

NOVEDOSO RECUBRIMIENTO DE ALUMINIZADO POR DIFUSIÓN APLICADO A UN ACERO T91

L.S. Quintero, J.A. Sanabria y D.A. Laverde*

Grupo de Investigaciones en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, COLOMBIA

*E-mail: dlaverde@uis.edu.co

RESUMEN

Este trabajo muestra la aluminización de un acero T91, mediante una novedosa modificación a la tradicional técnica de cementación empacada, para producir un recubrimiento por difusión de aluminio a un menor costo, con una técnica que permite la reutilización del empaque en polvo y asegurar el cubrimiento de piezas metálicas con formas complejas. Como fuente de aluminio se emplea papel aluminio comercial, mediante el cual se envuelve la pieza a recubrir, mientras que el empaque en polvo contiene Al_2O_3 (relleno inerte) y una sal activadora. Durante el proceso de deposición se descompone la sal activadora para reaccionar con el papel aluminio y transferir haluros de aluminio al sustrato metálico, que depositarán Al en la superficie, mientras que el Al_2O_3 puede reciclarse para subsiguientes procesos. El recubrimiento se deposita efectivamente a temperaturas superiores a $600^\circ C$ y periodos de mínimo de 3h a la temperatura de operación. Mediante DRX se identificaron los principales compuestos presentes en el recubrimiento como $AlFe$ y $Al_{0,99}Fe_{0,99}Ni_{0,02}$, también se midió la cinética de crecimiento del recubrimiento.

Tópico: Tópico 6: Innovación

Palabras clave: aluminización, acero ferrítico, recubrimiento por difusión, T91.

1. INTRODUCCIÓN

La aluminización de aceros es ampliamente utilizada en la industria para brindar a las aleaciones base hierro con bajo contenido de Cromo una protección contra la corrosión a alta temperatura. Entre los métodos más empleados de aluminización se encuentra la inmersión en caliente de las piezas a recubrir en un baño de aluminio que puede comprender procesos como: recocido de la pieza en atmósfera de hidrógeno puro a una temperatura de $675^\circ C$ a $785^\circ C$, el calentamiento posterior de la pieza a una temperatura de al menos la temperatura de un baño de aluminización en un horno con atmósfera no oxidante y la transferencia de la pieza al baño de aluminio y silicio a una temperatura cercana a la temperatura del baño para conseguir la aluminización por inmersión en caliente que produzca un revestimiento de aluminio con una humectabilidad mejorada y puntos no revestidos mínimos[1]. De esta forma se logra la aluminización de láminas de acero que son comercializadas posteriormente con industrias encargadas de fabricar múltiples piezas para aplicaciones de alta temperatura que van desde electrodomésticos hasta la industria automotriz en partes para hornos, silenciadores, tubos de escape, etc. Las piezas fabricadas con estas láminas aluminizadas presentan zonas sensibles a la corrosión a alta temperatura en las costuras o pegues de las láminas, así como puntos no revestidos.

Otra técnica empleada para la aluminización de aceros que son sometidos a condiciones de corrosión a alta temperatura es la cementación empacada, que se emplea en componentes para turbinas, plantas de generación de energía, aplicaciones químicas y petroquímicas e industria aeroespacial [2,3]. Según el proceso propuesto por Bianco y otros[4,5], el proceso de aluminización por cementación empacada se puede realizar a $900^\circ C$ usando NaCl y una aleación en polvo con 42% Al-58% Fe en atmósferas de argón y gas de reformado ($5\% H_2 + Ar$), haciendo girar continuamente el sistema durante el calentamiento en el horno para eliminar la zona de agotamiento químico del polvo de aleación dentro del empaque y envolviendo el sustrato

con una lámina cerámica para producir una superficie libre de partículas e introducir una barrera de difusión para el transporte de las especies gaseosas. Con este método se han podido obtener recubrimientos por difusión de Aluminio, luego de 6 horas de reacción, de aproximadamente 100 micras de espesor. Otros investigadores proponen el uso de la técnica de Deposición Química en Fase Vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR) para aluminizar aceros ferríticos – martensíticos empleando polvo de aluminio de 99,5% de pureza como fuente donora de aluminio y microesferas de vidrio SiO_2 como lecho inerte; la mezcla fue fluidizada con Argón como gas inerte (Ar de 99.999 de pureza), como gas reactivo se usó el cloruro de hidrogeno (HCl de 99.99 pureza), y como gas reductor el Hidrógeno (H_2 de 99.999%). Con este proceso se pudieron obtener recubrimientos de Fe_2Al_5 de $4\mu\text{m}$ de espesor a $550\text{ }^\circ\text{C}$ y en un tiempo de 2 horas[6].

