

Oxidación en vapor de agua del acero inoxidable AISI 316 recubierto con Al-Si por deposición química de vapor en lecho fluidizado

Oxidation in water vapor on stainless steel AISI 316 coated Al-Si by chemical vapor deposition in fluidized bed

Oxidação em vapor de água do aço inoxidável AISI 316 recoberto com Al-Si por deposição química de vapor em leito fluidizado

José Luddey Marulanda Arevalo¹; Oscar Alucema Gallo²; Jairo Alberto Barón Jaimez³

¹Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Tecnológica de Pereira (UTP). La Julita – Pereira, Colombia.

²Escuela de Ingeniería Metalúrgica, Universidad Industrial de Santander. Cra 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

³Instituto de investigaciones de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de Méjico. Ciudad Universitaria, Méjico.

*jmarulanda@utp.edu.co

Fecha Recepción: 16 de diciembre de 2013

Fecha Aceptación: 27 de marzo de 2014

Resumen

El acero inoxidable AISI 316 fue recubierto con aluminio-silicio mediante deposición química de vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR) a 540°C y posteriormente fue tratado térmicamente, para mejorar sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la oxidación, por la interdifusión de los elementos de aleación. Después se realizó la oxidación del acero inoxidable recubierto con aluminio-silicio, a temperaturas de 700 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 que se podrían formar. 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. Estos recubrimientos tienen una buena resistencia a la oxidación en vapor de agua, ya que forman una capa superficial de alúmina que protege al sustrato del ataque corrosivo.

Palabras clave: recubrimiento, aluminio/silicio, deposición química de vapor, oxidación a alta temperatura, acero inoxidable, oxidación en vapor.

Abstract

Stainless steel AISI 316 was coated with aluminum-silicon by Chemical Vapor Deposition in Fluidized Bed Reactor (CVD-FBR) to 540°C and subsequently heat treated to improve its mechanical properties and its behavior against oxidation, by inter diffusion of the alloying elements. Later, oxidation was performed austenitic stainless steel aluminum-silicon coated at temperatures of 700 and 750°C, in an environment with 100% steam, to evaluate their performance. Mass gain graphs were made and oxide films were analyzed by SEM and X-ray diffraction to observe the morphology of the oxides. Thermodynamic simulation was carried out during oxidation in water vapor of the substrates for possible solid phases which could be formed. 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. These coatings have good resistance to oxidation in water vapor and forming an alumina surface layer which protects the substrate from corrosion attack.

Keywords: coating, aluminum-silicon, chemical vapor deposition, high temperature oxidation, stainless steel, steam oxidation.

Resumo

O aço inoxidável AISI 316 foi recoberto com alumínio-silício por deposição química de vapor em leito fluidizado (CVD-FBR), a 540°C e posteriormente foi tratado termicamente, para melhorar suas propriedades mecânicas e seu comportamento frente à oxidação, através da inter difusão dos elementos de liga. Depois foi realizada a oxidação do aço inoxidável, recoberto com alumínio-silício, a temperaturas de 700 e 750°C, num ambiente com 100% vapor de água, para avaliar seu comportamento. Realizaram-se curvas de ganho de massa e os filmes de óxidos foram analisados por médio de SEM e difracção de raios X, para observar a morfología dos óxidos. Realizou-se a simulação termodinâmica do processo de oxidação em vapor de água dos substratos para conhecer as possíveis fases sólidas que poder-se-iam formar. A forma de ataque a 750°C foi similar a 700°C, ainda que a velocidade de oxidação foi maior, já que a difusão dos elementos de liga e as reacções de oxidação são mais rápidas. Estes recubrimientos tiveram uma boa resistência à oxidação em vapor de água, já que foi formada uma capa superficial de alumina que protege ao substrato do ataque corrosivo.

Palavras-chave: recubrimiento, alumínio/silício, deposición química de vapor, oxidação a alta temperatura, aço inoxidável, oxidação em vapor.

Introducción

La deposición química en fase de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD) consiste en la reacción química de una mezcla de gases precursores en el interior de una cámara de vacío o reactor, para depositar un recubrimiento sólido en forma de fina capa, sobre la superficie del sustrato y los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior [1,2]. En esta técnica se utilizan las reacciones químicas de los gases precursores reactantes que son activados por calentamiento, plasma y radiación electromagnética, entre otros, para formar un producto sólido y estable; aunque en la mayoría de los casos es necesaria una contribución de temperatura para conseguir la activación total de los reactivos [3]. La deposición química de vapor por lecho fluidizado 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 las muestras inmersas 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 [4,5]. La capacidad de soportar la corrosión se puede atribuir normalmente a la formación de una capa densa de óxido protector y de su lento crecimiento.

Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno, puede tener un efecto negativo sobre el comportamiento protector del óxido rico en cromo del acero inoxidable, induciendo la aceleración de la oxidación, ya que se forma una capa no-protectora de óxido rico en hierro y se reduce el desempeño de la vida útil de las aleaciones [6,7]. La resistencia a la oxidación de un metal o de una aleación a alta temperatura es determinada por la naturaleza de la capa de óxido. Esta capa, además de actuar como barrera al transporte de especie reactivas, no debe agrietarse o exfoliarse en servicio, ya que deja expuesto al metal al ambiente y se aumenta la velocidad de oxidación. Muchas de las aleaciones diseñadas para el uso a altas temperaturas desarrollan una capa externa rica en Al_2O_3 o rica en Cr_2O_3 para la protección contra la oxidación o corrosión. Estas capas son eficaces, ya que son termodinámicamente muy estables en cuanto al metal y tienen puntos de fusión relativamente elevados, además los procesos de difusión a través de estas capas son generalmente muy lentos. Sin embargo, el Cr_2O_3 tiene algunas desventajas que limitan su utilidad durante largos períodos de exposición a altas temperaturas, ya que el Cr_2O_3 puede reaccionar con más oxígeno para formar especies volátiles como el $\text{CrO}_2(\text{g})$, $\text{CrO}_3(\text{g})$, entre otros, lo cual disminuye el cromo en la capa de óxido y permite la formación de óxidos de hierro que son menos protectores. La pérdida de la capa protectora por transformarse en un óxido volátil restringe el uso eficaz del Cr_2O_3 , en las aleaciones para temperaturas por debajo de 900°C [4,7-11]. El Al_2O_3 no sufre el problema anterior y además, los procesos de difusión en

las capas de Al_2O_3 son más lentos que en las capas de Cr_2O_3 debido a la baja concentración y movilidad iónica de los defectos electrónicos. Por lo tanto, muchos de los elementos de aleación del metal que opera en ambientes gaseosos con una alta actividad del oxígeno son protegidos por una capa externa Al_2O_3 [11-13]. En algunos casos, el sustrato del componente contiene suficiente aluminio como elemento de aleación para formar la capa de alúmina; en otros casos, se puede aplicar una capa metálica rica en aluminio al sustrato del componente. Sin embargo, en ambas situaciones, los principios de protección son similares.

Procedimiento experimental y computacional

Se usaron probetas del acero inoxidable austenítico AISI 316; para este estudio 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 procedió a medir todas las dimensiones de las probetas con un calibrador y se pesaron en una balanza analítica con una sensibilidad de 10^{-5} g. Los recubrimientos de aluminio/silicio fueron depositados usando el proceso de deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado (CVD-FBR) a presión atmosférica. Los lechos usados fueron polvos de aluminio y silicio de alta pureza y con un tamaño de partícula de $400\mu\text{m}$; como lecho inerte se usó polvo de alúmina (Al_2O_3). La mezcla fue fluidizada con argón como gas inerte (Ar de 99,999%), y como gas reactivo se ha usado el cloruro de hidrógeno (HCl de 99,999%) y como gas reductor el hidrógeno (H_2 de 99,999%). Se procedió a realizar los recubrimientos variando la relación de gases activos y neutros, las cantidades de aluminio y silicio en el lecho y los tiempos de deposición, hasta obtener la codeposición aluminio-silicio. Los mejores recubrimientos de aluminio-silicio se obtuvieron cuando se realizó la deposición a 540°C , con una relación de gases activos de HCl/H_2 : 1/15,3, con 2,5g de aluminio y 7,5g de silicio en el lecho y una relación de 50% gases activos, 50% gases neutros; estos recubrimientos fueron más homogéneos y contenían una mayor cantidad de silicio, alrededor del 5%. Los recubrimientos aluminio-silicio fueron tratados térmicamente a 750°C , durante dos horas, en una atmósfera de argón, para mejorar sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la oxidación, por la inter difusión de los elementos de aleación. Durante el tratamiento

