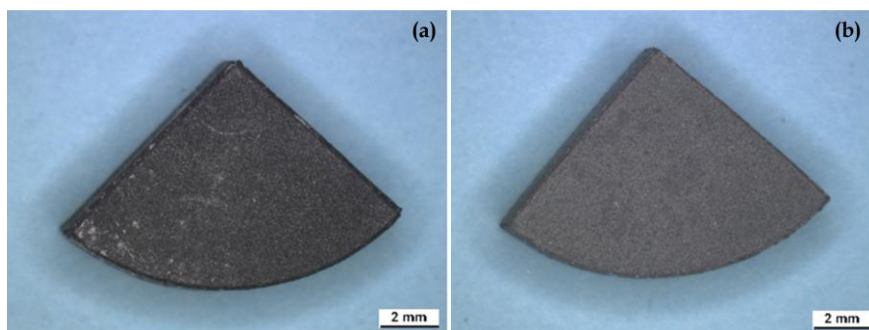


Figura 4.23. Muestras después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 600 °C durante 50 h a) recubrimiento de aluminio y b) recubrimiento de silicio

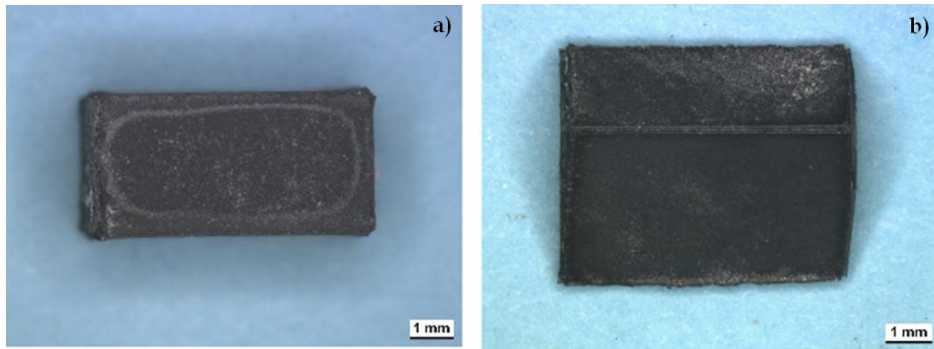


Figura 4.24. Muestras después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 1100 °C durante 50 h a) recubrimiento de aluminio y b) recubrimiento de silicio

En las figuras 4.25 y 4.26 se presenta la sección transversal de las muestras de tantalio y de molibdeno después de las pruebas de pre-oxidación durante 50 h a 600 y 1100 °C respectivamente.

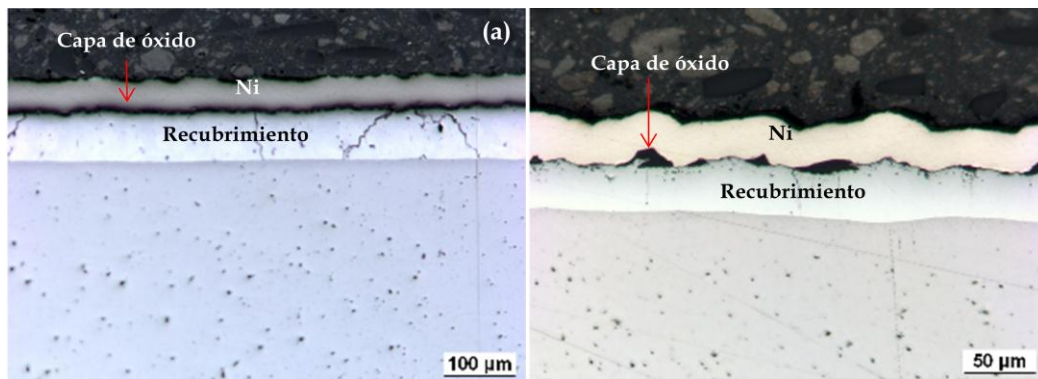


Figura 4.25. Sección transversal de las muestras de Ta después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 600 °C durante 50 h a) recubiertas con Al y b) recubiertas con Si

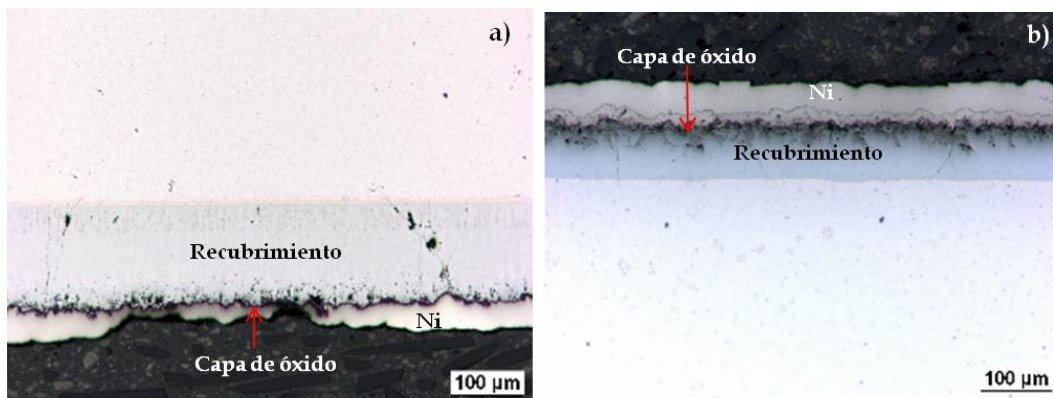


Figura 4.26. Sección transversal de las muestras de Mo-Si-B después de las pruebas de pre-oxidación en aire a 1100 °C durante 50 h a) recubiertas con Al y b) recubiertas con Si

En la figura 4.25(a) se observa que se formó una capa de óxido de alrededor de 3 μm en las muestras de Ta recubiertas con Al. La capa de óxido es homogénea pero se pueden observar grietas en el recubrimiento después de la exposición. Las grietas fueron cubiertas con óxido. Por otro lado, la capa de óxido en las muestras recubiertas con Si no es homogénea, como se aprecia en la figura 4.25(b).

En la figura 4.26(a) se puede ver que de igual manera que en las muestras de tantalio, en las muestras de molibdeno la capa de óxido que se forma en el recubrimiento de aluminio es homogénea y el espesor es de alrededor de 2 μm . La capa de silicio en el caso de las muestras de molibdeno es homogénea y es espesor es de aproximadamente 2 μm .

Como se puede observar en la Figura 4.27, en el mapeo elemental de Ta recubierto con aluminio y expuesto en aire a 600 $^{\circ}\text{C}$, después de 50 h hay formación de óxidos principalmente en las grietas, que es la finalidad de la pre-oxidación, además zonas oxidadas en la superficie. Por el contrario en la muestra de molibdeno recubierta con aluminio y expuesta en aire a 1100 $^{\circ}\text{C}$ durante de 50 h, figura 4.28, se observa que hay una mayor formación de óxidos de aluminio a lo largo de toda la superficie del recubrimiento.

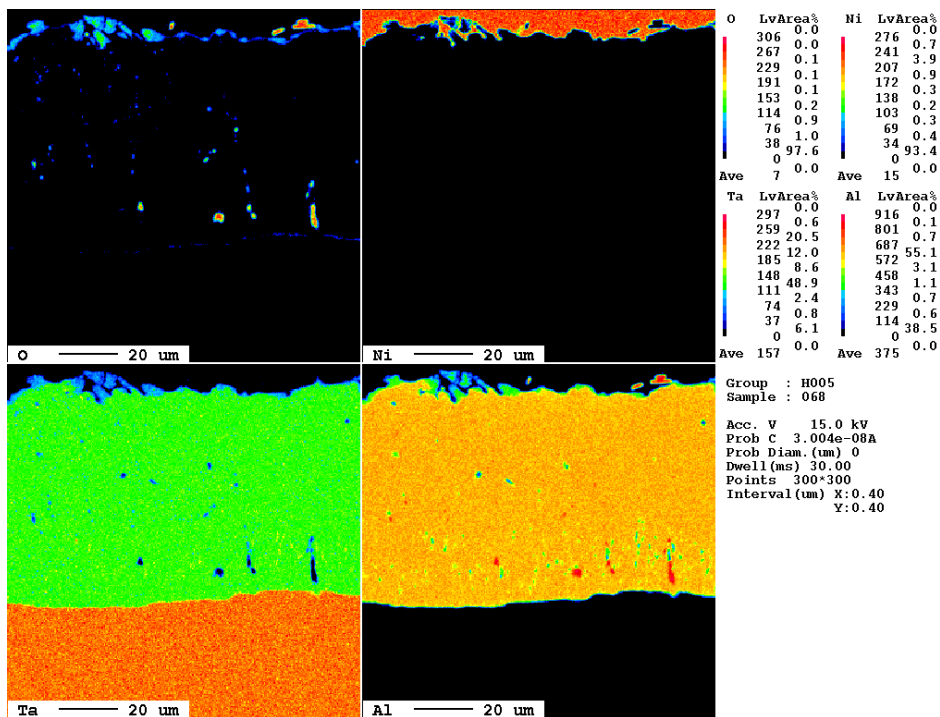


Figura 4.27. Mapeo elemental del Ta recubierto con Al usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica después de su exposición a una atmósfera de aire a 600 $^{\circ}\text{C}$

