

Capítulo 11

Velocidad de corrosión de recubrimientos obtenidos por rociado térmico para su aplicación en turbinas de vapor geotérmico

Jorge Morales Hernández, Araceli Mandujano Ruíz, Julieta Torres González
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.,
Querétaro, México.

jmorales@cideteq.mx, jtorres@cideteq.mx

Doi: <http://dx.doi.org/10.3926/oms.67>

Referenciar este capítulo

Morales Hernández J, Mandujano Ruíz A, Torres González J. *Velocidad de corrosión de recubrimientos obtenidos por rociado térmico para su aplicación en turbinas de vapor geotérmico*. En Valdez Salas B, & Schorr Wiener M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 225-297.

1. Introducción

Comisión Federal de Electricidad (CFE) es una empresa del Estado Mexicano encargada de la generación, transmisión, distribución y comercialización de energía eléctrica en el país. La capacidad de generación cuenta con 177 centrales generadoras de energía, lo que equivale a 49,931.34 MW (Megawatts), incluyendo a aquellos productores independientes que por ley están autorizados para generarla. Los clientes a los que se suministra energía eléctrica están divididos por su actividad, de tal manera que el 0.62% se destina al sector servicios, el 10.17% al comercial, el 0.78% a la actividad industrial, el 0.44% al Agrícola y el uso más importante es el doméstico, con 87.99% de los usuarios. Además, la demanda aumenta en 1.1 millones de solicitantes cada año. La capacidad instalada se integra con todas las formas de generación existentes en el país; las termoeléctricas representan el 44.87% (22,404.69 MW) de la generación, en tanto las hidroeléctricas el 22.17%, (11,054.90 MW) seguidas de las carboeléctricas que generan el 5.22% (2,600.00 MW) del total de la electricidad en el país, mientras que las nucleoeeléctricas contribuyen con el 2.74% (1,364.88 MW). Con menor capacidad están las plantas geotérmicas con 1.92% de la generación total; finalmente podemos mencionar a la generación de energía Eólica con sólo 0.17%. Un caso especial son los productores independientes que producen un alto porcentaje en relación con las otras formas de generación, ya que aportan el 22.91% de la capacidad instalada, según la misma CFE. En el Figura 1 se muestra la distribución de generación de electricidad en México.¹

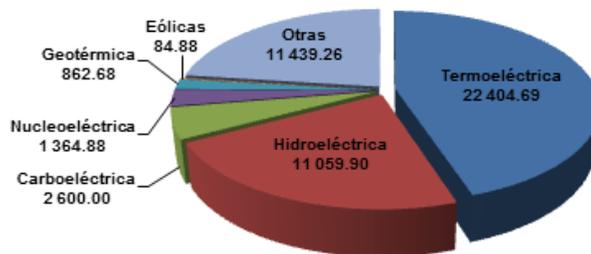


Figura 1. Esquema de generación de energía eléctrica en México

Las centrales Geotérmicas tienen menor presencia en el sistema eléctrico nacional, aunque destacan las centrales de Cerro Prieto en Baja California, Los Azufres en Michoacán y Los Humeros en Puebla con una producción de 763 MW promedio (Figura 2).

Las turbinas de vapor son equipos usados ampliamente por CFE, tanto en plantas generadoras termoeléctricas, carboeléctricas, nucleoeeléctricas y geotérmicas. Estas turbinas tienden a presentar problemas de corrosión y erosión en sus componentes, por lo que requieren de un mantenimiento correctivo periódico, que se refleja en altos costos de reparación y pérdida de la producción, siendo éstos últimos de hasta 10 veces mayores a los costos de reparación. El desarrollo de nuevos recubrimientos protectores de alta tecnología contra este tipo de problemas y otros similares, pueden impactar notablemente en la eficiencia de la generación de energía, incrementando la vida útil de las turbinas y rendimiento, con grandes beneficios en los ámbitos económicos y ecológicos.

Cerro Prieto



Figura 2. Ubicación de las centrales geotérmicas de Cerro Prieto, Los Azufres y los Humeros en México