térmico de difusión ocurre la transformación de los compuestos intermetálicos ricos en aluminio como el Fe_2Al_5 y FeAl_3 , los cuales se caracterizan por tener una alta dureza y ser muy frágiles, en compuestos intermetálicos ricos en Fe como el FeAl y el Fe_3Al , que tienen mejores propiedades mecánicas y resisten mejor a la oxidación a altas temperaturas. Después de recubiertas las probetas con Al-Si y tratadas térmicamente, se expusieron probetas recubiertas y sin recubrir a 700 y 750°C en un ambiente con 100% de vapor de agua, donde el vapor de agua fue transportado hacia las muestras mediante un flujo continuo de agua a una velocidad $2,4\text{mL}/\text{min}$, más un flujo de gas de N_2 de $40\text{mL}/\text{min}$. La exposición fue llevada hasta 1000h, sacando tres probetas a 200, 400, 600, 800 y 1000h. Las probetas fueron enfriadas en aire seco y se pesaron las muestras en una balanza analítica de 10^{-5}g de precisión. Se analizó la morfología de los recubrimientos de aluminio-silicio, antes y después de ser oxidados en el loop de vapor, por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). El microscopio electrónico de barrido empleado es un JEOL Mod. JM-6400, con un sistema de análisis de espectroscopia de dispersión de energías EDS (JM LINK). La composición se estudió mediante EDS y la estructura mediante difracción de rayos X (XRD) en los modos $\theta - 2\theta$, en incidencia normal y en incidencia rasante, la cual fue realizada usando una radiación con ánodo de cobre ($\text{Cu}_{\text{K}\alpha} = 1,5406\text{\AA}$). El análisis de difracción de rayos X se realizó empleando un equipo PHILIPS modelo MPD y los principales picos fueron determinados utilizando los patrones de la JCPDS (Joint Comité on Powder Diffraction Standards) [14]. Lo anterior se hizo para evaluar las características y el efecto de la oxidación en vapor sobre el revestimiento aluminio-silicio en el acero inoxidable austenítico AISI 316, ya que se ha demostrado que la adición de silicio en la capa de aluminio, mediante la técnica de co-deposición puede mejorar aún más la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los recubrimientos de aluminio [15,16]. En estudios anteriores han detectado mayor cantidad de silicio cerca de la superficie del recubrimiento, lo que sugiere que el Fe_2Si podría estar ubicado allí. Además el silicio puede formar una capa de sílice que reduce la velocidad de oxidación [17]. Se usó el programa de simulación Thermo-Calc [18] con el propósito de realizar el estudio termodinámico tanto de los procesos de deposición de los recubrimientos de Al/Si, como de los procesos de oxidación en

vapor de agua. El Thermo-Calc es un programa de simulación termodinámica basado en el método de minimización de la energía libre de Gibbs para realizar los cálculos de los equilibrios y de esta forma deducir los resultados de los procesos de deposición u oxidación que se esté simulando, ya que durante las condiciones de equilibrio, se pueden realizar los cálculos de las actividades y de las presiones parciales de los principales especies gaseosas o solidas que se van a formar. Este programa tiene un gran potencial debido a sus extensas y detalladas bases de datos, las cuales están producidas por expertos en evaluación de datos experimentales. La utilización de estas bases de datos permite realizar cálculos complejos, en diferentes sistemas termodinámicos y en campos tan variados como la química, metalurgia, ciencia e ingeniería de materiales entre otras. Los parámetros necesarios para realizar la simulación termodinámica de la deposición de los recubrimientos son los gases utilizados (argón (Ar), hidrógeno (H₂), cloruro de hidrógeno (HCl)), silicio (Si) y aluminio (Al); además de los principales elementos de aleación del sustrato AISI 316. Para la simulación termodinámica de la oxidación en

vapor se introducen los elementos de aleación del sustrato o del recubrimiento y agua con nitrógeno. La simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua de los sustratos se realizó para conocer las posibles fases sólidas que se podrían formar entre 550 y 900°C en presencia de una ambiente con 100% vapor de agua y una atmósfera de presión. Lo anterior nos da un punto de referencia para comparar los resultados de la simulación con los datos que se obtenían en la oxidación en el loop de vapor de agua.

Resultados y Análisis

En la Figura 1, se puede observar el corte transversal del recubrimiento aluminio-silicio depositado por CVD-FBR, con tratamiento térmico para el acero inoxidable austenítico AISI 316 y se puede apreciar como varia la composición del revestimiento en función del espesor. Según los análisis de DRX, no provistos aquí, se identificaron en el recubrimiento Al-Si tratado térmicamente, el FeAl, Al₂FeSi, Cr₃Si, AlCrFe₂ y AlFeNi, en donde el FeAl está en mayor proporción en la parte externa de esta capa.

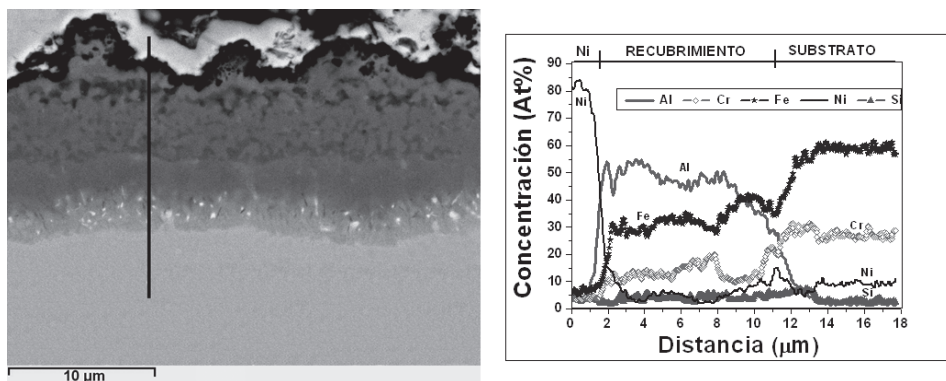


Figura 1. Corte transversal del recubrimiento de aluminio-silicio depositado por CVD-FBR, con tratamiento térmico para el acero inoxidable austenítico AISI 316.