Como una respuesta a la búsqueda de técnicas de protección de aceros ferríticos que sean más sostenibles tanto desde el punto de vista ambiental como económico, el Grupo de Investigaciones en Corrosión de la Universidad Industrial de Santander ha dedicado varios años a desarrollar recubrimientos para la protección contra la corrosión a alta temperatura, mediante la técnica de cementación empacada, y como resultado se ha dado paso a una evolución de esta técnica en el caso específico de la Aluminización de aceros, que disminuye la inversión en materia prima a menos del 10 % del costo por la técnica de cementación empacada tradicional, sin producir residuos y en un tiempo de proceso moderado.

Técnica de Cementación empacada Tradicional

Los recubrimientos protectores elaborados por cementación empacada se aplican frecuentemente sobre materiales para protegerlos de la oxidación a alta temperatura y el ataque por corrosión en caliente. Tal protección se suministra a la superficie del sustrato mediante la formación de recubrimientos difundidos de aluminio, cromo o silicio, los cuales actúan como barreras a la difusión y disminuyen significativamente la velocidad de oxidación.

La cementación empacada es una técnica de difusión química de vapor, bien conocida en la aplicación de recubrimientos por difusión sobre las superficies metálicas. Este proceso involucra la ubicación de una mezcla en polvo en contacto íntimo con la superficie que se va a recubrir dentro de un reactor cerámico, seguido del calentamiento del montaje completo hasta una temperatura elevada durante un periodo específico de tiempo. En este proceso, tradicionalmente el empaque está comprendido por tres componentes en polvo mezclados: (i) un polvo de aleación base de los elementos a depositar (Al, Cr o Si), (ii) un activador de sal de haluro (p.ej. NaCl, NaF, NH_4Cl), y (iii) un polvo de relleno inerte (p.ej. Al_2O_3 o SiO_2). Las partes a recubrir se sumergen en esta mezcla de polvo y se calientan en un reactor venteado. Una atmósfera controlada, usualmente Ar o H_2/Ar , rodea el empaque cuando éste se calienta a una temperatura elevada [7]. Es importante observar la influencia de la temperatura en la morfología de la capa formada para evitar la formación de grietas y/o poros que contrarresten la capacidad protectora del recubrimiento, tal como sucede con el aluminizado sobre aleaciones TiAl, según fue reportado por Kim y colaboradores [8].

Durante el calentamiento, el material del recubrimiento difunde desde el empaque sobre la superficie del metal mediante una combinación de reacciones químicas y transporte de masa en fase gaseosa [9]. Las reacciones químicas específicas entre la fase gaseosa en el empaque y la superficie del sustrato suministran los elementos del recubrimiento, los cuales sólo difunden en el sustrato a temperaturas altas en el recubrimiento [10]. En general, el proceso de cementación empacada puede dividirse en cuatro etapas mecanísticas interrelacionadas: (i) un equilibrio termodinámico entre el activador y la aleación base, el cual determina las presiones de vapor de las especies gaseosas activas en el empaque, (ii) la difusión gaseosa de los haluros metálicos desde el empaque hacia la superficie del sustrato, originada por los gradientes de potencial químico en la fase gaseosa, (iii) reacciones superficiales en el sustrato para depositar los elementos del recubrimiento y formar productos de especies vapor, y (iv) difusión en estado sólido de los elementos del recubrimiento en el sustrato.