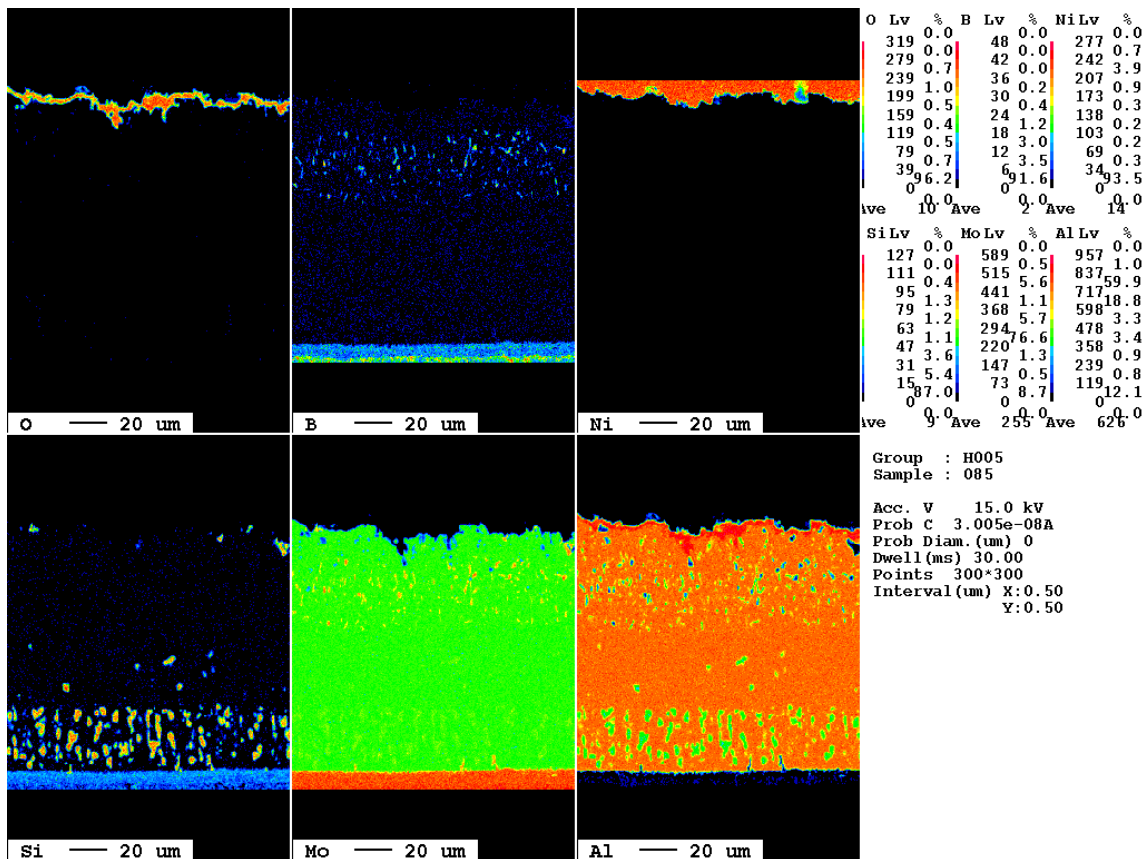


Figura 4.28. Mapeo elemental de la aleación Mo-Si-B recubierta con Al usando análisis EPMA en la sección transversal de la superficie metálica después de su exposición a una atmósfera de aire a 1100 °C

4.1.4 Pruebas de corrosión a elevada temperatura de los sustratos de Tantalio recubiertos

Para las pruebas de corrosión a alta temperatura en la Etapa 1, fueron expuestas muestras de Tantalio y de Molibdeno con recubrimientos, no-oxidadas y pre-oxidadas en una atmósfera de aire + 10% Cl a 600 °C durante 10 y 100 h.

Primeramente y como referencia, se sometió una muestra de molibdeno sin recubrimiento a la atmósfera de aire + 10% Cl durante 10 h a 600 °C. En la figura 4.29 se presenta la imagen obtenida por EPMA de esta muestra, en la que se observa un daño superficial inmediato, así como una capa de unas 12 μm con un aspecto diferente al material original.

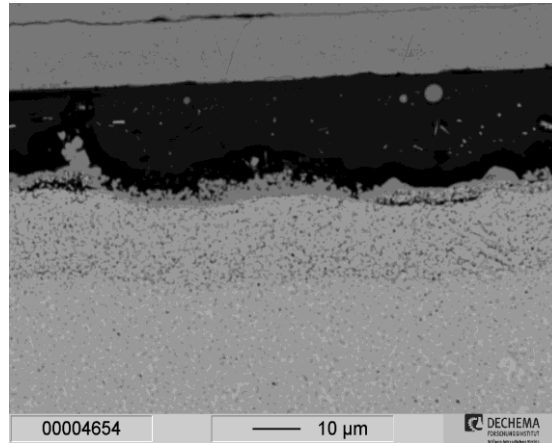


Figura 4.29. Imagen obtenida por EPMA de una muestra de Mo-Si-B sin recubrimiento expuesta a una atmósfera de cloruros a 600 °C durante 10 h

Las micrografías ópticas de las secciones transversales de las muestras de Ta recubiertas con Al y Si no-oxidadas y pre-oxidadas después de un tiempo de exposición de 10 h a una temperatura de 600 °C se muestran en la Figura 4.30.

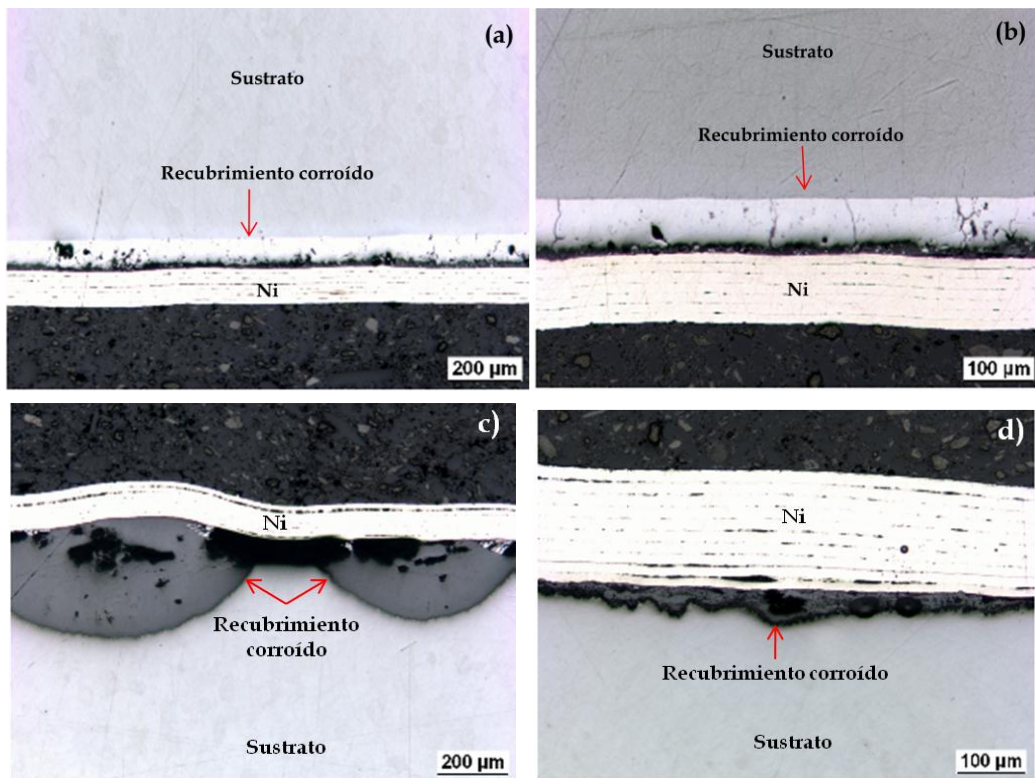


Figura 4.30. Imagen de obtenida por microscopía óptica de la sección transversal de la muestra de Ta recubierta después de un tiempo de exposición de 10 h a 600 °C en atmósfera de cloruros a) muestra recubierta con Al no-oxidada, b) muestra recubierta con Al pre-oxidada, c) muestra recubierta con Si no-oxidada y d) muestra recubierta con Si pre-oxidada

En las muestras de Ta recubiertas con aluminio el recubrimiento es protector y la pérdida de masa es despreciable. En el caso de las muestras recubiertas con Si, se puede observar en las Figuras 4.30(c) y (d) que en ambos casos, sobre las muestras no-oxidada y pre-oxidada, el recubrimiento no se preserva completamente después de un tiempo de exposición de 10 h a 600 °C. El mapeo elemental de Si, Ta, O, Ni y Cl obtenido por EPMA después de 10 h, mostrado en la figura 4.31, muestra que ya no hay silicio en el recubrimiento en la muestra pre-oxidada después de la exposición a la atmósfera corrosiva.