En la Figura 2, se observa la simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar durante la oxidación en vapor, sobre el sustrato del acero inoxidable AISI 316. Esta figura muestra que todas las fases presentan la misma estabilidad para formarse en todo el rango de temperatura y la hematita (FeO) es la fase que está en mayor proporción, le sigue una espinela mixta de óxidos de hierro y cromo como el Cr₂FeO₄, continua con la fase FCC_A1 que está compuesta por Ni_{0,922}Fe_{0,077} más algunas trazas de molibdeno,

manganeso, nitrógeno, cromo y oxígeno; en menor cantidad se forma el dióxido de molibdeno y el MnO. El óxido mixto de cromo no está en grandes cantidades durante la simulación termodinámica de las fases sólidas, por tal motivo la concentración de Cr en el interfase aleación/capa de óxido es muy pequeña, al punto que se podría formar una capa rica en hierro que no es protectora, debido a la baja concentración del cromo, evitando la formación de una capa protectora, lo que puede conllevar a una aceleración de la velocidad de oxidación.

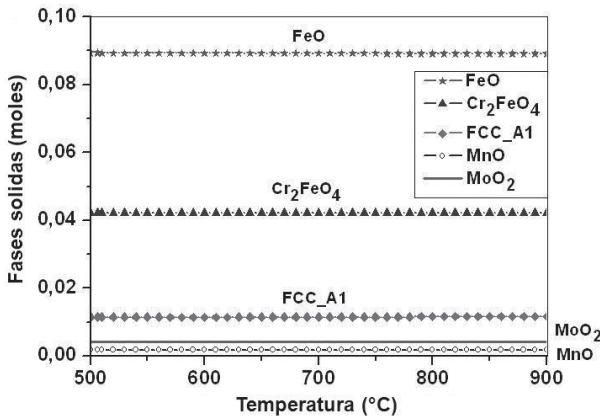


Figura 2. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua del sustrato AISI 316.

En la Figura 3, se observan las fases sólidas que se pueden formar entre 500 y 850°C, durante la oxidación en vapor del recubrimiento de aluminio-silicio. En esta figura se observa que todas las fases presentan la misma estabilidad para formarse en todo el rango de temperatura estudiado y la fase que está en menor proporción es el FCC_A1 que tiene una composición de $Fe_{0,27}Al_{0,13}Ni_{0,58}$ y con una pequeñas trazas de O_2 , Cr y N_2 . El FeO se puede formar en pequeñas cantidades. El Cr_2FeO_4 se puede formar en mayor cantidad que las dos fases anteriores. La fayalita Fe_2SiO_4 se forma en cantidades superiores a las tres fases anteriores y es superada por la alúmina Al_2O_3 como también por el Al_2FeO_4 que es la fase que está en mayor proporción.

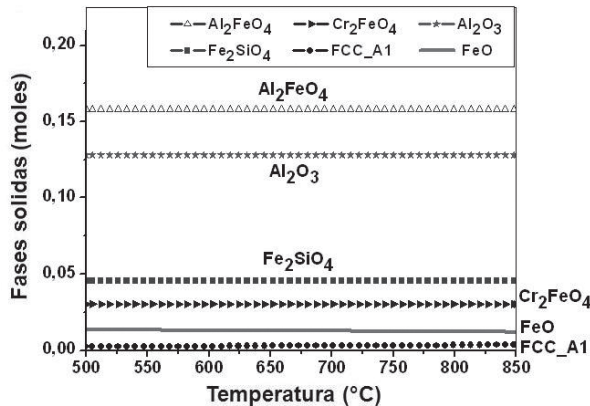


Figura 3. Simulación termodinámica de las fases sólidas de la oxidación en vapor para el acero inoxidable austenítico AISI 316, recubierto con aluminio-silicio.

En la Figura 4, se observan las variaciones de masa por unidad de superficie de los sustratos del acero inoxidable austenítico en función del tiempo,

en una atmosfera con 100% de vapor de agua, para las dos temperaturas de trabajo. El sustrato del acero AISI 316 tiene una velocidad de oxidación alta para las dos temperaturas de trabajo, aunque al principio de la oxidación se forma una capa protectora de óxidos ricos en cromo; rápidamente se degradan por la formación de compuestos volátiles al interaccionar la cromita con el vapor de agua, produciendo la formación de 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, la cual no tiene una baja adherencia al metal base y que se desprende con facilidad, por tal motivo hay una pérdida de masa [19]. La pérdida de masa para este acero casi se duplica cuando se cambia la temperatura de 700 a 750°C. Los aceros inoxidables con recubrimiento ganaron poco peso durante las mil horas de exposición y son muy resistentes a la oxidación en vapor de agua, siendo casi inmunes a la oxidación en comparación con los sustratos sin recubrimiento. Cuando empieza el ataque corrosivo los aceros recubiertos con aluminio-silicio ganaron masa, pero luego disminuyeron en gran medida la ganancia de masa. Este se debe a la formación de una capa superficial de alúmina con óxidos ricos en cromo y níquel, que protege al recubrimiento y al sustrato del ataque corrosivo. Los recubrimientos aluminio-silicio presentan una oxidación de tipo logarítmica como se observa en la Figura 4, donde se ha representado el cambio de masa frente al tiempo de exposición a 700 y 750°C, para los sustratos y los recubrimientos de aluminio-silicio.

