

Oxidación en vapor de agua a 700 °C y 750 °C del acero inoxidable AISI 317 recubierto con aluminio por CVD-FBR.

Steam oxidation at 700 °C and 750 °C of the stainless steel AISI 317 aluminum coated by CVD-FBR

Jose L. Marulanda^{1}, Saul I. Castañeda², Aduljay remolina³*

¹Grupo de Investigación en Materiales Avanzados (GIMAV), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira. CP. 660003. Pereira, Colombia.

²Grupo de Investigación en Ingeniería de Superficies y Materiales Nano Estructurados, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid. CP. 28040. Madrid, España.

³Grupo de Investigación GIDETECHMA. Facultad de Ingeniería Mecánica Universidad Pontificia Bolivariana de Bucaramanga. Km. 7 vía Piedecuesta. C.P. 50031. Bucaramanga, Colombia.

(Recibido el 15 de febrero de 2013. Aceptado el 03 de febrero de 2014)

Resumen

Se realizó la oxidación del acero inoxidable austenítico AISI 317 recubierto con aluminio por deposición química de vapor en lecho fluidizado, a temperaturas de 700 °C y 750°C, en un ambiente con 100% vapor de agua, para evaluar su comportamiento. Se realizaron curvas de ganancia de masa y las películas de óxidos se analizaron por medio de SEM y difracción de rayos X, para observar la morfología de los óxidos. Se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua de los substratos para conocer las posibles fases sólidas y gaseosas que se podrían formar, en presencia de una ambiente con 100% vapor de agua y una atmosfera de presión. La forma de ataque a 750 °C es similar a 700 °C, aunque la velocidad de oxidación es mayor, ya que la difusión de los elementos de aleación y las reacciones de oxidación son más rápidas. Los recubrimientos de aluminio tienen una buena resistencia a la oxidación en vapor de agua, ya que forman una capa superficial de Al_2O_3 , que es compacta y adherente, la cual protege al substrato del ataque corrosivo.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 6 + 3137124, correo electrónico: jlmarulanda@utp.edu.co (J. Marulanda)

-----**Palabras clave:** Recubrimiento, aluminio, deposición química de vapor, corrosión a alta temperatura, acero inoxidable, velocidad de oxidación, oxidación en vapor de agua

Abstract

Oxidation was made of austenitic stainless steel AISI 317 aluminum coated by chemical vapor deposition in a fluidized bed at temperatures of 700 °C and 750 °C, in an environment with 100% steam, to evaluate their corrosion performance. Gain mass curves were ground and oxide films were analyzed by SEM and X-ray diffraction to observe the morphology of the oxides. Thermodynamic simulation was carried out during steam oxidation of the substrates for possible solid and gaseous phases which could be formed in the presence of an environment with 100% water vapor and atmosphere pressure. The form of attack at 750 °C is similar to 700 °C, although the rate of oxidation is increased, because the diffusion of the alloying elements and the oxidation reactions are faster. Aluminum coatings have good resistance to steam oxidation and forming a surface layer of Al_2O_3 , that is dense and adherent, which protects the substrate from corrosion attack.

-----**Keywords:** Coating, aluminum, chemical vapor deposition, high temperature corrosion, stainless steel, oxidation rate, steam oxidation

Introducción

La capacidad de soportar la corrosión se puede atribuir normalmente a la formación de una capa densa de óxido rico en cromo y de su lento crecimiento. Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno, puede tener un efecto dramático sobre el comportamiento del acero inoxidable, induciendo la oxidación catastrófica, donde se forma una capa no-protectora de óxido rico en hierro y se reduce el desempeño de la vida útil [1, 2] Además, la velocidad de evaporación de los óxidos se incrementa de forma exponencial con la temperatura, ya que el vapor de agua favorece la formación de hidróxidos que son menos protectores, debido a que producen capas de óxidos menos continuas [3, 4]. Los recubrimientos pueden ser el medio más rentable para proteger la superficie del substrato contra el desgaste y la corrosión. La ingeniería de superficies se está desarrollando mundialmente como soluciones a los problemas superficiales que implican desgaste, corrosión a alta temperatura, regulación térmica entre otros.

La confiabilidad y la eficiencia de las capas hace necesario que estos recubrimiento estén bien seleccionados y aplicados correctamente, para un funcionamiento exitoso y aumentar la vida útil de componentes de máquinas e instalaciones, lo que ahorraría en el consumo mundial de materiales [5, 6].

La ingeniería de superficies ha tenido un amplio desarrollo y reconocimiento a nivel industrial, debido a la elaboración de nuevas aplicaciones, que permiten la deposición de películas con propiedades que eran inalcanzables hace unas décadas, por ejemplo se pueden mencionar las multi-capas y las capas meta estables, que tienen altas propiedades mecánicas y químicas. Las técnicas de Deposición Química de Vapor (CVD) y Deposición Física de vapor (PVD) han estado a la vanguardia de estas novedades, ya que permiten diseñar sistemas capa/substrato de una manera, que la combinación realiza un excelente desempeño. El desarrollo de tecnologías limpias en todas las esferas de la fabricación industrial, es hoy en día una tarea esencial, no sólo para el

material y el acabado del metal, sino también para la ingeniería de la superficie. Entre el grupo más crítico de tecnologías que necesita ser substituido por tecnologías alternativas más limpias son los procesos usados para producir capas galvánicas. Los revestimientos por electrólisis, como el cromo duro, cadmio y níquel, se reconocen hoy en día, como fuente importante de contaminación ambiental. Estas tecnologías han comenzado a perder preferencia, comparado con el alto desempeño que producen los métodos secos como la deposición física de vapor, deposición química de vapor y rociado térmico [7, 8].