Hay varias ventajas de la cementación empacada en comparación con otros procesos para producir recubrimientos resistentes a la corrosión a alta temperatura [11]: (i) mejora a un costo efectivo la resistencia

a la corrosión a alta temperatura sin equipos costosos (ii) evita el recocido y los tratamientos post-proceso (iii) aplicabilidad a una amplia variedad de composiciones de la aleación (basadas en hierro, níquel y cobalto) (iv) habilidad para recubrir grandes piezas de trabajo de formas diferentes e intrincadas.

En este nuevo proceso de aluminización se emplea papel aluminio comercial como fuente de aluminio, con el cual se envuelve la pieza a recubrir permitiendo igualmente el recubrimiento de piezas con formas intrincadas y proporcionando una fuente concentrada de aluminio durante todo el proceso de recubrimiento, que se ubica en la zona más próxima a la superficie del sustrato, haciendo más eficiente el proceso de deposición de aluminio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los recubrimientos se aplicaron sobre acero T91 (Fe-9Cr-1Mo), se cortaron probetas de 2cm x 1cm x 0,5cm y se pulieron hasta lija #600, posteriormente fueron limpiadas en baño ultrasónico con etanol y finalmente con acetona para retirar cualquier traza de grasa. El papel aluminio comercial se sometió a una oxidación previa a 500°C con el fin de promover el crecimiento de una fina capa de óxido sobre su superficie y evitar así que el aluminio del papel funda sobre el sustrato metálico a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del aluminio (660°C) y produzca una superficie irregular y no homogénea, también se observó la formación de una fina porosidad en el papel luego de este tratamiento, la Figura 1 representa un esquema del papel aluminio usado y una fotografía del mismo.

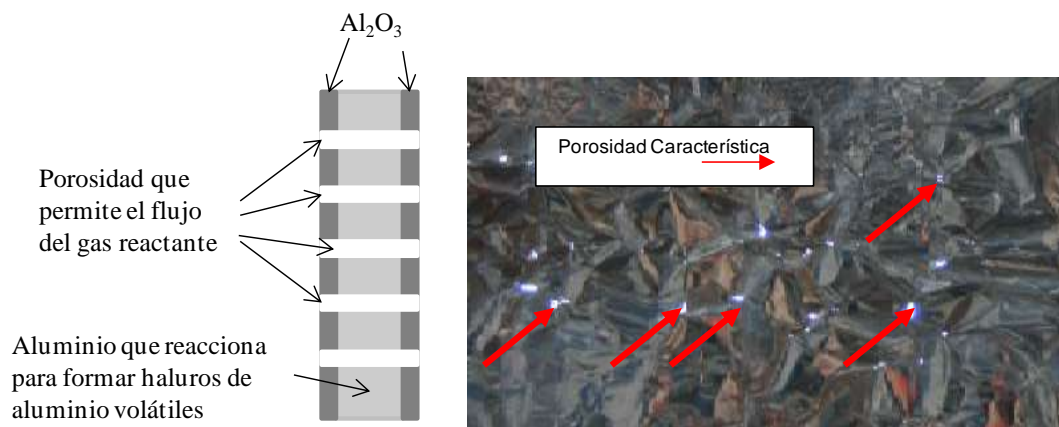


Figura 1. Esquema transversal del papel aluminio y fotografía de su porosidad característica (además de los poros grandes que se observan, se detectó la formación homogénea de una porosidad muy fina a lo largo de toda la superficie)

Se prepararon mezclas de empaque en polvo con una composición de 94 % en peso de Al_2O_3 y 6% de la sal activadora, que fueron llevadas a un molino de bolas durante 12 horas para homogenización de la mezcla, las probetas se envolvieron en el papel aluminio tratado y luego se embebieron en el empaque en polvo dentro de crisoles de alúmina. Los crisoles fueron posteriormente introducidos en un horno tubular y expuestos a un flujo continuo de N_2 mientras se calentaba el horno a las diferentes temperaturas para la deposición del recubrimiento durante diferentes periodos de tiempo. La Figura 2 muestra el espesor de los recubrimientos obtenido a diferentes condiciones del proceso.