En la Figura 5 se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio-silicio oxidados en el loop de vapor a 750°C durante 600h, para el acero inoxidable austenítico y el gráfico de la composición química según el análisis EDS en la sección longitudinal. La composición superficial aproximada en porcentaje atómico para el acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio después de 600 horas en el loop de vapor a 750°C es: O 36,75%, Al 25,18%, Si 4,36%, Cr 8,17%, Fe 19,65%, Ni 4,15%, Mn 1,08% y Mo 0,66%. Se puede decir que el Al_2O_3 es el óxido predominante, ya que los elementos en mayor cantidad son el aluminio y el oxígeno. La alúmina se podría formar en un 50% según el análisis EDS, en porcentaje de los elementos en óxidos.

Se observó que al bajar la temperatura de oxidación en vapor de agua de 750 a 700°C y aumentar el tiempo de 600 a 1000h, se mantiene el porcentaje

de oxígeno en valores muy cercanos, ya que para los recubrimientos expuestos a 750°C, la cantidad de oxígeno está en 38%, aproximadamente, mientras que para los recubrimientos expuestos a 700°C está en 34%. Cuando el recubrimiento está expuesto a 750°C se tiene mayores contenidos de hierro en la superficie que a 700°C. Los demás elementos se mantienen en valores muy similares para las temperaturas de exposición en el loop de vapor. La forma superficial del recubrimiento no ha cambiado con el proceso corrosivo, ya que se observa la misma forma cónica que tenían

los recubrimientos antes de ser expuestos a la oxidación en vapor de agua. En el recubrimiento oxidado se encuentra el silicio en porcentajes un poco inferiores a los recubrimientos sin oxidar, ya que el silicio del sustrato difunde hacia el exterior y compensa el silicio que se está consumiendo en el proceso corrosivo. El aluminio disminuye su contenido apreciablemente, ya que una parte de este elemento difunde hacia el interior del sustrato y otra parte se consume en el proceso corrosivo.

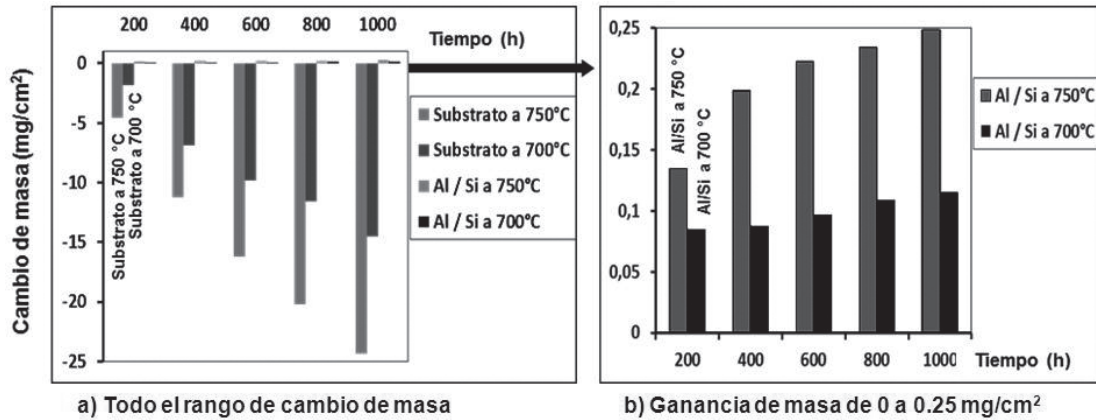


Figura 4. Cambio de masa (mg/cm^2) en función del tiempo (horas) a 700 y 750°C en el loop de vapor de agua.