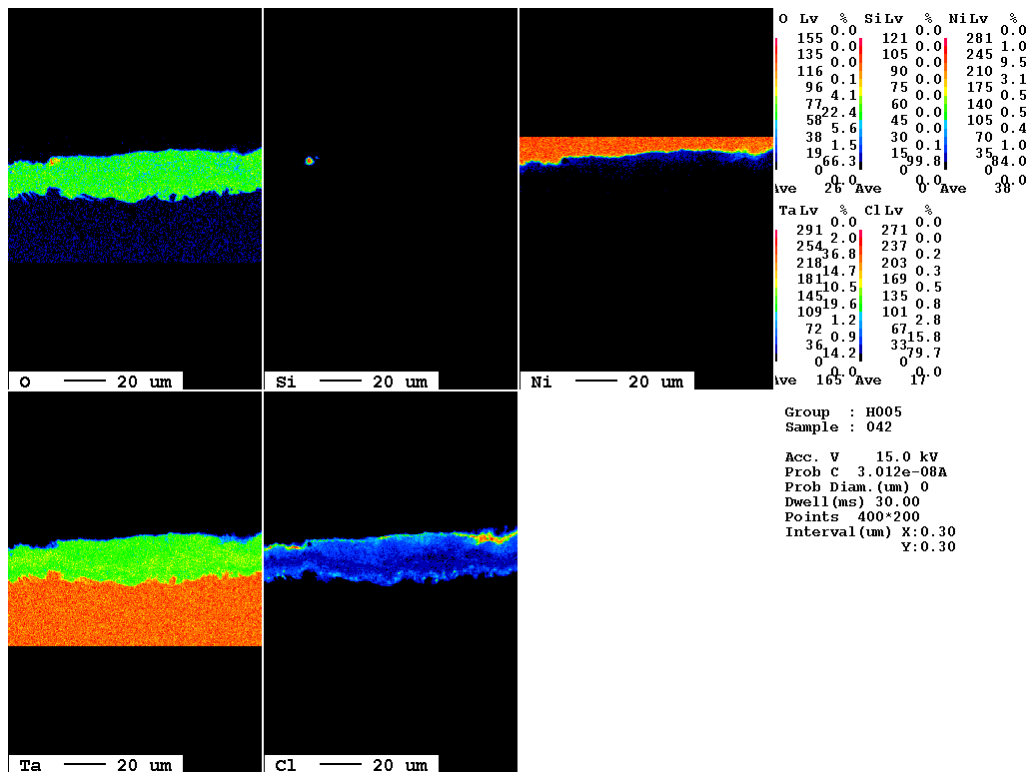


Figura 4.31. Mapeo elemental obtenido por EPMA del Ta recubierto con Si (muestra pre-oxidada) de la sección transversal de la superficie metálica después de su exposición a una atmósfera de cloruros a 600 °C

Las imágenes obtenidas por EPMA de la sección transversal de las muestras de Mo-Si-B recubiertas con aluminio y expuestas en una atmósfera de aire + 10% Cl durante 100 h a una temperatura de 600 °C se muestran en la Figura 4.32. Como se puede observar en ambas muestras, el recubrimiento y el sustrato están completamente corroídos. En ambas muestras hay presencia de cloruros en el recubrimiento, pero en bajo porcentaje. En toda la superficie de la muestra no-oxidada (figura 4.31(a)) hay presencia de óxidos de aluminio y silicio, por lo que podemos decir que la muestra no-oxidada presenta un mejor comportamiento que la muestra pre-oxidada.

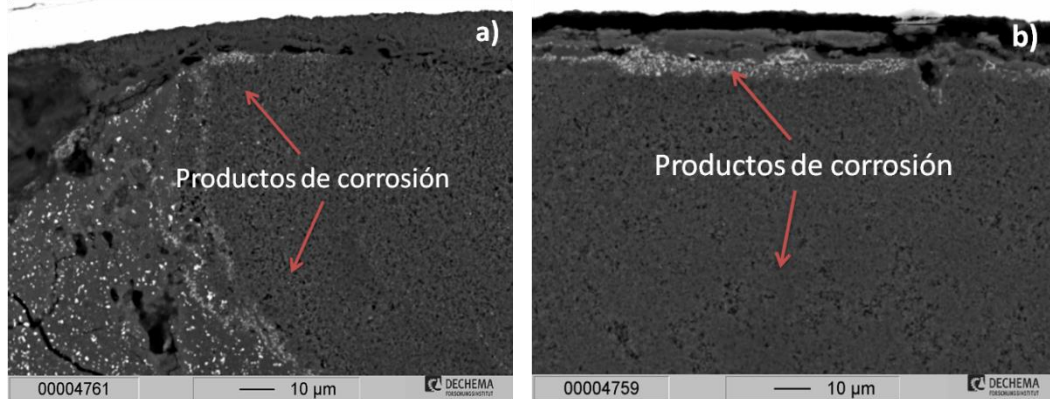
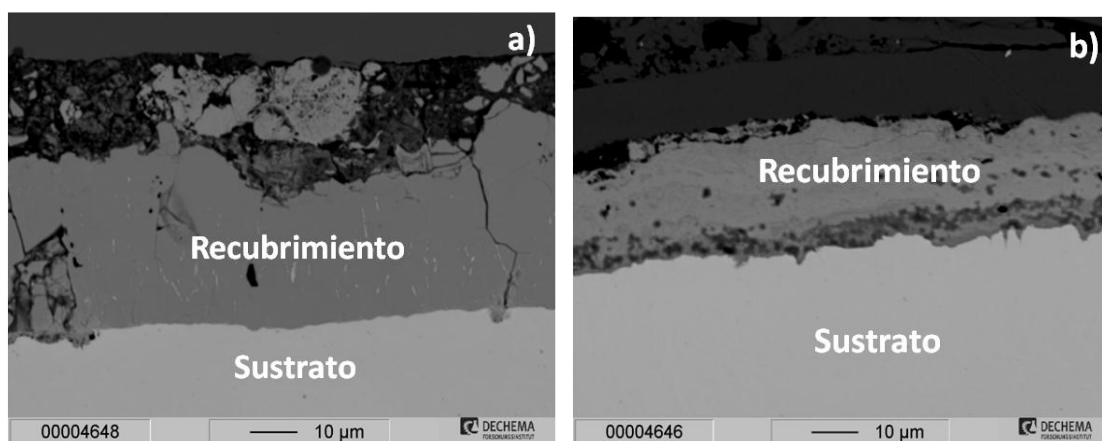


Figura 4.32. Imagen de obtenida por EPMA de la sección transversal de la muestra de Mo recubierta con Al después de un tiempo de exposición de 100 h a 600 °C en atmósfera de cloruros a) muestra no-oxidada y b) muestra pre-oxidada

En las figura 4.33(a) a (c) se presenta la sección transversal obtenida por EPMA de las muestras de tantalio con diferentes tipos de recubrimiento, después de su exposición a una atmósfera de aire + 10% Cl por 10 h. En la muestra pre-oxidada (figura 4.32(b)), después de la exposición a la atmósfera corrosiva ya no hay aluminio y hay una formación de óxidos de tantalio y evidencia de cloruros a lo largo del recubrimiento. En la figura 4.32(a) la superficie del recubrimiento está formada por cloruros y óxidos de tantalio y de aluminio. En la muestra de silicio (figura 4.32(c)) ya no hay silicio y se encontraron óxidos de tantalio y hay presencia de cloruros a lo largo del recubrimiento.