2. Antecedentes

A lo largo de miles de años, el calor interno de la tierra y sus manifestaciones en la superficie se han considerado como un fenómeno caprichoso de la naturaleza. Hasta donde se sabe, este tipo de energía interna es inagotable y recibe el nombre **energía geotérmica**.² El magma constituido por rocas fundidas y que se encuentra ubicado en el centro de la tierra, transmite su calor a los diferentes reservorios subterráneos generados a través de los años por el agua de lluvia filtrada desde la superficie de la tierra. El magma calienta el agua hasta que la convierte en un fluido sobrecalentado al que también se le conoce como **fluido geotérmico**. Para llegar a estos fluidos se perforan pozos de entre 1500 y 3000 metros por debajo de la superficie de la tierra; estos pozos también llamados pozos de producción, llevan los fluidos de alta temperatura a la superficie de la tierra donde pueden ser usados para generar electricidad mediante las centrales geotérmicas. En la figura 3 se muestra el proceso de formación de un reservorio geotérmico, el proceso comienza cuando el agua proveniente de las precipitaciones pluviales se filtra hacia el interior de la tierra (Punto 1), penetrando a través de las diferentes capas tectónicas, en este punto una fase se condensa (Punto 3) y otra logra llegar hasta los mantos acuíferos subterráneos (Puntos 2 y 4) donde el calor emitido por el núcleo terrestre (Puntos 6 y 7), los mantiene a cierta temperatura y mediante la perforación de pozos los fluidos geotérmicos son extraídos para ser utilizados en la generación de energía (Punto 5).

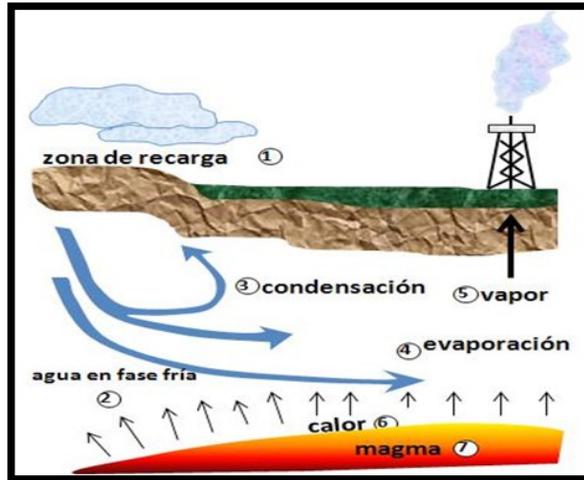


Figura 3. Proceso de formación de un yacimiento geotérmico

2.1. Tipos de yacimientos geotérmicos

Aunque la clasificación de los yacimientos geotérmicos debe hacerse de acuerdo con su nivel energético, de manera práctica éstos se clasifican en función de su temperatura. De esta manera los yacimientos geotérmicos están clasificados como yacimientos de **baja, mediana y alta** temperatura.^{3,4}

- **Yacimiento de Baja Temperatura:** Es aquel en los que a profundidades inferiores a los 2500 metros existen formaciones permeables, conteniendo fluidos cuyas temperaturas son del orden de 40-90°C. Por ello, son adecuados para el aprovechamiento directo del calor como sistemas de calefacción de viviendas, procesos industriales, agricultura, piscicultura entre otros.
- **Yacimiento de temperatura media:** Son aquellos en los que la temperatura, generalmente entre los 90 y 150°C permite la producción de electricidad mediante el empleo de fluidos intermedios de bajo punto de ebullición (ciclos binarios). Los ciclos binarios conocidos ya desde hace décadas, han experimentado un desarrollo importante logrando incrementar sus rendimientos de forma notable, factor que limitaba la valoración de los yacimientos de temperatura media hace tan sólo un cuarto de siglo.
- **Yacimiento geotérmico de alta temperatura:** Es aquel en donde existe un volumen de roca permeable con el fluido a una temperatura superior a los 150°C y que se encuentra almacenada. Este tipo de yacimientos está situado en zonas geológicamente activas por lo que es adecuado para la producción de energía eléctrica. La Figura 4 muestra la profundidad a la que pueden encontrarse los yacimientos en función de su temperatura.

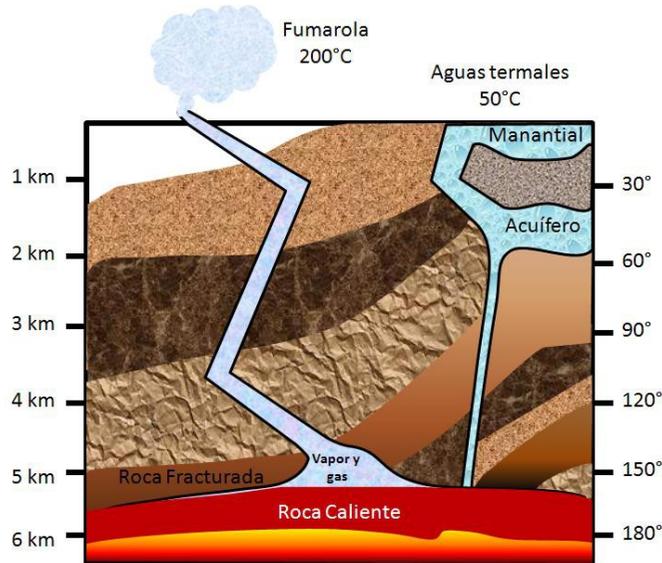


Figura 4. Distribución de los diferentes tipos de yacimientos a través de la corteza de la tierra