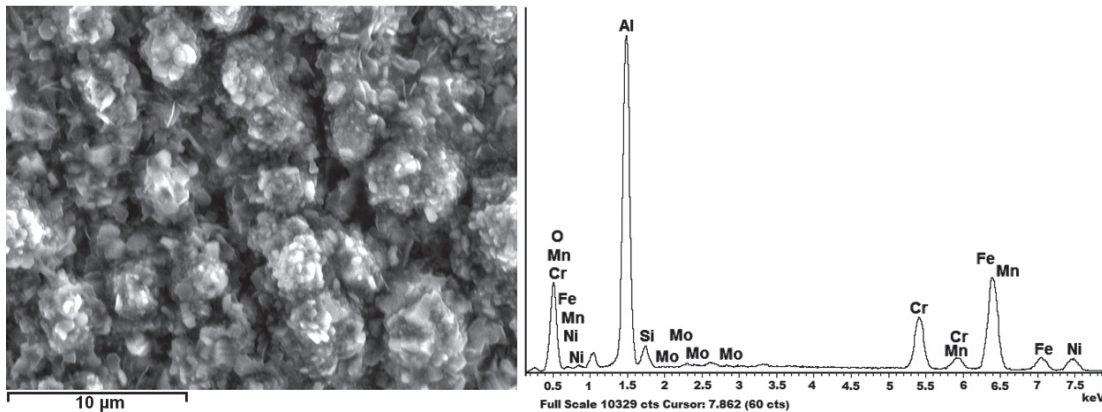


Figura 5. Imagen superficial del recubrimiento de aluminio-silicio sobre el acero inoxidable AISI 316, expuesto a 750°C y 600 horas, en el loop de vapor.

En la Figura 6 se observa el corte transversal para los recubrimientos de aluminio-silicio sobre el acero inoxidable AISI 316, después de ser expuesto a 750°C durante 600h, para ver como varía la composición del recubrimiento en función del espesor y que óxidos se han formado. El silicio está en mayor proporción en la superficie, igual

como se había observado durante la deposición de los recubrimientos; esto se puede deber a la baja solubilidad del silicio en los intermetálicos de aluminio [19]. El aluminio del recubrimiento difunde hacia el interior del sustrato, bajando enormemente la concentración superficial de este elemento, pero se aumenta la concentración de

hierro, cromo y níquel, los cuales difunden del sustrato hacia el recubrimiento. En esta figura se observan tres zonas; La zona más externa de color negro está compuesta por Al_2O_3 , FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$ y $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_{2}\text{O}_3$, siendo la alúmina el óxido que está en mayor proporción; estos elementos se observaron por DRX y en el análisis superficial por EDS. Los óxidos anteriores son muy protectores y adherentes lo cual incrementa la resistencia a la oxidación. La segunda zona está compuesta por Fe_3Al y en mayor proporción el $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$ con muchas pequeñas zonas de fases de AlNi y algunas zonas de color blanco compuesta por $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$, además tiene algunos poros de color negro que se forman por la inter difusión del cromo, níquel y el hierro hacia el exterior y del aluminio hacia el interior

del sustrato. La tercera zona corresponde al sustrato con pequeñas zonas de fases ricas en cromo, níquel y molibdeno. Las fases formadas durante el proceso de oxidación en vapor de agua, corrobora la poca ganancia de masa de estos revestimientos aluminio-silicio, ya que forman una capa superficial de óxidos protectores que impide o disminuyen la reacción del aluminio, cromo, hierro y níquel. A 700°C la difusión de estos elementos es menor y por esto el espesor del recubrimiento crece menos que a 750°C , pero a su vez, se reducen los vacíos generados por el efecto Kirkendall. Todo lo anterior, permite que para las dos temperaturas de trabajo, se formen debajo de estos óxidos protectores, una aleación superficial con mayor contenido de Al, Cr y Ni.

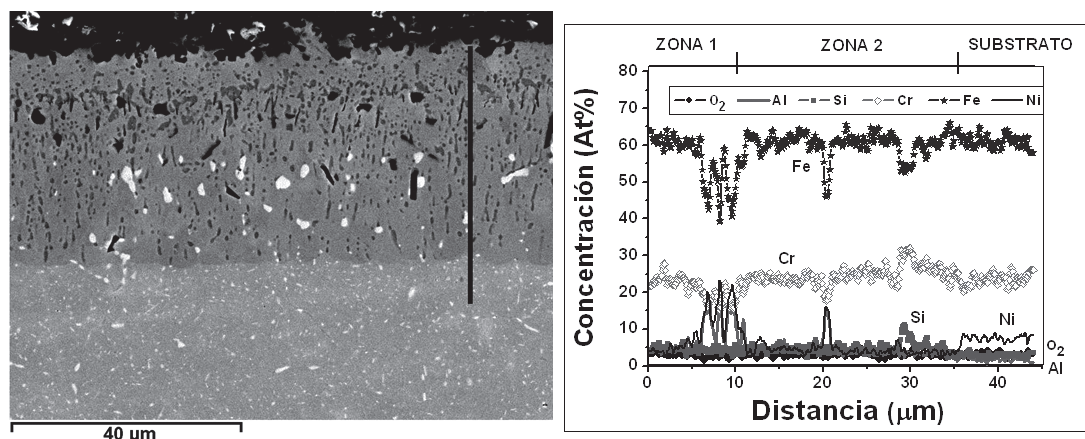


Figura 6. Corte transversal del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero inoxidable AISI 316 y oxidado a 750°C durante 600h en el loop de vapor.