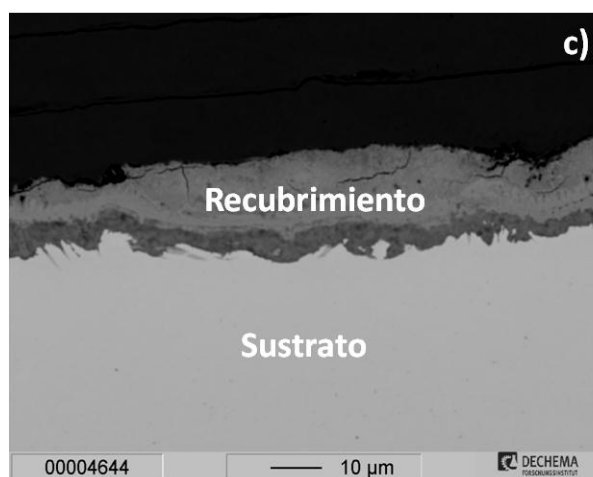


Figura 4.33. Imagen de obtenida por EPMA de la sección transversal de la muestras recubiertas después de su exposición en una atmósfera de aire + 10 %Cl a) muestra con 15 % de Al, no-oxidada, b) muestra con 15 %Al, pre-oxidada y c) muestra con 20% Si, pre-oxidada

4.2. ETAPA 2. EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO A ALTA TEMPERATURA DE ACEROS SIN Y CON RECUBRIMIENTO

4.2.1 Acero inoxidable austenítico 304 sin recubrimiento

Como se explicó en la sección experimental, el acero 304 fue evaluado en atmósfera corrosiva a alta temperatura. Se determinó el cambio en peso de los aceros a los diferentes tiempos de evaluación a las temperaturas de 500 y 600 °C. La figura 4.34 muestra el cambio en masa del acero inoxidable austenítico a una temperatura de 500 y 600 °C, en los diferentes tiempos de exposición (1, 3, 10, 30, 100 y 300 h) a la atmósfera corrosiva N₂-O₂ 8 %vol. HCl 2000 vppm-H₂O 15 % vol. - 200 vppm SO₂, correspondiente a la atmósfera estandarizada de incineradores de basura.

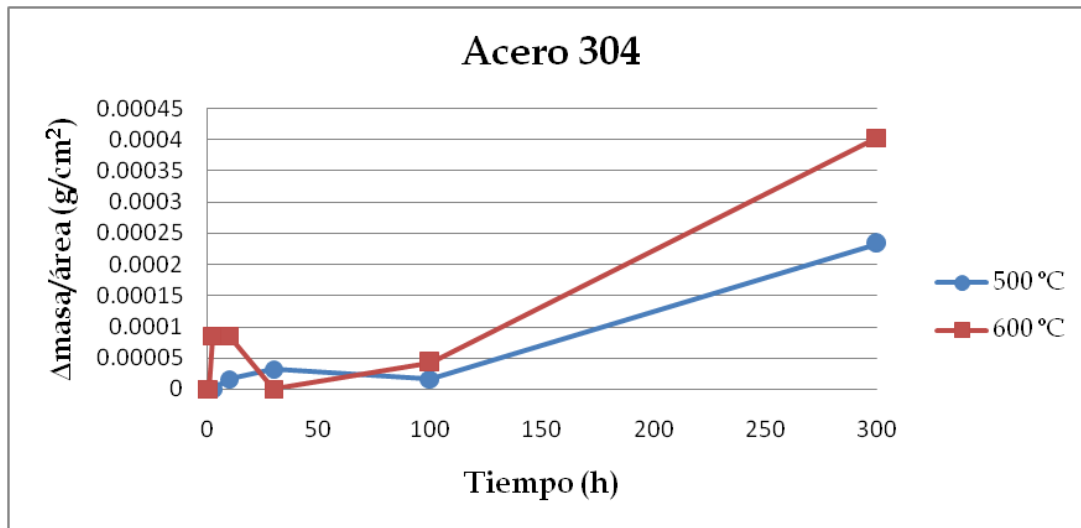


Figura 4.34. Cambio de masa como función del tiempo de exposición del acero inoxidable austenítico comercial 304

En la figura 4.34 se observa una ganancia de masa a ambas temperaturas después de 100 h de exposición. Antes de 100 h el cambio de masa es despreciable, indicando un comportamiento protector.

Las micrografías obtenida por MEB de la superficie del acero inoxidable austenítico 304 después de 300 h de exposición en atmósfera corrosiva a 500 y 600 °C se muestran en la figura 4.35. A 500 °C se observa una superficie de apariencia irregular en donde existen zonas rugosas (capa de óxido formado) y zonas lisas (metal expuesto sin óxido en su superficie). La zona rugosa está formada de partículas compactadas de morfología irregular. Se puede observar que la capa de óxido formada no es homogénea. En cambio a 600 °C se observa una capa homogénea de whiskers sobre toda la superficie de la muestra.

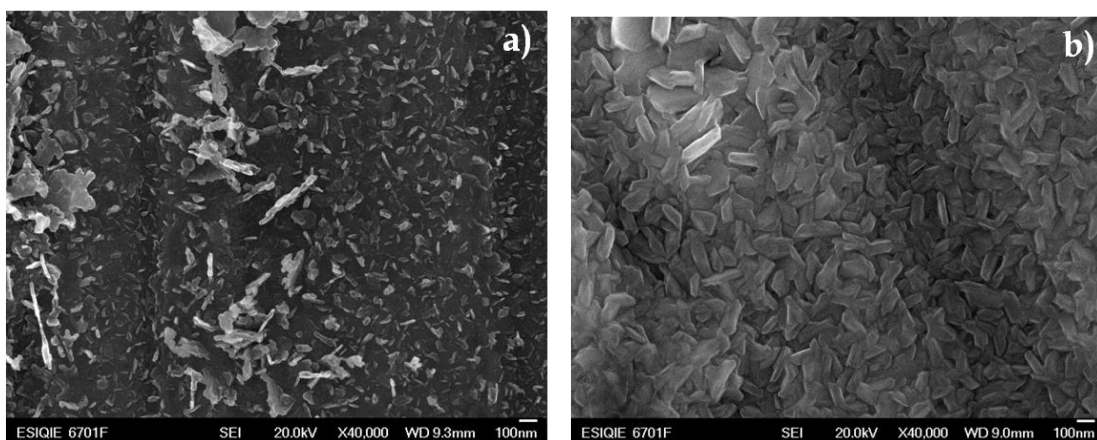


Figura 4.35. Micrografía obtenida por MEB de la superficie del inoxidable acero 304 después de la exposición a una atmósfera de N_2 . O_2 8% vol. HCl 2000 vppm. H_2O 15% vol - 200vppm SO_2 a 300 h a) 500 °C y b) 600 °C

En general puede decirse que el acero 304 expuesto a una atmósfera de N_2 . O_2 8%vol. HCl 2000 vppm. H_2O 15%vol - 200vppm SO_2 a 500 y 600 °C forma un depósito delgado de óxido en forma de whiskas, de mayor densidad, homogeneidad y partículas mayores a 600 que a 500 °C.

En la figura 4.36 se presentan los patrones de difracción del acero 304 sometido a una atmósfera corrosiva después de 300 h a 500 y 600 °C.

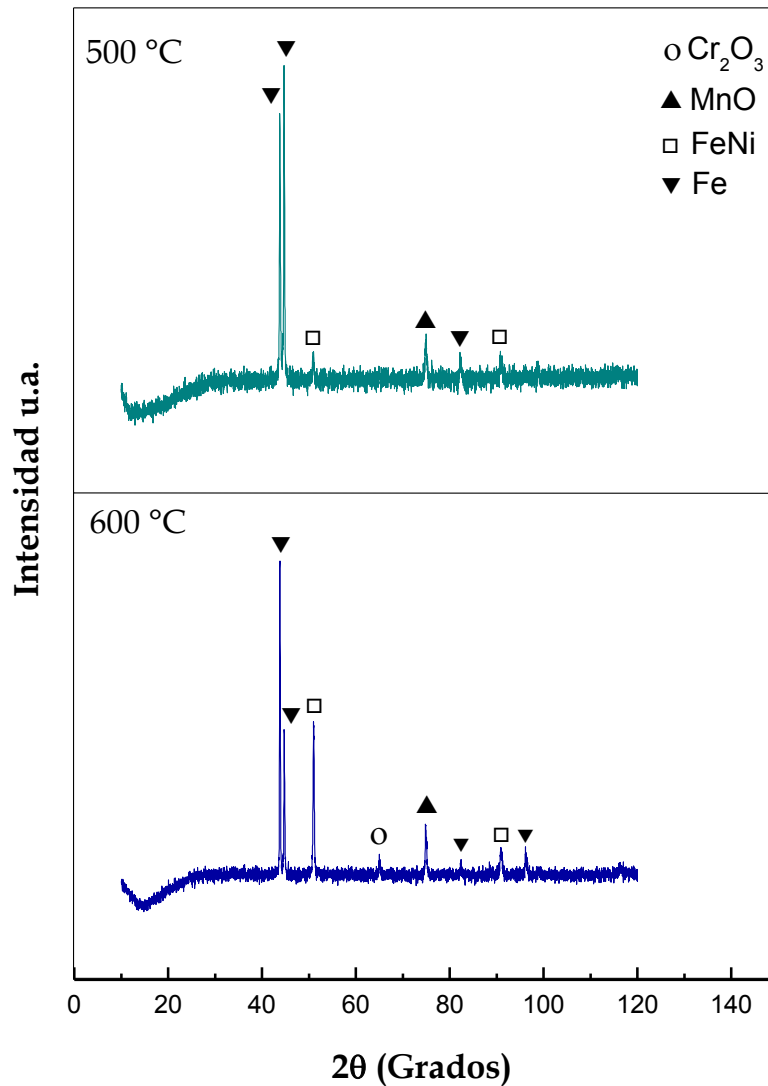


Figura 4.36. Espectro de DRX del acero 304 obtenido después de la exposición a 500 y a 600 °C a la atmósfera corrosiva durante 300 h