En los últimos años se ha aumentado la investigación en el desarrollo de recubrimientos que disminuyen los problemas de oxidación de componentes de equipos expuestos a ambientes agresivos, como vapor de agua a alta temperatura (temperaturas mayores a 700 °C), buscando aumentar la vida útil de dichos componentes y al mismo tiempo evitar fallas catastróficas. Otro factor importante en el desarrollo de este tipo de recubrimientos es el de conservar las propiedades metalúrgicas y mecánicas del acero de manera que se garantice el buen funcionamiento del componente. En nuestro caso utilizamos la técnica de CVD con lecho fluidizado para el desarrollo de recubrimientos de aluminio que son más resistentes al ataque corrosivo de ambientes de vapor de agua y alta temperatura que el mismo acero inoxidable utilizado en este estudio. Estos aceros están siendo sometidos a temperaturas mayores a 700 °C y ambientes de vapor de agua como es el caso de las calderas. Nuestra investigación pretende lograr recubrimientos que soporten este tipo de ambientes donde la sinergia de la temperatura y el vapor de agua causan deterioro drástico de las propiedades metalúrgicas y mecánicas del acero expuesto a este tipo de ambientes. La técnica de CVD-FBR tiene una gran ventaja por su fácil uso y aplicación a componentes de diferentes geometrías y tamaños.

La técnica de Deposición Química de Vapor (CVD) es una de las alternativas de protección superficial contra la corrosión y el desgaste que consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor)

para depositar delgadas capas de diversos materiales [9, 10]. En este proceso el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Además, los subproductos de la reacción pueden producir compuestos volátiles, que son eliminados hacia el exterior, por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción. La Deposición Química de Vapor por Lecho Fluidizado (CVFB), es una variante de la técnica de deposición química de vapor que combina las ventajas de la activación térmica por calentamiento con el lecho fluidizado, ya que aprovecha las ventajas de los lechos fluidizados, como son la alta transferencia de masa y calor entre el gas, el lecho y los sustratos inmersos dentro del reactor, permitiendo tener una mayor uniformidad en la temperatura y una muy buena mezcla de los gases reactivos con las partículas fluidizadas. De este modo se logra un alto grado de reacción de todas las especies activadas en el lecho, ya que en la fluidización existe un excelente contacto entre las partículas sólidas y el medio de fluidización gaseoso, produciendo de esta forma recubrimientos con buena adherencia, homogéneos y buenas propiedades metalúrgicas y mecánicas. [11, 12].

En los últimos años se ha investigado en la obtención de recubrimientos que permitan reducir los problemas de oxidación y de esta forma aumentar las temperaturas de operación de las centrales térmicas, sin que los materiales pierdan sus propiedades mecánicas. La obtención de recubrimientos de aluminio por FB-CVD permitirán la protección frente a la corrosión en vapor de los aceros inoxidables, ya que estos materiales se podrían usar en componentes de turbinas de vapor que operan en condiciones supercríticas de temperatura y presión.

Procedimiento experimental

Se usaron probetas del acero inoxidable austenítico AISI 317, en donde las probetas fueron maquinadas (20mm x 6mm x 2mm) y

lijadas desde papel esmeril N° 100 hasta N° 600, para luego limpiarlas en un baño de acetona por ultrasonido por un tiempo de 10 minutos. Después se realizó el recubrimiento de aluminio por deposición química de vapor en lecho fluidizado. Se midieron todas las dimensiones de las probetas con un calibrador y se pesaron en una balanza analítica con una sensibilidad de 10^{-5} g. Se expusieron las probetas recubiertas y sin recubrir a 700 °C y 750 °C en un ambiente donde el vapor fue transportado hacia las muestras mediante un flujo de N_2 de 40 ml/min más 100% H_2O . La exposición fue llevada hasta 1000 horas, sacando tres probetas a 200, 400, 600, 800 y 1000 horas. Después de cada exposición las probetas fueron enfriadas en aire seco y se pesaron las muestras en la balanza analítica, además la morfología, composición y estructura de las capas de aluminio y los óxidos que se formaron durante la oxidación fueron analizados por SEM, EDAX y XRD en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante, para evaluar sus características y el efecto de la oxidación sobre el revestimiento.

El microscopio electrónico de barrido empleado es un JEOL Mod. JM-640. Los análisis de composición química se realizaron con un sistema de análisis de espectroscopía de dispersión de energías EDAX (JM LINK), con un límite de detección 0,1% en peso. El análisis de difracción de rayos X mediante incidencia normal se realizó empleando un equipo PHILIPS modelo MPD y la fuente utilizada fue de cobre ($Cu_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$). Las mediciones de rayos X en ángulo rasante fueron realizadas con un equipo Panalytical X'Pert Pro MPD. Estas mediciones se hicieron con un ángulo de incidencia de 0,50 grados y la fuente utilizada fue cobre ($Cu_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$).