En la Figura 7 están los principales picos de las fases encontradas en los recubrimientos oxidados, sobre el acero inoxidable austenítico AISI 316, en donde se han identificado el Fe_3Al , $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, AlNi , Fe_2Si , Cr_3Si , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$, $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 . Las fases presentes en los recubrimientos de aluminio-silicio se transformaron durante la oxidación en vapor, ya que desapareció el FeAl_2 , FeAl , Al_5FeNi , Al_2FeSi , y AlCrFe_2 , presentes en el recubrimiento sin oxidar, y se formaron durante la oxidación el Fe_3Al , $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, Fe_2Si , $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$, AlNi , FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , estos últimos compuestos tienen una buena tenacidad, alta resistencia al desgaste y a la oxidación [20,21]. El Fe_3Al y el Cr_3Si son los únicos compuestos que están en el recubrimiento después del tratamiento térmico y continuo después de ser oxidados por

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 superior del revestimiento y son los responsables de detener el proceso de oxidación. Los recubrimientos de aluminio-silicio mejoran la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidables austeníticos y los hacen muy interesantes para aplicaciones futuras a alta temperatura en condiciones súper críticas de oxidación en vapor [22, 23]. Además en el ensayo de DRX en incidencia rasante resaltan los óxidos que se formaron en la superficie del revestimiento como el $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , mientras que en el ensayo de DRX en incidencia normal resaltan los compuestos del recubrimiento y el sustrato como el Fe_3Al , $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, Fe_2Si , y el AlNi , por lo anterior, es muy importante hacer el ensayo de difracción de rayos X de las dos formas.

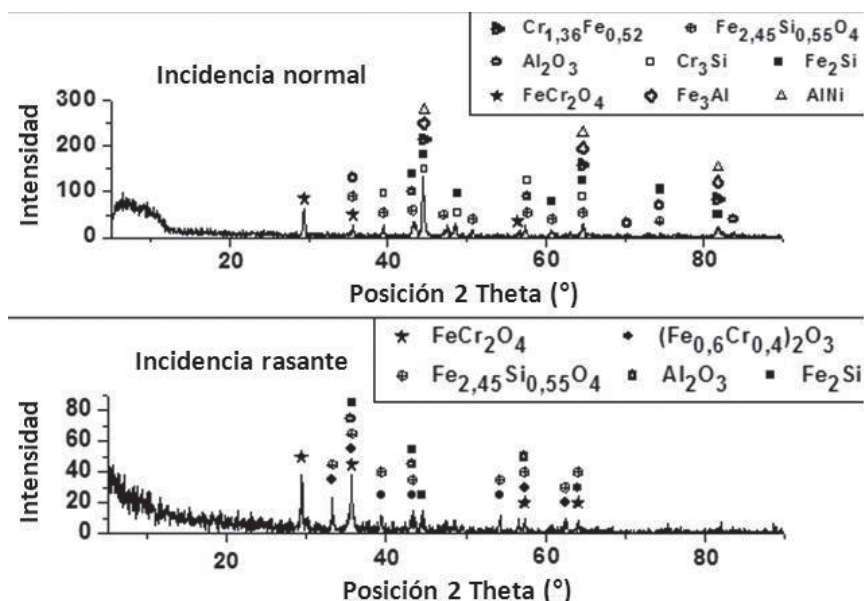


Figura 7. Análisis de difracción de rayos X para el acero inoxidable AISI 316 recubierto con aluminio-silicio y oxidados en vapor de agua a 750 °C, durante 1000 horas.

Conclusiones

El revestimiento de aluminio-silicio, generan una capa de alúmina que actúa como barrera de difusión evitando o disminuyendo la difusión del Fe, Ni y el Cr hacia la superficie. Esto permite que el cromo, el níquel y el hierro no reaccionen con el vapor de agua del ambiente y se aumente el contenido del cromo y níquel en la interfase revestimiento - sustrato.

A medida que pasa el tiempo, el revestimiento difunde hacia el sustrato y se aumenta la zona de protección. Además genera un enriquecido en cromo y níquel en la interfase recubrimiento/sustrato, aumentando la protección del sustrato, ya que se formará 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.

Los resultados demostraron que los recubrimientos de aluminio-silicio tienen un efecto benéfico en la protección del acero inoxidable austenítico AISI 316, en condiciones de oxidación en vapor de agua a temperaturas súper críticas de 700 y 750°C, ya que estos recubrimientos redujeron la velocidad de corrosión en más de 100 veces, debido a que forman una capa de óxido protector (alúmina); lo anterior hace de estos recubrimientos una buena alternativa para proteger los aceros en condiciones súper críticas en futuras aplicaciones.