Los principales productos de corrosión detectados en el acero 304 por DRX son Cr_2O_3 y MnO. En adición, hay una clara evidencia de Fe y FeNi, sobre todo a 500 °C, lo que indica un deterioro menor del material. No se encontraron indicios de cloruros de metal, por ejemplo, $FeCl_2$, $FeCl_3$ o $ClCl_3$. Se observa la

señal característica de Fe y esto se debe a que es el elemento que se encuentra en mayor proporción en la composición.

4.2.2 Acero al carbono 1020 con y sin recubrimiento

Como ya se comentó en la parte experimental, el recubrimiento utilizado para el acero 1020 fue sintetizado por la técnica sol-gel a partir de TEOS-PDMS-DMDES, con la finalidad de obtener una capa de sílice amorfa protectora durante su exposición a atmósfera corrosiva y alta temperatura. Cabe mencionar que fueron depositadas 3 capas de recubrimiento. Este recubrimiento fue caracterizado por las diferentes técnicas para conocer su morfología, su estructura química y cristalina antes de ser sometido a las condiciones antes comentadas.

La figura 4.37 presenta el patrón de difracción de un monolito del material híbrido usado para recubrir el acero 1020.

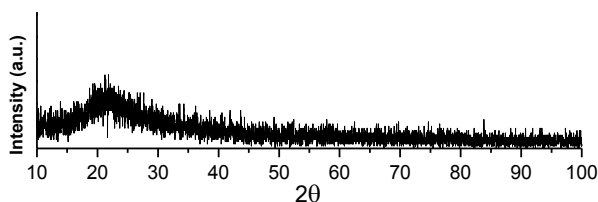


Figura 4.37. Patrón de difracción de rayos X del material híbrido utilizado como recubrimiento en el acero 1020

En el patrón de difracción de rayos X de la figura 4.37 se puede observar que el material presenta una estructura de corto alcance (amorfa), con un máximo en $\sim 22.6^\circ$ en 2θ característico de la sílice vítrea.

El material híbrido se analizó también por espectrografía infrarroja (FT-IR). El espectro de análisis de FT-IR se presenta en la Fig. 4.38.

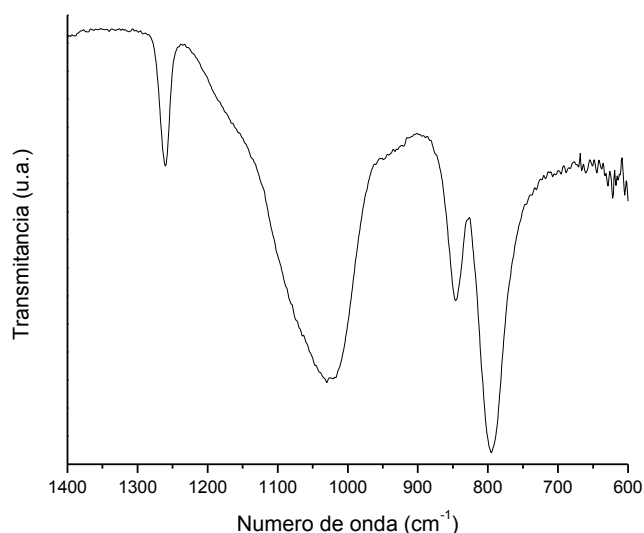


Figura 4.38. Espectro de infrarrojo del material híbrido utilizado como recubrimiento en el acero 1020

El espectro de FT-IR de la figura 4.38 en el intervalo de número de onda entre 1400-600 cm^{-1} del material híbrido muestra cuatro bandas importantes con máximos en ~ 1259 , ~ 1100 , ~ 850 y ~ 805 cm^{-1} . La primera banda en 1259 cm^{-1} es asignada a los grupos CH_3 del PDMS y del DMDES (δ_s Si- CH_3). También se observan las típicas bandas de la red inorgánica de SiO_2 cuyos enlaces Si-O aparecen en 1160 y 1090 cm^{-1} . Además aparece un hombro a 1034 cm^{-1} debido a la tensión Si-O-Si de la cadena lineal del PDMS y de grupos DMDES polimerizados durante la reacción de condensación. A 852 cm^{-1} aparece una banda intensa de co-polimerización del PDMS con grupos Si-OH proveniente del TEOS hidrolizado, dando la estructura híbrida del material. La banda en 805 cm^{-1} corresponden a la tensión SiX^4 donde X puede ser O y/o C, por ejemplo: Si-O y Si-C tanto en. La red de sílice como en el PDMS y en DMDES. A 794 cm^{-1} se encuentra solapada con la banda en 805 cm^{-1} la banda de tensión del tetraedro de sílice [SiO_4].

El acero al carbono 1020 sin y con recubrimiento del material híbrido de SiO_2 fue sometido a las mismas condiciones de corrosión a alta temperatura que el acero inoxidable 304 a temperaturas de 500 y 600 $^\circ\text{C}$, en los diferentes tiempos de exposición de 1, 3, 10, 30, 100 y 300 h, a la atmósfera corrosiva N_2 - O_2 8 % vol. HCl 2000 vppm- H_2O 15 % vol. - 200 vppm SO_2 .

La figura 4.39 muestra el cambio en masa del acero 1020 sin recubrimiento y recubierto sometido a la atmósfera corrosiva a las temperaturas de 500 y 600 °C, en los diferentes tiempos de exposición.

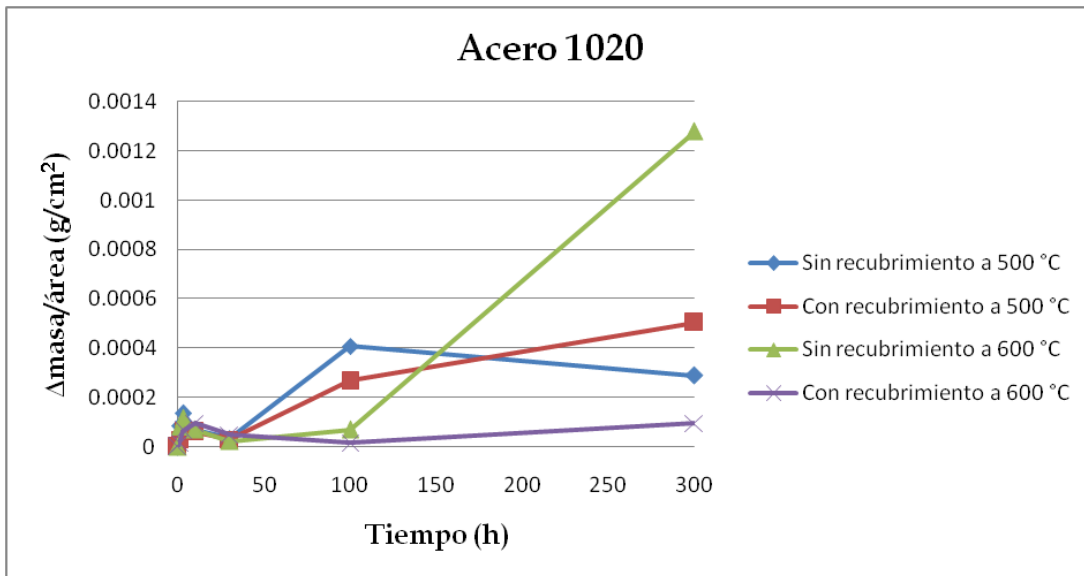


Figura 4.39. Cambio de masa como función del tiempo de exposición del acero 1020

En la figura 4.39 se puede observar que antes de 30 h de exposición hay una pérdida de masa en los aceros con y sin recubrimiento a ambas temperaturas. A 600 °C hay un mayor cambio de masa en el acero sin recubrimiento; después de 100h, la ganancia de masa incrementa linealmente con el tiempo de exposición. En contraste, el acero recubierto presenta un cambio de masa despreciable a 600 °C, lo que indica un comportamiento protector. A 500 °C el acero sin recubrimiento incrementa su peso ligeramente más rápido que con recubrimiento hasta las 100 hrs, para después de ese tiempo, invertirse el comportamiento, aumentando de peso el acero sin recubrimiento en forma lineal.