Los parámetros iniciales del proceso de deposición del recubrimiento de aluminio por deposición química de vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR) se determinaron por medio de simulación termodinámica, utilizando el programa informático Thermo-Calc [13]. En el programa Thermo-Calc se introdujeron parámetros como la relación de mezcla de gases inertes y activos (Ar, HCl y H_2), lecho activo

(aluminio) y el sustrato acero inoxidable AISI 317, para predecir las posibles fases sólidas que se podrían formar durante la deposición del recubrimiento. Con este software se puede obtener teóricamente información de la posible composición y cantidad de material depositado para unas condiciones determinadas [12].

Los depósitos se realizaron en un sistema CVD-FBR, utilizando un lecho formado por un 10% de aluminio en polvo y 90% de lecho inerte (Alúmina). Fluidizado con argón y como gases activadores una mezcla de HCl/ H_2 . El flujo de argón se varió entre un 50 y 80% y la relación de gases activadores entre 1/15 a 1/20. Los mejores depósitos se alcanzan en las primeras fases de la fluidización del lecho, ya que se tiene un lecho fluido con una baja velocidad de los gases, lo cual hace que los gases tengan un mayor tiempo de reacción. Este proceso de deposición no se puede realizar a temperaturas mayores a 600 °C, debido a que se clorinan los recubrimientos y se obtienen capas con poca adherencia y bajas propiedades mecánicas. Cuando se intentan hacer recubrimientos por debajo de 540 °C, la activación térmica de los gases es muy poca y no se obtienen buenas capas. Se obtuvieron los mejores recubrimientos cuando se hacía pasar un 61% de argón, 37,1% de hidrógeno y 1,9 % de ácido clorhídrico, en el lecho con 90% alúmina y 10% de aluminio, durante 90 minutos a 580 °C.

El tratamiento térmico de las probetas se realizó calentando progresivamente el reactor en una atmósfera de argón, dentro del horno hasta 750 °C y manteniéndolo a esta temperatura por dos horas; después se procedió a un enfriamiento lento dentro del horno. Estos recubrimientos tratados térmicamente, mejoran sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la oxidación, por la interdifusión de los elementos de aleación, principalmente la del aluminio y el hierro.

Análisis de resultados

Mediante la simulación termodinámica se obtuvieron las posibles fases sólidas que se podrían encontrar durante el proceso de deposición del

aluminio sobre el acero inoxidable AISI 317, en función de la temperatura. La simulación se realizó entre 500 °C y 660 °C como se puede apreciar en la figura 1, donde están las fases sólidas presentes en la deposición del aluminio, como lo son el Al_5Fe_4 , Al_2Fe , Al_3Ni_2 , $AlCr_2$ y el CUB_A13 en menor proporción. El compuesto CUB_A13, está formado por $Mn_{0,775}Al_{0,2}Fe_{0,0125}Cr_{0,0122}$ con una pequeña traza de níquel, siendo el Al_5Fe_4 , el que presenta mayor estabilidad y aumenta con la temperatura. El Al_2Fe tiene una gran disminución con la temperatura, mientras que el Al_3Ni_2 y el $AlCr_2$ permanecen constantes.

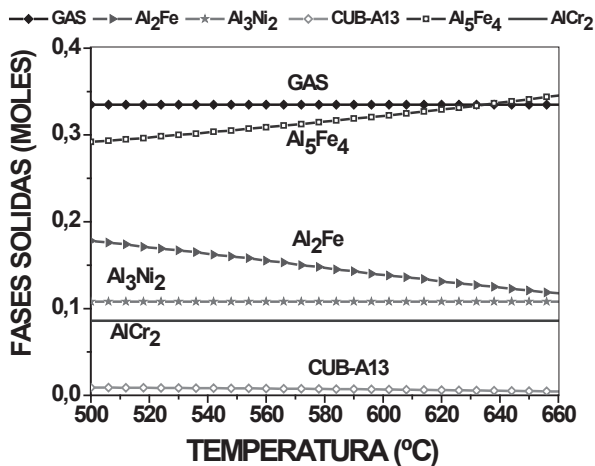
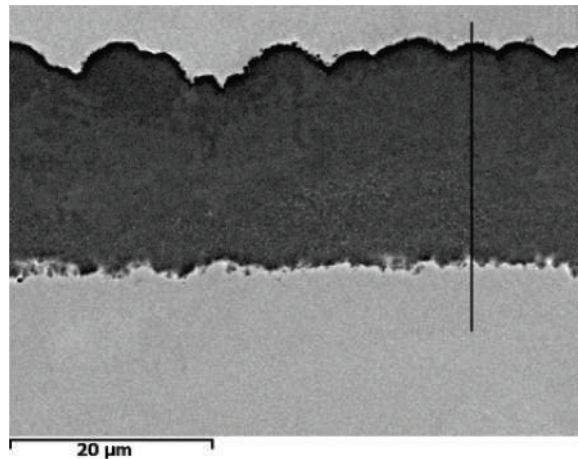
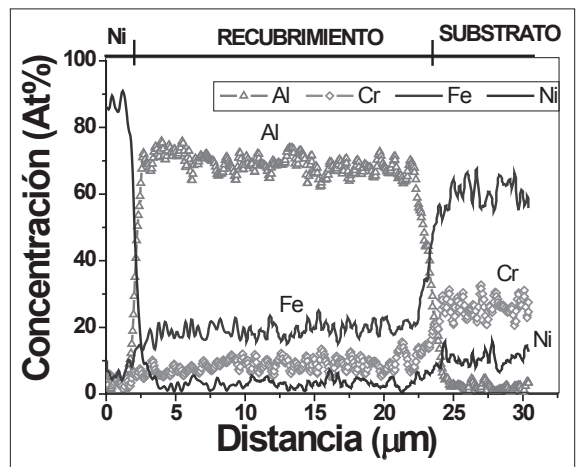