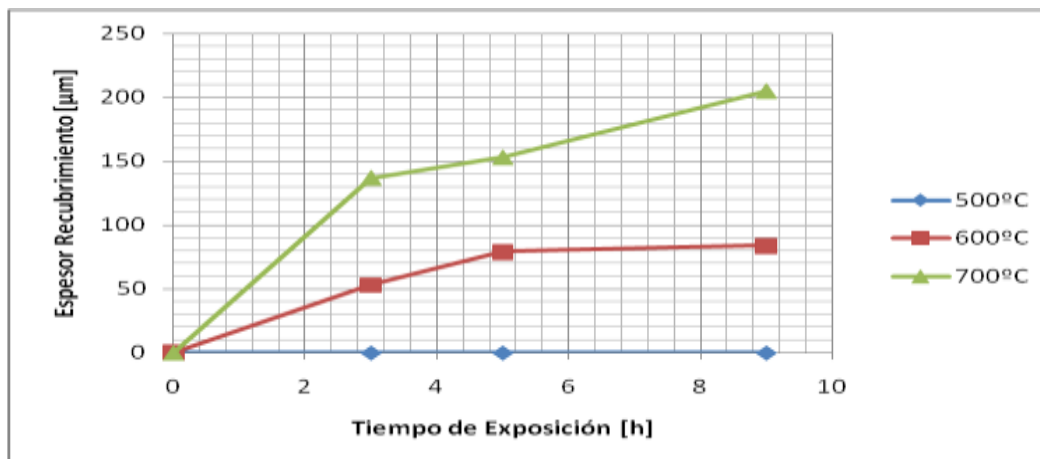


Figura 2. Variación del espesor del recubrimiento a diferentes condiciones de operación.

Los diferentes recubrimientos obtenidos presentaban una superficie lisa color gris claro, fueron observados en Microscopio Óptico y se evidenció una morfología libre de porosidades, con un espesor homogéneo y sin evidencias de despegue del recubrimiento. La Figura 3 muestra algunas micrografías de los recubrimientos producidos. Se realizó análisis de Difracción de Rayos X y se evidenció la presencia de FeAl y $Al_{0,99}Fe_{0,99}Ni_{0,02}$ en la superficie del acero T91 aluminizado.

Para realizar los ensayos de oxidación se produjo un recubrimiento a 700°C y 3 horas de calentamiento a esa temperatura y se oxidó a 850°C durante 7 días. La probeta fue observada en un microscopio electrónico JEOL 7000 y se evidenció una película de óxido no uniforme, de aproximadamente unos 4 micrómetros de espesor, ligeramente despegada del sustrato en algunas partes, sin embargo no se observó ningún óxido desprendido en el fondo del crisol que sostenía la probeta, ni ningún crecimiento acelerado de óxido en la superficie, por lo que se evidencia que este recubrimiento incrementa significativamente la resistencia a la corrosión del acero T91 a temperaturas muy superiores de su temperatura máxima de operación (650°C). La Figura 4 muestra los resultados del mapping hecho a la probeta de acero T91 aluminizada y oxidada bajo las condiciones descritas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se comprueba que el método propuesto permite la aluminización del acero ferrítico martensítico T91 a temperaturas inclusive superiores a la temperatura de fusión del aluminio y tiempos de proceso relativamente cortos. El uso del papel aluminio en vez de aluminio en polvo disminuye ostensiblemente los costos de materia prima en el proceso de aluminización, además que se incurre en menores consumos de energía porque se estaría aplicando el recubrimiento en un tiempo de proceso inferior al tradicional para conseguir espesores de recubrimiento de más de 100 micras. Una ventaja adicional del proceso de acondicionamiento del papel aluminio es que éste conduce a la formación de una fina porosidad que va aumentando con el tiempo de oxidación y que proporciona los caminos de difusión para las especies volátiles generadas por la descomposición del activador, que posteriormente reaccionarían con el aluminio existente en el interior del papel para producir haluros de aluminio volátiles que depositan el aluminio en el recubrimiento.