El patrón de difracción del acero después de ser recubierto con el híbrido se presenta en la figura 4.40.

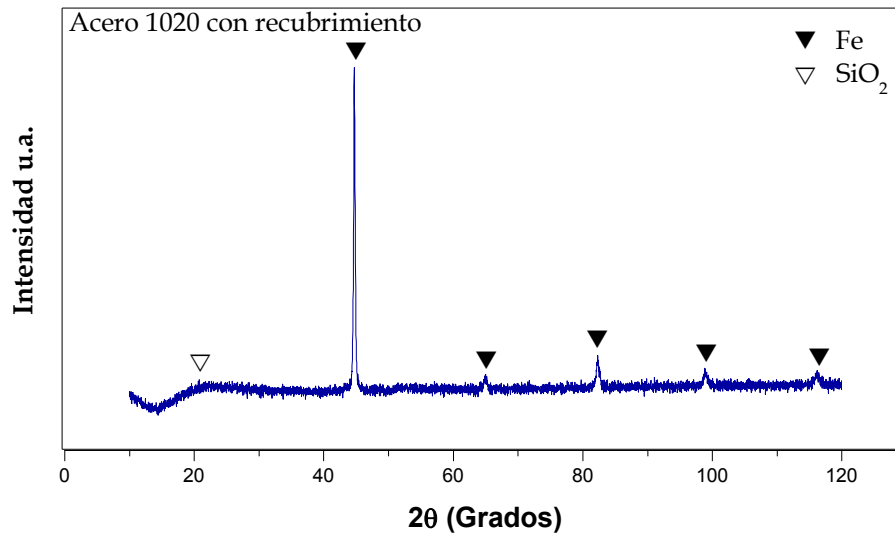


Figura 4.40. Espectro de DRX del 1020 recubierto antes de exponerlo a la atmósfera

Se puede observar la formación de un pico de SiO₂ y picos de Fe en la superficie de la muestra.

Los patrones de difracción de la superficie de las muestras de acero 1020 sin y con recubrimiento sometidas a corrosión por 300 h a 500 y 600 °C se presentan en la Figura 4.41.

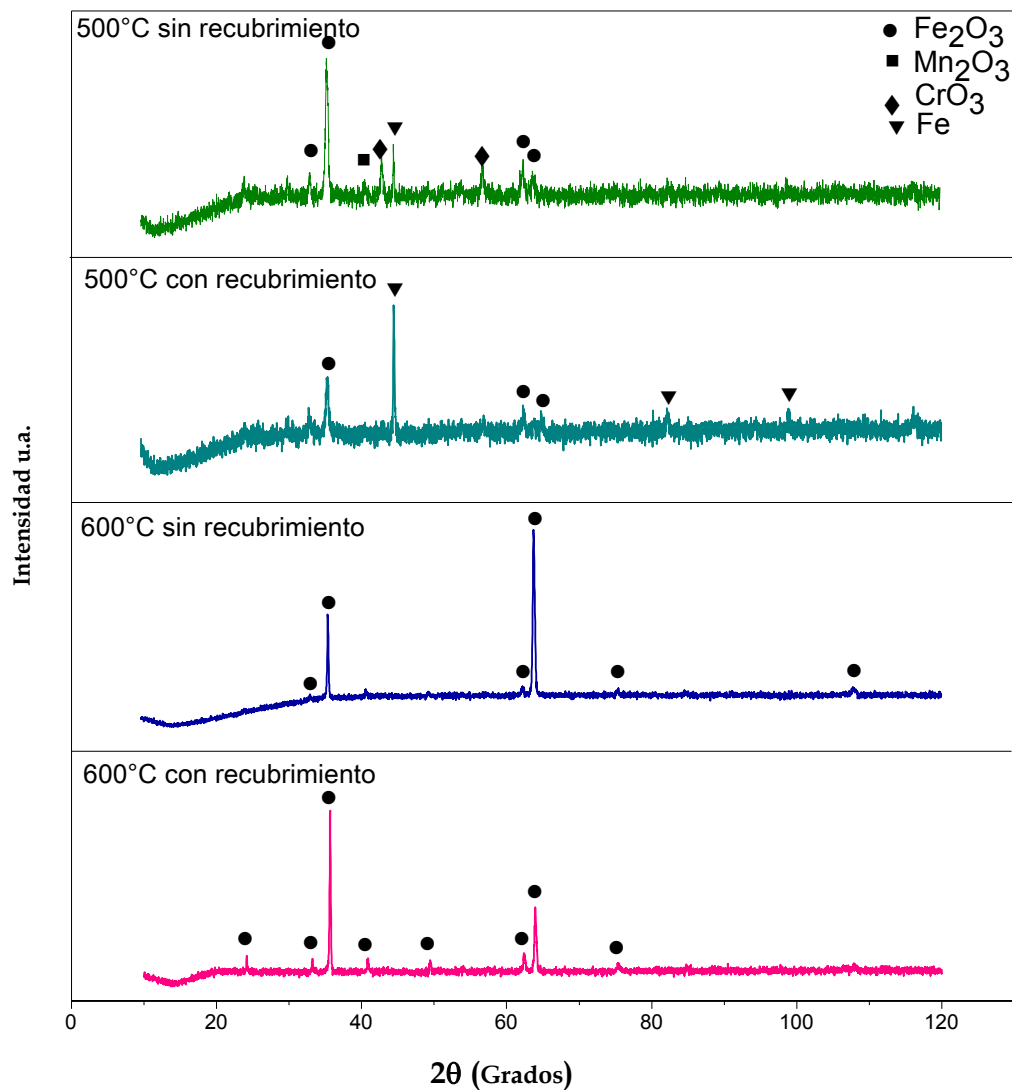


Figura 4.41. Espectro de DRX del acero 1020 con y sin recubrimiento obtenido después de la exposición a 500 y a 600 °C en la atmósfera corrosiva durante 300 h

Los principales productos de corrosión detectados en el acero 1020 sin recubrimiento fueron Mn_2O_3 y Fe_2O_3 , mientras que con recubrimiento se presentan aún picos del hierro alfa del metal base. A 600 °C se incrementa claramente la presencia de Fe_2O_3 y ya no aparecen los picos del metal base.

En la Figura 4.42 se muestran las morfologías superficiales observadas sobre las muestras sometidas a corrosión.

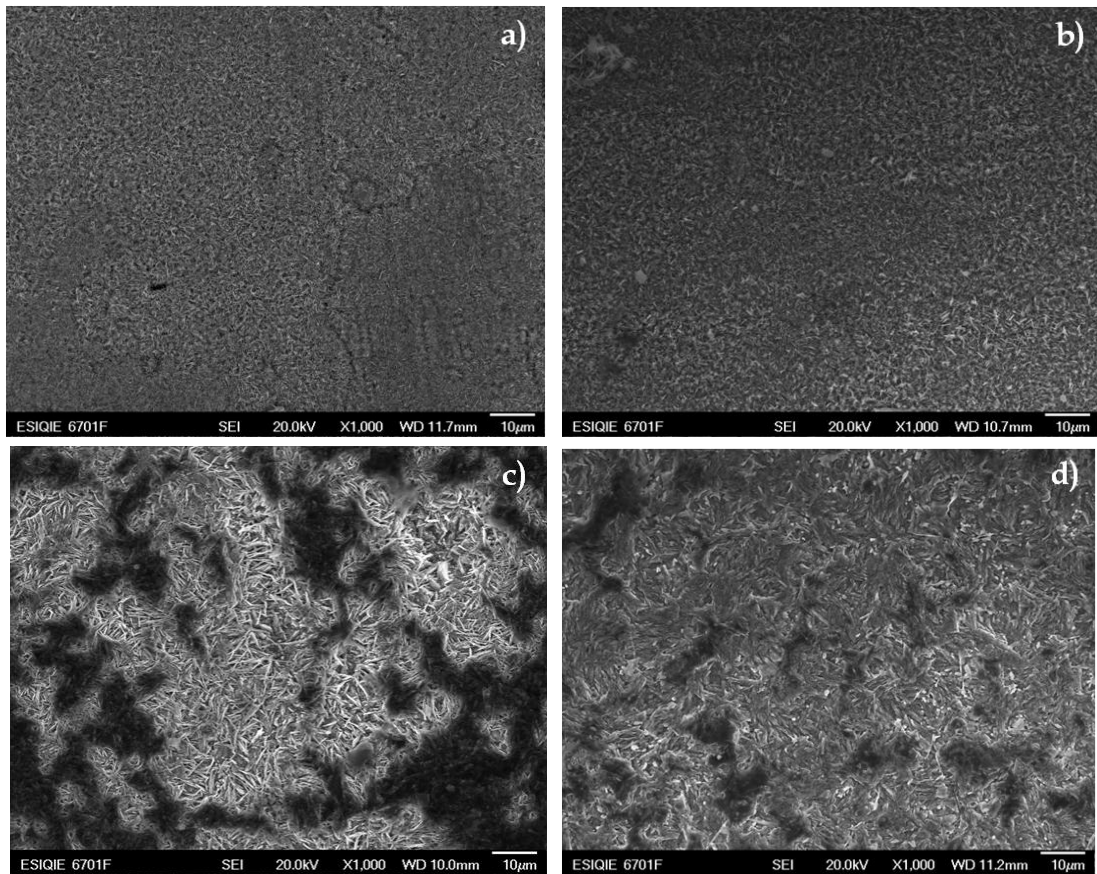


Figura 4.42. Micrografía superficial del acero 1020 después de la exposición a una atmósfera de N_2 . O_2 8%vol. HCl 2000 vppm. H_2O 15%vol - 200vppm SO_2 después de 300 h a) 500 °C sin recubrimiento; b) 500 °C con recubrimiento; c) 600°C sin recubrimiento y d) 600 °C con recubrimiento