Figura 1 Simulación termodinámica de las fases sólidas en la aplicación del recubrimiento de aluminio por CVD

En la figura 2 se observa el corte transversal para el recubrimiento de aluminio sobre el acero inoxidable AISI 317. Este recubrimiento tiene aproximadamente 68% de aluminio, 20% de hierro, 9% de cromo y 3% de níquel; además en la superficie hay mayor cantidad de aluminio y disminuye hacia la interface substrato – recubrimiento. El hierro y el cromo se encuentran en mayor porcentaje en la interface substrato - recubrimiento que en la superficie del recubrimiento de aluminio por CVD.



a) Recubrimiento de aluminio.

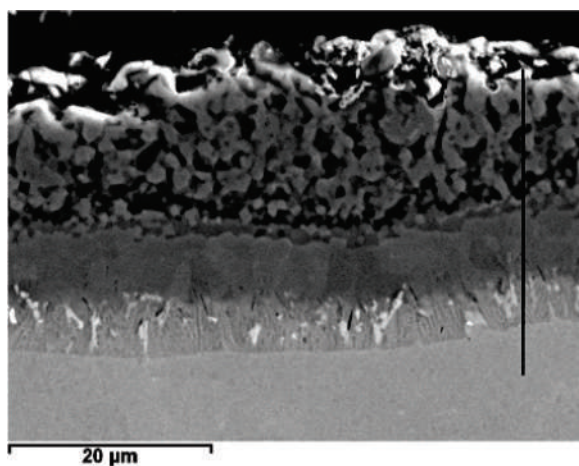


b) Análisis de línea

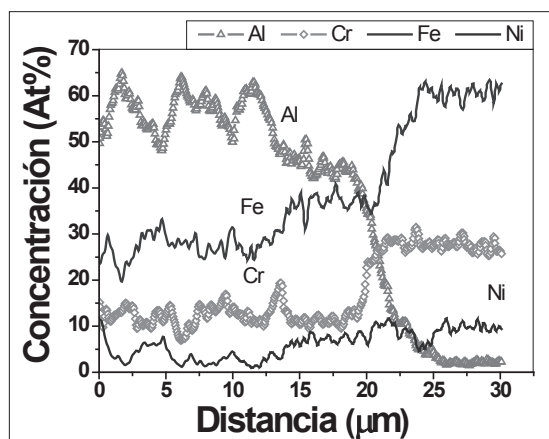
Figura 2 Corte transversal del recubrimiento de aluminio por CVD-FBR sobre el acero AISI 317

En la figura 3, se observa el recubrimiento de aluminio por CVD-FBR sobre el acero AISI 317 después del tratamiento térmico; en donde se observan cuatro zonas de la capa, una externa de 14µm de espesor aproximadamente en donde se identificaron por DRX el Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, Fe_2AlCr y Al_5FeNi , y están de acuerdo con el ensayo de EDS. Las zonas más claras tienen un alto contenido de Fe_2Al_5 y las zonas más oscuras tienen un alto contenido de $FeAl_2$ con disminución del contenido de Fe_2AlCr . En la interface substrato-recubrimiento se forma una zona rica en $FeAl$ de 7 µm de espesor aproximadamente, después de la zona del $FeAl$ y

antes de la zona de 14 μm , hay una pequeña franja rica en cromo de 2 μm aproximadamente, la cual debe contener Fe_2AlCr . Hay otra zona dentro del material base, que se forma por la difusión del aluminio dentro del sustrato. También se ve claramente que con el tratamiento térmico se produce un incremento de la zona de protección del espesor del recubrimiento, con respecto a los espesores de recubrimiento sin tratamiento térmico, ya que hay una zona de inter difusión del hierro y el aluminio, por lo cual esta nueva zona hará parte del revestimiento.



a) Recubrimiento de aluminio tratado térmicamente.



b) Análisis de línea

Figura 3 Corte transversal del recubrimiento de aluminio por CVD-FBR sobre el acero AISI 317, tratado térmicamente a 750 °C

Se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua del recubrimiento de aluminio para conocer las posibles fases sólidas que se podrían formar entre 550 °C y 850 °C en presencia de un ambiente con 100% vapor de agua y a presión atmosférica. En la figura 4 se observan las fases sólidas que se pueden formar durante la oxidación en vapor del recubrimiento de aluminio; la fase más estable es el FCC_A1 que tiene una composición de $\text{Fe}_{0,72}\text{Al}_{0,16}\text{Ni}_{0,12}\text{Cr}_{0,044}$ y con una traza de O_2 . La alúmina es el óxido más estable para este rango de temperatura. El BCC_A2 sólo es estable hasta 660 °C y tiene una composición de $\text{Fe}_{0,735}\text{Al}_{0,213}\text{Cr}_{0,05}\text{Ni}_{0,01}$ y con una traza de O_2 . El Cr_2O_3 se forma en cantidades muy pequeñas, ya que la cantidad de cromo en el recubrimiento es baja y se encuentra aleado con el hierro y el aluminio.