2.2. Funcionamiento de una central geotérmica

En una central geotérmica, el fluido sobrecalentado es conducido a través de los pozos de extracción hacia la superficie. Bajo su propia presión el líquido sobrecalentado del recurso geotérmico fluye naturalmente hacia la superficie de la tierra; durante su ascenso la presión disminuye por lo que una porción del fluido se convierte en vapor sobrecalentado. En la superficie, el fluido llega a los separadores tipo “flash” donde se incrementa la presión del vapor. Todo el vapor es conducido a través de la tuberías hacia la turbina donde el flujo de vapor hace girar los álabes de la turbina los cuales están conectados al rotor convirtiendo de esta manera la energía del vapor en energía mecánica, ésta promueve el movimiento de un generador eléctrico donde la energía mecánica de la turbina es convertida en electricidad y de esta manera es enviada a los transformadores los cuales elevan la tensión y de esta manera, es enviada a través de las líneas para ser distribuidos a los centros de consumo. El vapor utilizado en la turbina es recolectado en un condensador donde es posible recuperar el fluido con cierta cantidad de minerales, los cuales se alimentan nuevamente al recurso geotérmico. El fluido que no es convertido en vapor es dirigido hacia los contenedores de almacenamiento donde posteriormente serán re-inyectados a través del pozo al reservorio contribuyendo con ello a la continua regeneración del ciclo geotermal. Este proceso se resume en la Figura 5.

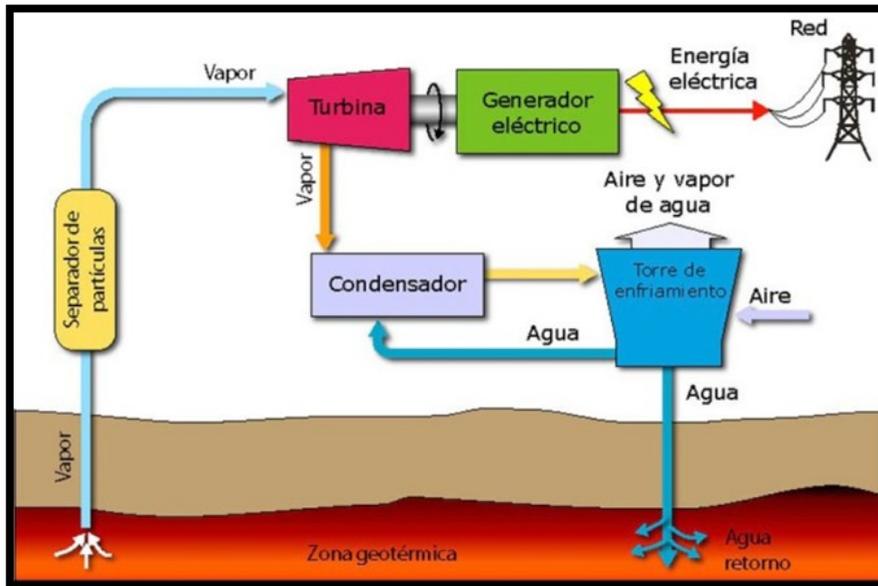


Figura 5. Arreglo de una Central Geotérmica en donde se ilustra el proceso de producción de electricidad

2.3. Turbinas de vapor

La turbina de vapor es una máquina que convierte la energía de vapor en trabajo mecánico éste a su vez se emplea para mover un generador transformando el trabajo en energía eléctrica; sus rangos de trabajo están entre 170°C-565°C y a presiones de entre 8 y 167 atm. Suelen estar acomodadas en secciones para trabajar en alta, intermedia y baja presión alineadas en un solo rotor (arreglo en tándem), para aprovechar al máximo la energía del vapor como se observa en la Figura 6. Los principales componentes de las turbinas de vapor se muestran en la Figura 7 y se describen a continuación:

- **La carcasa:** Es una cubierta envolvente que actúa como barrera de presión y minimiza la pérdida de vapor al mismo tiempo que conduce el flujo de la energía de una manera más eficiente; la carcasa contiene álabes estacionarios y a la tobera la cual está encargada de la alimentación del vapor a la turbina (Figura 7 A) La carcasa se divide en dos partes: la parte inferior, unida a la bancada donde se asienta a la turbina y la parte superior, desmontable para el acceso al rotor. Las carcasas se fabrican de hierro, acero o de aleaciones de este, dependiendo de la temperatura de trabajo.
- **El cuerpo del Rotor:** consiste de un eje maquinado hecho comúnmente de acero forjado con pequeñas cantidades de Cromo y Níquel para darle más tenacidad al rotor y resistir altas temperaturas, además están sujetos a él una serie de hileras de álabes móviles diseñados para alta, intermedia y baja presión (Figura 7 B).
- **Los Alabes (Móviles y Fijos):** son de aceros inoxidable (ejemplo 316 y 304). El agrupamiento de varias ruedas con álabes conforman un conjunto de etapas de la turbina donde la última etapa es donde particularmente en la última etapa se ha reportado la presencia de partículas que erosionarían a los alabes y que favorecen los mecanismos combinados de corrosión-erosión como modo de falla. (Figura 7 C y D). Los