Como se puede observar, la morfología del material híbrido, presenta una superficie homogénea, lisa y densa libre de poros. A 600 °C se observa la formación de óxidos en forma de whiskas, a 500 °C hay menores zonas sin óxidos que a 600 °C, en que se forma un depósito continuo de partículas más pequeñas de 100 nm. Se obtuvieron diferentes morfologías y composiciones en la capa de óxido formada, dependiendo de la composición del acero y del recubrimiento, principalmente están compuestos de Fe_2O_3 y SiO_2 amorfo en el acero recubierto y también Cr_2O_3 en el acero inoxidable. Se encontró evidencia de mecanismos de corrosión activa especialmente en los aceros sin recubrimiento, causada por la formación de cloruros de metal volátiles en la interfase metal/óxido que se convierten en óxidos formando el depósito.

A fin de evaluar el comportamiento del recubrimiento híbrido de SiO_2 , se evaluó por espectrometría infrarroja la superficie del acero 1020 recubierto y sin recubrir, antes y después de ser evaluado a 500 y a 600 °C durante 300 h de

exposición a ambiente corrosivo. La figura 4.43 muestra los espectros correspondientes.

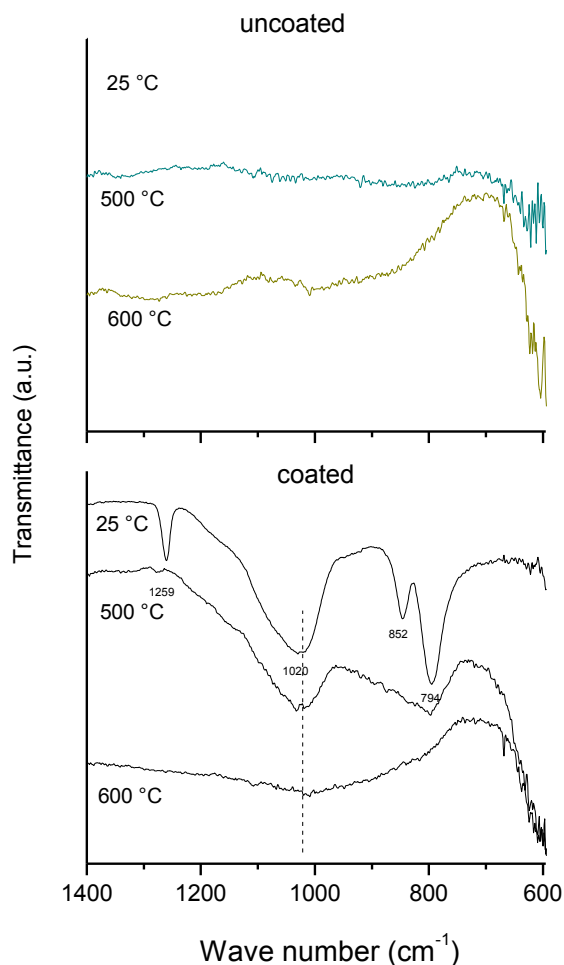


Figura 4.43. Espectro FT-IR del acero 1020 recubierto y sin recubrir antes y después de los experimentos de corrosión a 500 y 600 °C.

Los espectros de FT-IR del acero 1020 recubierto antes de los experimentos de corrosión muestran bandas asignadas a los grupos CH₃ del PDMS localizadas a 2965 y 2908 cm⁻¹ (tensión simétrica y asimétrica de los enlaces C-H), 1259 cm⁻¹ (δs Si-CH₃) y 805 cm⁻¹ (tensión SiX⁴⁺ donde X puede ser O y C, por ejemplo: Si-O y Si-C). Además aparece un hombro a 1034 cm⁻¹ debido a la tensión Si-O-Si de la cadena lineal del PDMS, y a 852 cm⁻¹ aparece una banda intensa de copolimerización del PDMS con Si-OH grupos que vienen del TEOS hidrolizado, dando lugar a la estructura híbrida del material. Además de las típicas bandas de red inorgánica de Si-O aparecen bandas de SiO₂ a 1160 y 1090 cm⁻¹. A 794 cm⁻¹ aparece encima la banda de tensión del tetrahedro de sílice SiO₄. A 500 °C se puede observar que la intensidad de las bandas localizadas a 1259 y 852 cm⁻¹ disminuyen debido al proceso despolimerización del PDMS indicando la

formación de la red de sílica. El espectro a 600 °C muestra la formación de un recubrimiento de óxido similar al que es observado en las muestras sin recubrimiento a la misma temperatura, en los que no se identifica SiO₂.

CONCLUSIONES

1. Se ha estudiado la factibilidad de formación de recubrimientos de aluminio y silicio resistentes a la corrosión sobre materiales refractarios mediante el proceso de pack cementation usando NH_4Cl y AlF_3 como activadores. Para los recubrimientos en las muestras de tantalio se decidió usar AlF_3 como activador debido a que con el NH_4Cl se obtiene recubrimientos con grietas y de menores espesores. Para los recubrimientos de aluminio en las muestras de tantalio y los recubrimientos de silicio para ambos materiales el uso de NH_4Cl como activador resultó más adecuado.
2. Se formaron dos fases (TaAl_3 and TaSi_2) en los sustratos de tantalio y las fases MoSi_2 , capa rica en Al, MoAl_4 , Mo_3Al_8 y Mo_5SiB_3 en la aleación de molibdeno Mo-Si-B después del proceso pack cementation.
3. El espesor de los recubrimientos de aluminio obtenidos por pack cementation fue de mayor tamaño, hasta más de 100 μm que el de los recubrimientos de silicio, hasta 40 μm , para ambos materiales.
4. La caracterización después de las pruebas de corrosión de los materiales refractarios expuestos a en una atmósfera de aire + 10% Cl_2 mostraron evidencia de cloruros en la superficie de los recubrimientos.
5. La corrosión a alta temperatura ha sido observada y comparada en un acero inoxidable austenítico y uno al carbono sin y con recubrimiento híbrido de SiO_2 a temperaturas de 500 y 600 °C en una atmósfera simulada de incineradores de basura.
6. El acero inoxidable presentó el mejor comportamiento, seguido por el acero recubierto. En las capas de óxido que se forman en la superficie se identificaron partículas de diferentes composiciones y morfologías, dependiendo de la composición del material y de la temperatura. Se observó la formación de Fe_2O_3 , lo que indica que se presenta el mecanismo de oxidación activa.