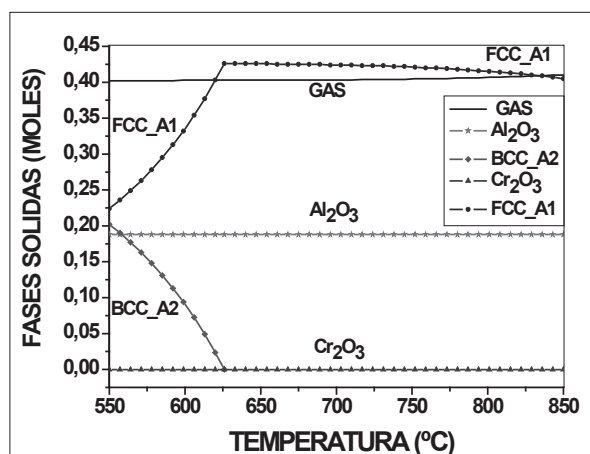


Figura 4 Simulación termodinámica de las fases sólidas de la oxidación en vapor de agua, para el acero AISI 317 recubierto con aluminio

Los recubrimientos de aluminio tienen una buena resistencia a la oxidación en ambientes oxidantes, ya que forman una capa pasiva superficial de Al_2O_3 , que es compacta y adherente, la cual protege al sustrato del ataque corrosivo [14, 15]. Las probetas se expusieron a 750 °C y 700 °C, en un loop de vapor, con un 100% de vapor de agua, para valorar el grado de protección que ofrecen estos recubrimientos cuando son sometidos a

condiciones supercríticas de temperatura en un ambiente agresivo. En la figura 5, se observa la ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 750 °C y 700 °C, para las muestras con y sin recubrimiento de aluminio. La dispersión de los datos de ganancia de masa no supera el 5%, lo cual está de acuerdo con las normas ASTM. Los aceros con recubrimiento ganaron poco peso durante las mil horas de exposición y son casi inmunes a la oxidación en comparación con los substratos sin recubrimiento. Cuando empieza el ataque corrosivo los aceros recubiertos ganaron masa a una velocidad alta, esto ocurre en las primeras 400 horas; luego los aceros recubiertos ganan poca masa, debido a que se ha formado una capa superficial de alúmina con óxidos ricos en cromo y níquel, que protege al recubrimiento del ataque corrosivo, por tal motivo se puede decir que tienen un ataque de tipo logarítmico, al contrario el acero sin recubrimiento presenta un ataque lineal que no disminuye con el tiempo.

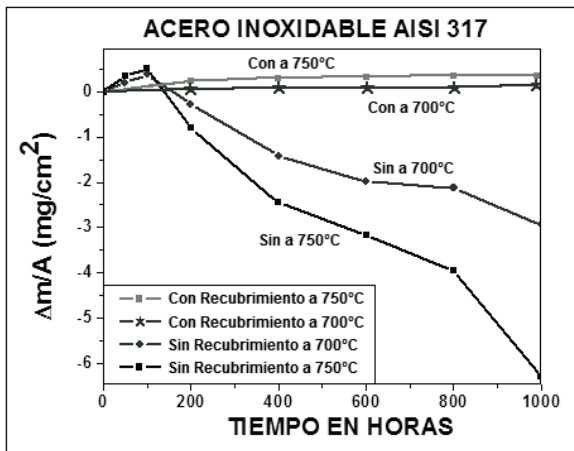


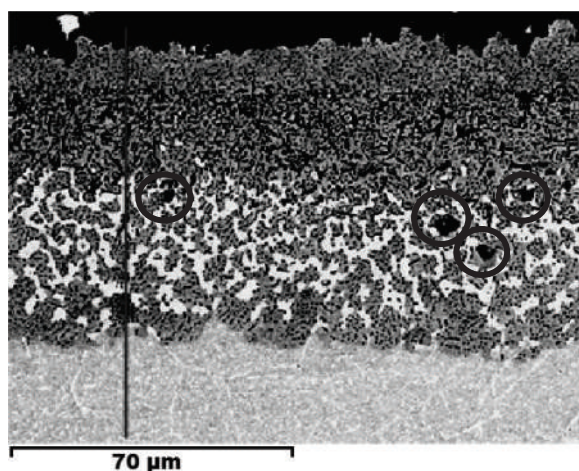
Figura 5 Velocidad de corrosión del acero inoxidable AISI 317 con y sin recubrimiento de aluminio a 700 °C y 750 °C

El sustrato del acero AISI 317, resiste moderadamente bien la oxidación en vapor de agua para las dos temperaturas de trabajo, ya que al principio de la oxidación forma una capa protectora de óxido ricos en cromo, formado