La superficie lisa de las probetas recubiertas es evidencia de que el recubrimiento fue formado por especies gaseosas y no por aluminio que se fundiera y depositara durante el proceso de recubrimiento, ya que en este último caso se observarían grumos metálicos completamente adheridos a la superficie del sustrato de acero T91, como se ha observado en otros casos donde se empleó aluminio en polvo [12].

No fue posible aluminizar el acero T91 mediante esta técnica cuando se trabajó a temperaturas inferiores a los 600°C, independientemente del tiempo de operación; mientras que los espesores de recubrimiento aumentaron con la temperatura y tiempo del proceso a temperaturas superiores a los 600°C.

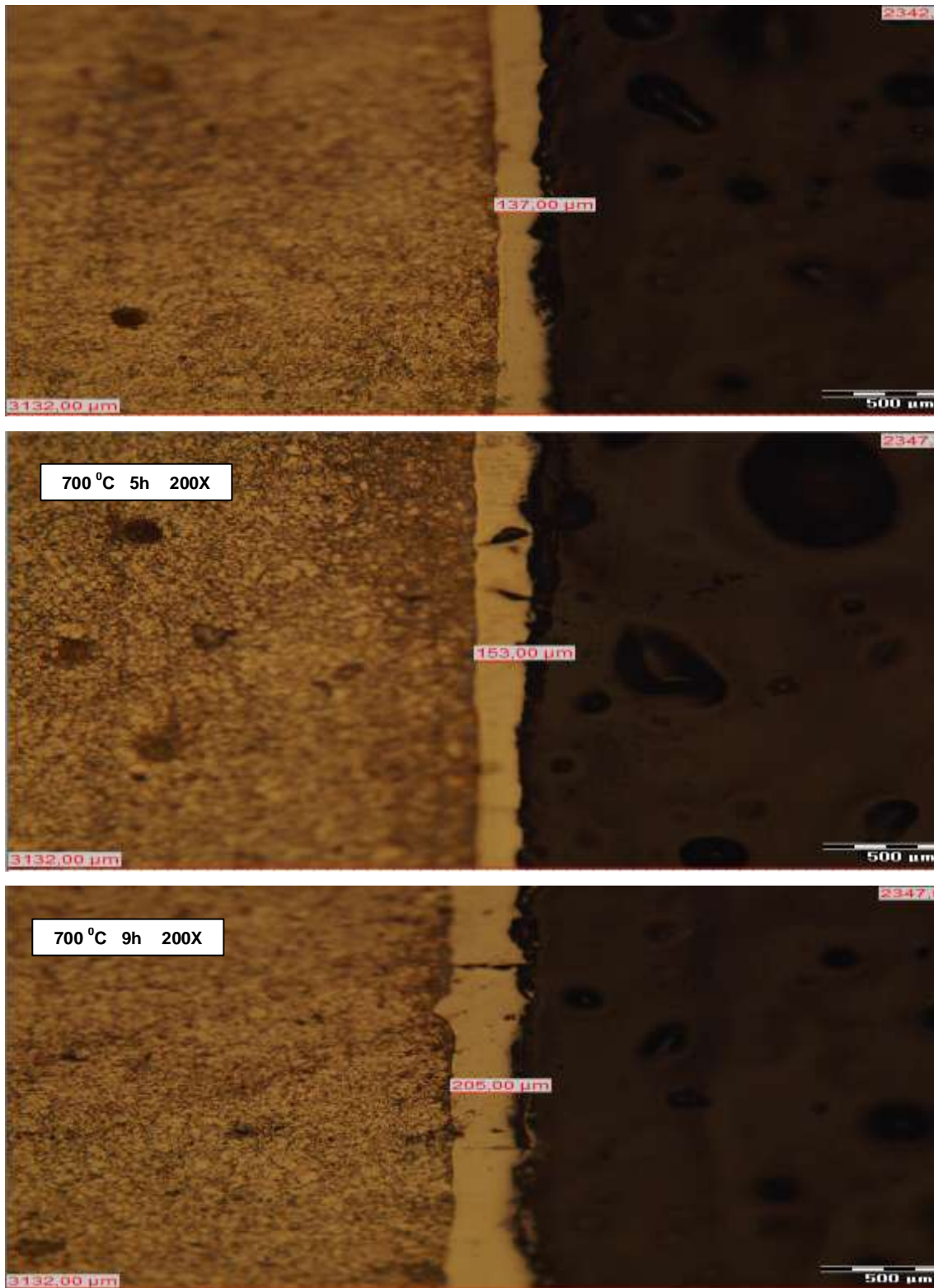


Figura 3. Micrografía del acero T91 aluminizado a diferentes condiciones de operación.