REFERENCIAS

- [1] Bilurbina, A. L.; Liesa M. F.; Iribarren L. J. I. *“Corrosion y Protección”* Ediciones UPC, Barcelona. Primera Edición, Octubre 2003
- [2] Teng Zhang and Dian Tang *“Current research status of corrosion resistant coating”*. Institute for materials research, Fujian, China. Recent patents on Corrosion Science, 2009, I, 1-5
- [3] Moreno Franco, Jayson Diomer. *“Evaluación y comparación del desgaste corrosivo a altas temperaturas en los aceros inoxidable austeníticos AISI-SAE 304H, AISI-SAE 316L y acero al carbono 1020”*. Universidad Tecnológica de Pereira. Tesis de Licenciatura. 2007
- [4] M.A. Uusitalo, P.M.J. Vuoristo, T.A. Mäntylä. *“High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits”*. Corrosion Science 46 (2004) 1311-1331
- [5] Lars-Gunnar Johansson; Jan-Erik Svensson; Erik Skog; Jesper Pettersson; Carolina Pettersson; Nicklas Folkesson; Henrik Asteman; Torbjorn Jonsson; Mats Halvarsson. *“Critical corrosion phenomena on superheaters in biomass and waste-fired boilers”*. Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium 2007. High Temperature Corrosion Centre (HTC), Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden.
- [6] Finn Larsen. *“The nature of oxidation: Studies in the high-temperature oxidation of alloys”*. Basic research at Honeywell. Science Vol.133 (1976)
- [7] Prof. Dr.-Ing. Klaus Göerner *“Waste incineration. European state of the art new developments”* IFRF Combustion Journal. Germany. Núm. 200303. 2003
- [8] *“ASM Corrosion Handbook”*. Vol. 13, 9th. Edition. 1987
- [9] S. Majumdar T, P. Sengupta, G.B. Kale, I.G. Sharma. *“Development of multilayer oxidation resistant coatings on niobium and tantalum”*. Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3713- 3718
- [10] María-Dolores Bermúdez, Francisco J. Carrión, Ginés Martínez-Nicolás, Rosa López. *“Erosion-corrosion of stainless steels, titanium, tantalum and zirconium”*. Wear 258 (2005) 693-700

- [11] H. W. Grünling and R. Bauer. *"The role of silicon in corrosion-resistant high temperature coatings"*. Thin Solid Films, 95 (1982) 3-20
- [12] M. Vilasi, M. Francois, R. Podor, J. Steinmetz. *"New silicides for new niobium protective coatings"*. Journal of Alloys and Compounds 264 (1998) 244-251
- [13] S. Majumdar, A. Arya, I.G. Sharma, A.K. Suri, S. Banerjee *"Deposition of aluminide and silicide based protective coatings on niobium"*. Applied Surface Science 257 (2010) 635-640
- [14] S.P. Chakraborty, S. Banerjee, I.G. Sharma, A.K. Suri. *"Development of silicide coating over molybdenum based refractory alloy and its characterization"*. Journal of Nuclear Materials 403 (2010) 152-159
- [15] I. Rosales, D. Bahena, J. Colín. *"Microstructure and mechanical properties of molybdenum silicides with Al additions"*. Materials Science and Engineering A 459 (2007) 132-136
- [16] C. Pettersson, J. Pettersson, H. Asteman, J.-E. Svensson y L.-G. Johansson. *"KCl induced high temperature corrosion of austenitic Fe-Cr-Ni alloys, 304L and Sanicro 28 at 600 °C"*. Volume 48, Issue 6, June 2006, Pages 1368-1378.
- [17] Luis A. Tercero Espinoza. *"Case study: tantalum in the world economy: History, uses and demand"*. POLINARES working paper n. 28. March 2012
- [18] Karen Alves de Souza, Alain Robin. *"Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions"*. Materials Chemistry and Physics 103 (2007) 351-360
- [19] K. Natesan, R. N. Johnson. *"Development of coatings with improved corrosion resistance in sulfur-containing environments"*. Surface and Coatings Technology, 43/44 (1990) 821 – 835
- [20] S. Majumdar, G.B. Kale, I.G. Sharma *"A study on preparation of Mo-30W alloy by aluminothermic co-reduction of mixed oxides"*. Journal of Alloys and Compounds 394 (2005) 168-175
- [21] S. Majumdar. *"Formation of MoSi₂ and Al doped MoSi₂ coatings on molybdenum base TZM (Mo-0.5Ti-0.1Zr-0.02C) alloy"*. Surface & Coatings Technology 206 (2012) 3393-3398

- [22] Inchaurrea Zavala A. *"Aceros Inoxidables"*. LIMUSA. 410 pp. México. 1989
- [23] Ferre G. C. *"Fundamentos de ciencia de los materiales"* Tomo II. Editorial Universidad Politécnica de Valencia (UPV), España. 2002
- [24] Peralta Ramos, E. *"Reducción de pruebas en tiempos en pruebas de protección superficial, en láminas pintadas por electrodeposición catódica"*. Tesis de Licenciatura. Departamento de Ingeniería Química y Alimentos, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad de las Américas, Puebla. Enero, 2007
- [25] Hee, P. J.; Cho, W. D.; *"ASM Chemical vapor deposition (Surface Engineering, Vol. 2)"*. 2001
- [26] Shang-Hsiu Lee. *"High temperature corrosion phenomena in waste-to-energy boilers"* Columbia University. Tesis de Doctorado. 2009
- [27] West, J. M. *"Basic corrosion and oxidation"*. Ellis Horwood Publishers. 1980
- [28] Bazan Cruz, Monica. *"Evaluación y comportamiento del desgaste corrosivo a altas temperaturas en acero al carbono con recubrimiento de TiO₂ obtenido por CVD"*. Tesis de Licenciatura. IPN-ESIQIE. 2012
- [29] K.G. Anthymidis, N. Maragoudakis, G. Stergioudis, O. Haidar, D.N. Tsipas. *"A comparative study of boride coatings obtained by pack cementation method and by fluidized bed technology"*. Materials Letters 57 (2003) 2399– 2403
- [30] C.H. Koo, T.H. Yu. *"Pack cementation coatings on Ti₃Al-Nb alloys to modify the high-temperature oxidation properties"*. Surface and Coatings Technology 126 (2000) 171-180
- [31] Z.D. Xiang, S.R. Rose, P.K. Datta. *"Codeposition of Al and Si to form oxidation-resistant coatings on γ TiAl by the pack cementation process"*. Materials Chemistry and Physics 80 (2003) 482–489
- [32] S. Majumdar, I.G. Sharma, A.K. Suri. *"Development of oxidation resistant coatings on Mo-30W alloy"*. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26 (2008) 549–554

- [33] Mota Spezia, Karla Esmeralda; Gonzalez Suari Oscar. *“Estudio de la estabilidad térmica de materiales híbridos del sistema SiO₂ modificado orgánicamente por PDMS”*. IPN-ESIQIE. Tesis de licenciatura. 2006
- [34] E. Rubio; J. Almaral; R. Ramírez-Bon; V. Castaño; V. Rodríguez. *“Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/monodisperse silica)”*. Optical materials 27. 2005. 1266-1269
- [35] Ramírez Moreno, Margarita Judith. *“Obtención de carburos a partir de precursores poliméricos orgánicos”*. IPN-ESIQIE. Tesis de Maestría. 2010
- [36] Ceballos-Mendivil L. G.; Franco-Armenta J. G.; Calderón Guillén, J. A. *“Recubrimientos híbridos de óxido de silicio-metacrilato de metilo-arcilla montmorilonita mediante el proceso sol-gel”*. Superficies y vacío. 23 (S) 45-50. 2010
- [37] Cisneros Morales Massiel. *“Recubrimientos de SiO₂ híbrida obtenidos por sol-gel como protección frente a la corrosión ácida”*. Universidad Autónoma de Nuevo León. Tesis de Maestría. 2004
- [38] Ramirez Palma, María Teresa; Huirache Acuña, Rafael; Espinoza Acosta, Guillermo; Hernández Padrón, Genoveva. *“Estado del arte del proceso sol-gel en México”*. Ciencia Ergo Sum, Vol. 17, Núm. 2, p.p. 183-188 2010
- [39] A. Pepe; P. Galliano; R. Boeri. *“Obtención de recubrimientos híbridos multicapa por la técnica Sol-Gel”*. Jornadas SAM - CONAMET - AAS 2001, Septiembre. 2001. 1111-1118
- [40] Cerda Macedo, Elizabeth Abigail. *“Recubrimientos base SiO₂ modificados por PU, PDMS y DMDES para uso en aceros al bajo carbono”*. IPN-ESIQIE. Tesis de Maestría. 2010
- [41] J. Gallardo; P. Galliano; A. Durán *“Thermal evolution of hybrid sol-gel silica coatings: a structural analysis”* Journal of sol-gel Science and Technology 19, 393-397 2000
- [42] Mendoza Amigdio; García Claudia. *“Recubrimientos por sol-gel sobre sustratos de acero inoxidable, revisión del estado del arte”*. Dyna. Vol. 74, Núm, 153. Colombia. 101-110 2007

- [43] R. Sakidja, J. S. Park, J. Hamann, J. H. Perepezko. "*Synthesis of oxidation resistant silicide coating on Mo-Si-B alloys*". Scripta Materialia 53 (2005) 723-728
- [44] R. Sakidja, J. H. Perepezko, S. Kim, N. Sekido. "*Phase stability and structural defects in high-temperature Mo-Si-B alloys*". Acta Materialia 56 (2008) 5223-5244
- [45] S.P. Chakraborty, S. Banerjee, I.G. Sharma, A.K. Suri. "*Development of silicide coating over molybdenum based refractory alloy and its characterization*". Journal of Nuclear Materials 403 (2010) 152-159