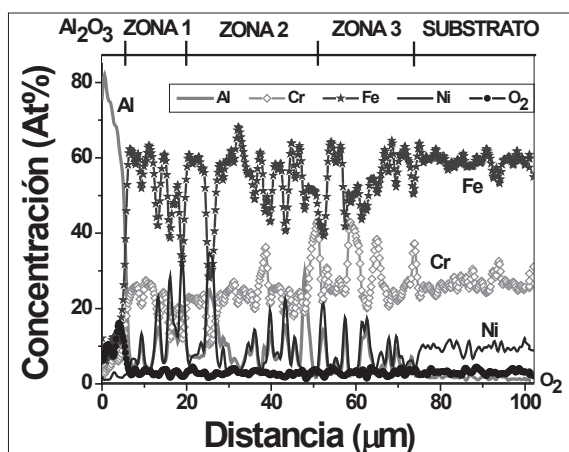
por $(Cr_xFe_y)_2O_3$, $(Fe,Cr,Mn)_3O_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , que fueron obtenidos por DRX y no se muestran. Aunque esta capa de óxido se degrada por la formación de compuestos volátiles al interactuar la cromita con el vapor de agua, produciendo hidróxidos de cromo como él $(CrO_2(OH)_2)_{(g)}$ o $CrO_2(OH)_{(g)}$, lo anterior hace que se forme una capa de óxido no protectora con alto contenido de hierro (hematita y magnetita), que se desprende con facilidad y permite que se acelere el ataque corrosivo [1, 3.]

En la oxidación en vapor de agua a 700 °C se observa que la ganancia de masa de los substratos con y sin recubrimiento es ligeramente inferior que a 750 °C, pero tienen el mismo comportamiento de ganancia de masa, con lo cual se puede decir que el mecanismo de ataque no cambia, pero tiene una cinética más baja, debido a que la difusión de los elementos de aleación y la reacción de oxidación es más lenta, además al disminuir 50 °C, no hay grandes cambios significativos en las fases que se forman y en ambos casos se generan los mismos óxidos. A estas temperaturas pueden ocurrir cambios en el mecanismo de ataque, con pequeños cambios de temperatura o presión, ya que la temperatura es una variable crítica en los procesos de corrosión y se acentúa a medida que las temperaturas son altas.

En la figura 6, se observa el corte transversal para el recubrimiento de aluminio, después de ser expuestos a 750 °C durante 600 horas. El recubrimiento de aluminio oxidado tiene un espesor de 75 μm y presenta cinco zonas. La zona exterior compuesta principalmente por Al_2O_3 y $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$, le sigue una zona de color gris que tiene varios compuestos como el $FeAl$, Fe_3Al , $Fe_{0.52}Cr_{1.36}$, $AlFe_{0.23}Ni_{0.77}$, y unos pocas zonas de $AlNi$, en la siguiente zona aumenta la cantidad de zonas con fases de $AlNi$, en la cuarta zona se forman las fases anteriores y el $Cr_{12}Fe_{32}Mo_7Ni_7$ de color blanco, este compuesto se identificó por DRX y está de acuerdo con el análisis de EDAX y con los análisis de difracción de rayos X; la quinta zona es el sustrato.



a) Imagen después de 600 horas de oxidación



b) Análisis de línea.

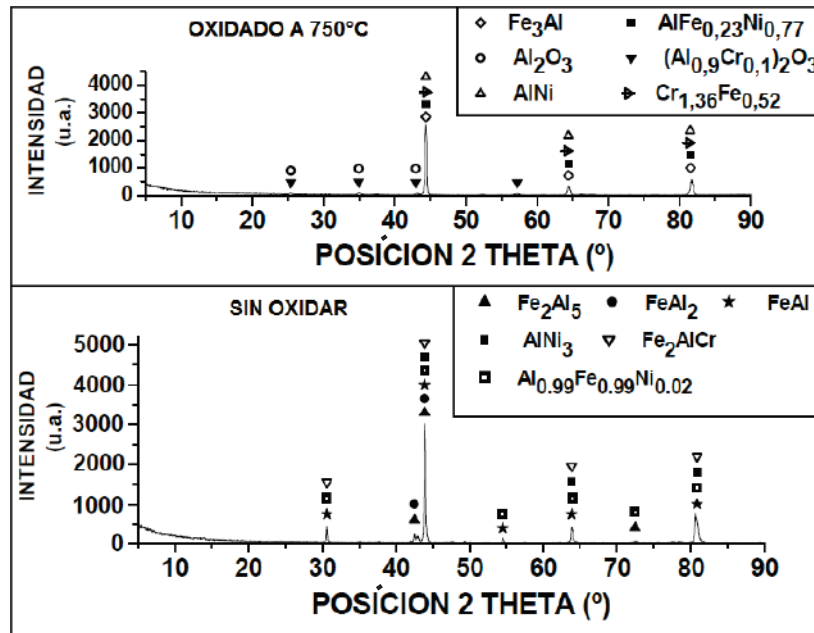
Figura 6 Corte transversal para el acero AISI 317 recubierto con aluminio y oxidado a 750 °C en vapor de agua durante 600 horas

La capa superficial de óxidos después de 1000 horas de exposición a 750 °C, está formada por $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y en mayor proporción por Al_2O_3 , también desaparecieron el FeAl_2 , Fe_2Al_5 , $\text{Al}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,02}$, AlNi_3 y Fe_2AlCr , y se formaron el Fe_3Al , $\text{Fe}_{0,52}\text{Cr}_{1,36}$, $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$, AlNi , estos compuestos tienen una buena tenacidad, alta resistencia al desgaste y a la oxidación [16, 17]. Además cuando el vapor de agua alcance por difusión la superficie del recubrimiento del acero, este estará enriquecido en cromo y níquel, los cuales reaccionarán con