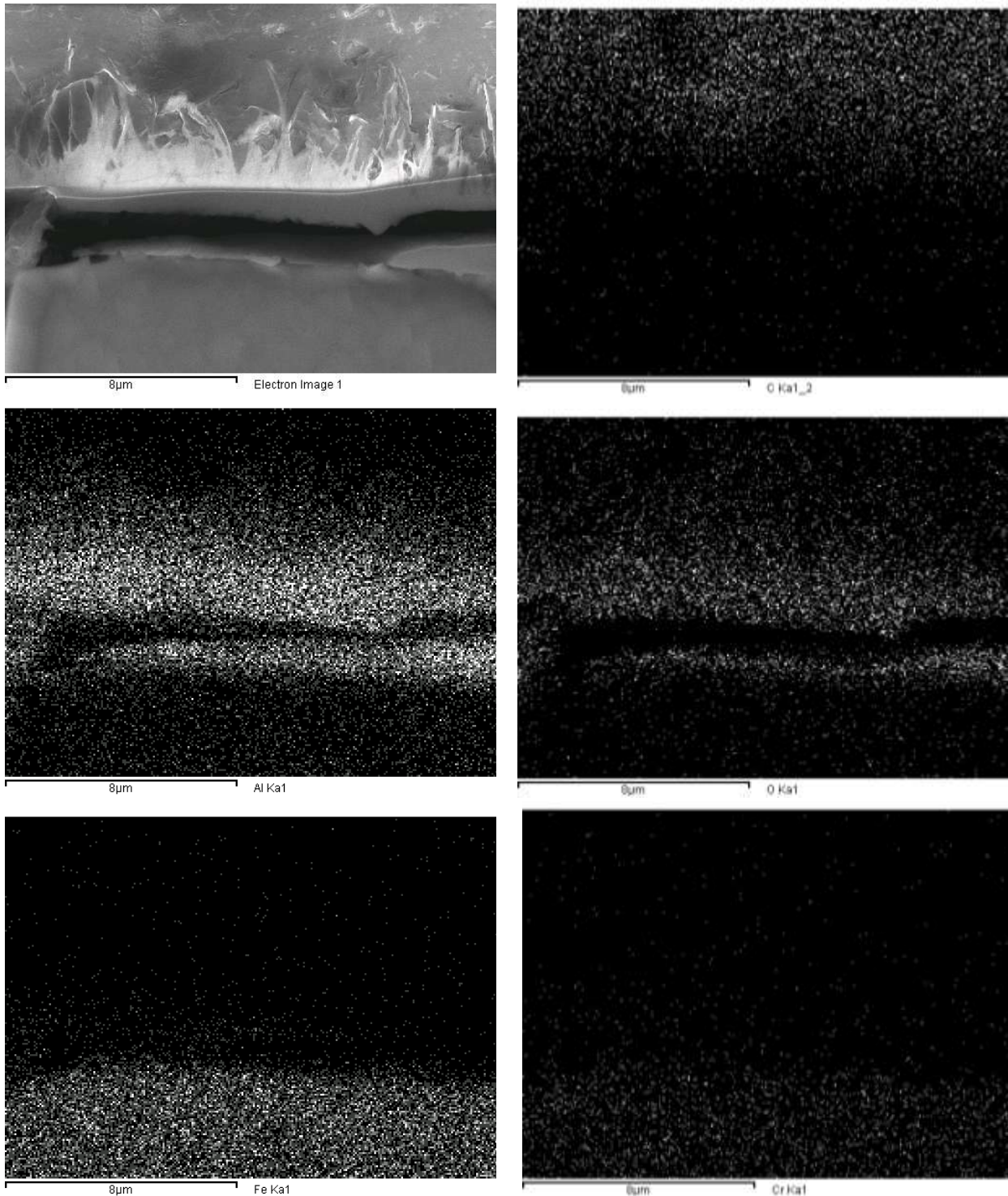


Figura 4. Mapping de la película de óxido crecida sobre un acero T91 aluminizado y expuesto a 850°C durante 7 días en atmósfera de aire.