Referencias bibliográficas

- [1] Marulanda JL, Castañeda SI, Remolina A. Recubrimientos depositados por CVD-FBR para protección a alta temperatura. *Dyna*. 2013;181:181-91.
- [2] Marulanda JL, Pérez FJ, Castañeda SI. Aluminum deposition on austenitic stainless steels AISI 304 and AISI 316 by FBCVD. En: Morris DG, Muñoz MA, Hierro MP, Aguero A. Discussion meeting on the development of innovative iron aluminium alloys; 2011 oct 5-7; Lanzarote – España. Madrid: UCM; 2011. p.151-156.
- [3] Kleijn CR, Dorsman R, Kuijlaars KJ, Okkerse M, Van Santen H. Multi-scale modeling of chemical vapor deposition processes for thin film technology. *J. Crystal Growth*. 2007;303:362–80.
- [4] Castañeda S, Bolívar F, Pérez F. Study of oxyhydroxides formation on P91 ferritic steel and CVD-FBR coated by Al in contact with Ar+40% H_2O at 650°C by TG-Mass Spectrometry. *Oxid. met.* 2010;74:61-78.
- [5] Sánchez L, Bolívar F, Hierro M, Trilleros J, Pérez F. Effects of reactive gaseous mixture and time on the growth rate and composition of aluminium diffusion coatings by CVD-FBR on 12Cr-ferritic steel. *Surf. Coat. Technol.* 2007;201:7626-34.
- [6] Castañeda S, Marulanda JL, Pérez F.

- Aluminide coatings on austenitic AISI 316L steel for protection of steam oxidation at high temperature: study of MS-TG. En: Morris DG, Muñoz MA, Hierro MP, Agüero A. Discussion meeting on the development of innovative iron aluminium alloys; 2011 oct 5-7; Lanzarote – España. Madrid: UCM; 2011. p.157-163.
- [7] Othman N, Zhang J, Young D. Effects of water vapour on isothermal oxidation of chromia-forming alloys in Ar/O₂ and Ar/H₂ atmospheres. *Corrosion Science*. 2009;51:3039-49.
- [8] Yamauchi A, Kurokawa K, Takahashi H. Evaporation of Cr₂O₃ in atmospheres containing H₂O. *Oxid. met.* 2003;59:517-27.
- [9] Asteman H, Svensson J, Johansson L, Halvarsson M, Tang J. Oxidation of stainless steel in H₂O/O₂ environments – Role of chromium evaporation. *Mater. Sci. Forum*. 2004;461-464:775-82.
- [10] Anastassiou N, Christoglou C, Angelopoulos G. Formation of aluminide coatings on Ni and austenitic 316 stainless steel by a low temperature FBCVD process. *Surf. Coat. Technol.* 2010;204:2240-5.
- [11] Hao-Tung L, Sheng-Chang W, Jow-Lay H, Shin-Yun C. Microstructure and mechanical properties of hot-pressing chromium carbide/alumina nanocomposite prepared by MOCVD in fluidized bed. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007;27:4759–65.
- [12] Nable J, Suib S, Galasso F. Metal organic chemical vapor deposition of Al₂O₃ and Cr₂O₃ on nickel as oxidation barriers. *Surf. Coat. Technol.* 2004;186:423–30.
- [13] Zhang Y, Pint B, Haynes J, Tortorelli P. The Effect of Water Vapor on the oxidation behavior of CVD iron-aluminide coatings. *Oxid. met.* 2004;62:103-20.
- [14] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS-ICDD). Crystallographic Data bases. 1997.
- [15] Huttunen-Saarivirta E, Kalidakis S, Stott F, Perez F, Lepistö T. High-temperature erosion–oxidation of uncoated and FB-CVD aluminized and aluminized–siliconized 9Cr–1Mo steel under fluidized-bed conditions. *Wear*. 2009;267:2223-34.
- [16] Matykina E, Arrabal R, Skeldon P, Thompson GE. Investigation of the growth processes of coatings formed by AC plasma electrolytic oxidation of aluminium. *Electrochimica Acta*. 2009;54:6767-78.
- [17] Pérez F, Hierro M, Carpintero M, Gómez C, Pedraza F. Silicon/silicon oxide coating on AISI 304 stainless steel by CVD in FBR: analysis of silicides and adherence of coating. *Surf. Coat. Technol.* 2002;160:87-92.
- [18] Thermocalc Software. Foundation of computational thermodynamics. Stockholm, Sweden; 2003.
- [19] Marulanda Arévalo JL. Estudio de la resistencia a la oxidación en vapor de aceros inoxidable austeníticos recubiertos con aluminio y silicio mediante deposición química de vapor en lecho fluidizado (tesis doctoral). Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid; 2012.
- [20] Ishitsuka T, Inoue Y, Ogawa H. Effect of Silicon on the Steam Oxidation Resistance of a 9%Cr Heat Resistant Steel. *Oxid. Met.* 2004;61:125-42.
- [21] Kobayashi S, Yakou T. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment. *Mater. Sci. Eng.* 2002;A338:44-53.
- [22] Smialek JL, Auping JV. COSP for Windows—Strategies for Rapid Analyses of Cyclic-Oxidation Behavior. *Oxid. Met.* 2002;57:559-81.
- [23] Majumdar S, Sharma IG, Raveendra S, Samajdar I, Bhargava P. In situ chemical vapour co-deposition of Al and Si to form diffusion coatings on TZM. *Mater. Sci. Eng.* 2008;A492:211-7.