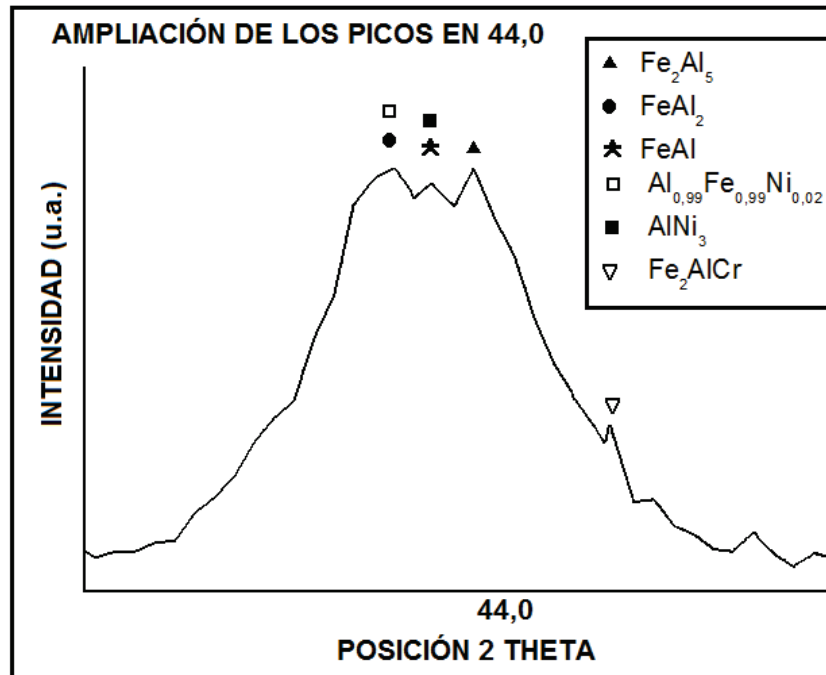
el vapor de agua y formarán alúmina junto con óxidos mixtos de hierro y cromo del tipo FeCr_2O_4 y $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, los cuales son adherentes y poco permeables a los medios agresivos, características muy importantes para que sean protectores contra la corrosión. También se observó por SEM y se resalta con círculos en la figura 6, el efecto Kirkendal, ya que hay numerosos poros que son generados en la interfase sustrato- recubrimiento antes de ser oxidado, esto es ocasionado por la interdifusión del aluminio hacia el interior y el hierro y cromo hacia el exterior.

Los recubrimientos de aluminio sobre los sustratos de los aceros inoxidables austeníticos se transformaron durante la oxidación en vapor a 750 °C, formando el Fe_3Al , $\text{Fe}_{0,52}\text{Cr}_{1,36}$, $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$, AlNi , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 . El Fe_3Al es el único compuesto que está en el recubrimiento después del tratamiento térmico y continúa después de ser oxidado durante 1000 horas a 750 °C. El $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , están en la parte exterior del revestimiento y son los responsables de detener el proceso de oxidación. Los recubrimientos de aluminio mejoran la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidables austeníticos y los hacen muy interesantes para futuras aplicaciones en condiciones súpercríticas de oxidación en vapor [18, 19].

En los análisis de difracción de rayos X en incidencia rasante y normal para el acero AISI 317 recubierto con aluminio, se observa que se forma una capa superficial de óxidos formada por $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y en mayor proporción por Al_2O_3 . En las primeras etapas de la oxidación se forma una capa superficial de alúmina, que con el paso del tiempo permite que se formen óxidos de cromo que se mezclan con la alúmina para formar el $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y después de un tiempo mayor aparecen los óxidos ricos en cromo y óxidos de hierro como él $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ y el FeCr_2O_4 . En la figura 7 se observa el análisis de difracción de rayos X en incidencia normal, para el acero AISI 317 recubierto con aluminio, antes y después de ser oxidado en vapor de agua a 750 °C, durante 1000 horas.



DRX del recubrimiento de aluminio oxidado y sin oxidar.



Ampliación de los picos en 44 grados para el recubrimiento de aluminio sin oxidar.

Figura 7 Análisis de difracción de rayos X en incidencia normal, para el acero AISI recubierto con aluminio, antes y después de ser oxidado en vapor de agua a 750 °C, durante 1000 horas.

Conclusiones

* En los análisis de difracción de rayos X, para este acero recubierto con aluminio, se observa que se forma una capa superficial de óxidos conformada por $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y en mayor proporción por Al_2O_3 , aunque estos DRX no son mostrados. En las primeras etapas de la oxidación se forma una capa superficial de alúmina, que con el paso del tiempo permite que se formen óxidos de cromo que se mezclan con la alúmina para formar el $(\text{Al}_{10,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y con el tiempo aparecen los óxidos ricos en cromo y óxidos de hierro como él $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ y el FeCr_2O_4 .

* El recubrimiento de aluminio pueden aumentar la resistencia a la oxidación en vapor de agua del acero inoxidable austenítico en más de 50 veces, ya que generan una capa superficial protectora de óxidos de aluminio (alúmina), que es compacta, la cual favorece la formación de fases ricas en cromo y níquel debajo del recubrimiento; además el aluminio del recubrimiento se consume en dos formas, una parte se consume para formar la capa superficial de alúmina y la otra parte difunde dentro del substrato durante la oxidación.