4. CONCLUSIONES

- Se puede aluminizar un acero T91 mediante la técnica mostrada a temperaturas superiores a 600°C y periodos de mínimo de 3h a la temperatura de operación.
- Mediante DRX se identificaron los principales compuestos presentes en el recubrimiento como AlFe y $Al_{0,99}Fe_{0,99}Ni_{0,02}$.
- Se comprobó que la aluminización del acero T91 empleando papel aluminio como fuente donora es un proceso eficiente que se logra a baja temperatura y tiempos relativamente cortos de deposición.

- El proceso de aluminización diseñado aumenta la temperatura de operación del acero T91 hasta al menos 850°C, exhibiendo una excelente resistencia a la oxidación.
- Se demostró que el tratamiento de oxidación aplicado previamente al papel aluminio es suficiente para evitar que el aluminio funda sobre la superficie del acero, durante el proceso de recubrimiento, y para aplicar el recubrimiento a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del aluminio, lo que permite obtener recubrimientos en tiempo más cortos comparados con los tradicionales.

REFERENCIAS

1. Jasper, Joseph C. "Aleaciones de acero aluminizado que contienen cromo y método para su producción". Patente No. 9501704 (1998), México.
2. Sulzer Metco. www.sulzermetco.com. [En línea] 03 de 2006. [Citado el: 20 de 08 de 2010.] http://www.sulzermetco.com/portaldata/13/Resources//2_products_services/flyers/Alle_Brosch_renf_r_content_xxl_Pack_Diffusion_2006.03.pdf.
3. C.G. Zhou, H.B. Xu, S.K. Gong, y K.Y. Kim. "A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method"; *Materials Science and Engineering*, Vol. 341 (2003), p. 169-173.
4. R. Bianco, M. Harper and R.A. Rapp, "Codepositing Elements by Halide-Activated Pack Cementation"; *The Journal of Minerals, Metals & Materials Society*, Vol. 43(1991), p. 20-25.
5. Kung, R.A. Rapp y S.C., "Fundamental kinetic study of aluminization of iron by pack cementation at 900 °C"; *Surface and Coatings Technology*, Vol. 32 (1987), ps. 41-56.
6. F.J. Bolívar, L. Sánchez, M.P. Hierro, J.A. Trilleros y F.J. Pérez; "Aluminización de aceros ferríticos - martensíticos (HCM-12A) mediante CVD-FBR", *Scientia et Technica*, Vol. 36 (2007), p. 619-624.
7. Pack cementation aluminide coatings on superalloys: codeposition of Cr and reactive elements. R. Bianco, R.A. Rapp. 4, 1993, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 140, págs. 1181-1190.
8. S. Kim, D. Paik, I. Kim, H. Kim, and K. Park; "Effect of aluminizing on high temperature oxidation resistance of TiAl compounds", *Materials Science and Technology*, Vol. 14(1998), p. 822-825.
9. G. Bayer, K. Wynns. "Chromium-silicon diffusion coating"; Patente No. 5972429 (1999), United States.
10. S.C. Kung, R.A. Rapp, "Kinetic study of aluminization of iron by using the pack cementation technique"; *Journal of Electrochemical Society: Solid-state Science and Technology*, Vol. 135 (1988), p. 731-741.
11. Bayer, G.T., "Vapor aluminum diffused steels for high-temperature corrosion resistance"; *Coatings & Linings / Materials Performance*, 1995, p. 34-38.
12. M.R. Bateni, L. Quintero, A. Petric, "The Formation of Alumina Coating on Ferritic Steels". *Anales del Materials Science and Technology*, 2007 Detroit - USA : ASM International, 2007.