* Los resultados obtenidos hacen un aporte al desarrollo de los tratamientos superficiales de los aceros inoxidables austeníticos, para protegerlos de la oxidación en vapor de agua en condiciones súpercríticas de temperatura, ya que mejora notablemente la resistencia a la oxidación; lo anterior podría ayudar a incrementar las temperaturas de operación de las centrales térmicas para aumentar la eficiencia y disminuir la emisión de gases contaminantes.

Referencias

1. N. Othman, N. Othman, J. Zhang, D. Young. "Effects of Water Vapour on Isothermal Oxidation of Chromia-Forming Alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ Atmospheres". *Corrosion Science*. Vol. 51. 2009. pp. 3039-3049.
2. H. Asteman, J. Svensson, L. Johansson. "Oxidation of 310 Steel in H₂O/O₂ Mixtures at 600°C: The Effect of Water-vapour-Enhanced Chromium Evaporation". *Corrosion Science* Vol. 44. 2002. pp. 2635-2649.
3. S. Castañeda, F. Bolívar, F. Pérez. "Study of Oxyhydroxides Formation on P91 Ferritic Steel and CVD-FBR Coated by Al in Contact With Ar+40%H₂O at 650 °C by TG-Mass spectrometry". *Oxidation of metal*. Vol. 74. 2010. pp. 61-78.
4. B. Pujilaksono, T. Jonsson, M. Halvarsson, J. Svensson, L. Johansson. "Oxidation of Iron at 400 - 600 °C in Dry and wet O₂". *Corrosion Science*. Vol. 52. 2010. pp.1560-1569.
5. V. Lepage, G. Louis, D. Allué, B. Lefebvre, B. Vandenberghe. "Steam Oxidation Resistance of New 12%Cr steels: Comparison with Some other Ferritic Steels". *Corrosion Science*. Vol. 50. 2008. pp. 1011-1019.
6. J. Marulanda, J. Trisancho, A. Cañas. "Protección Contra la corrosión en Sales Fundidas de un Acero hot rolled, en el Rango de Temperaturas de 400 °C–600 °C, recubierto por rociado Térmico con Acero Inoxidable 312". *DYNA*. Vol. 76. N.º. 160. 2009. pp. 229-235.
7. J. Abella. Láminas delgadas y recubrimientos. *Preparación, propiedades y aplicaciones*. Ed. Consejo superior de investigaciones científicas CSIC. Madrid, España. 2003. pp. 241-260.
8. A. Tracton. "Chapter 31". *Coatings Technology Handbook*. 3rd. Ed. Taylor & Francis Group. Boca Raton, USA. 2006. pp. 1-24.
9. S. Tsipas, J. Brossard, P. Hierro, J. Trilleros, L. Sánchez, F. Bolívar, F. Pérez. "Al–Mn CVD-FBR protective coatings for Hot Corrosion application". *Surface & Coatings Technology* Vol. 201 2007. pp.4489-4495.
10. L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, F. Pérez. "Temperature dependence of the oxide growth on aluminized 9–12%Cr ferritic-martensitic steels exposed to water vapour oxidation". *Thin Solid Films*. Vol. 517. 2009. pp. 3292-3298.
11. L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, F. Pérez. "Iron Aluminate Coatings on Ferritic Steels by CVD-FBR modified process with Hf". *Intermetallics*. Vol. 16. 2008. pp. 1161-1166.
12. J. Marulanda. *Estudio de la Resistencia a la Oxidación en Vapor de Aceros Inoxidables Austeníticos Recubiertos con aluminio y silicio mediante deposición química de Vapor en lecho Fluidizado*. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, España. 2012. pp. 21-52.
13. Foundation of computational thermodynamics. *Thermo-Calc software AB. version S*. Stockholm, Sweden. 1995-2003. Available on: <http://www>.

- thermocalc.com/media/8136/tcc_usersguide.pdf.
Accessed: January 2011.
14. A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J. Banks et al. "Cyclic Oxidation and Mechanical Behaviour of Slurry Aluminide Coatings for Steam Turbine Components". *Surface and Coating Technology*. Vol. 201. N°. 14. 2007. pp. 6253-6260.
 15. F. Pérez, S. Castañeda. "Study of Oxyhydroxides Formation on P91 Ferritic Steel and Slurry Coated by Al in contact with Ar+80%H₂O at 650 °C by TG-Mass Spectrometry". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 201. 2007. pp. 6239-6246.
 16. G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz, S. Chevalier. "Inverse Growth Transport in Thermal Chromia Scales on Fe-15Cr Steels in Oxygen and in Water vapour and its Effect on Scale Adhesion". *Scripta Materialia*. Vol. 57. 2007. pp. 671-674.
 17. S. Kobayashi, T. Yakou. "Control of Intermetallic Compound Layers at Interface Between Steel and Aluminum by Diffusion-Treatment". *Materials science and engineering A* Vol. 338. 2002. pp. 44-53
 18. F. Pérez, M. Hierro, J. Trilleros, M. Carpintero, L. Sánchez, J. Brossard, F. Bolívar. "Iron Aluminide Coatings on Ferritic Steels by CVD-FBR Technology". *Intermetallics*. Vol. 14. 2006. pp. 811-817.
 19. I. Nasution, A. Velasco, H. Kim. "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition Mechanism of Al₂O₃ Film from AlCl₃ and O₂". *Journal of Crystal Growth*. Vol. 311. 2009. pp. 429-434.