alabes fijos o estacionarios sirven para dirigir el flujo de vapor en la dirección adecuada contra los alabes rotatorios (Figura 7 E).

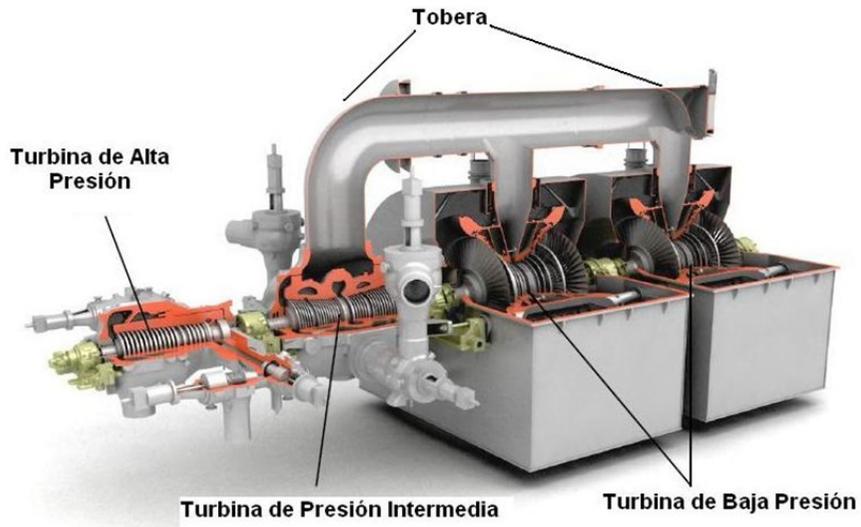


Figura 6. Arreglo de las turbinas de vapor de acuerdo con su eficiencia

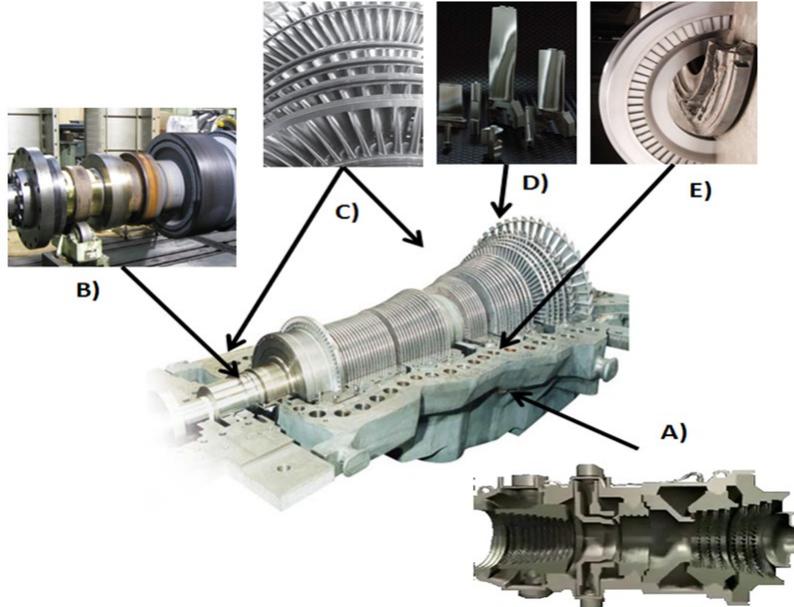


Figura 7. Componentes de una turbina de vapor donde se puede apreciar: A) La Carcasa, B) El Rotor, C) y D) Álabes Móviles y E) Álabes Estacionarios

2.4. Fluido geotérmico y su influencia en el deterioro de las turbinas

El fluido geotérmico puede variar su composición y concentración de pozo a pozo a lo largo del territorio nacional. Estudios realizados por CFE en los pozos de diferentes centrales geotérmicas del país incluidas la unidad Los Azufres, Los humeros y Cerro Prieto; muestran una gran variación en concentración entre los diferentes pozos como se puede observar en la Tabla 1.⁵ Debido a la naturaleza del fluido geotérmico, el vapor utilizado para la generación de electricidad tiene ciertas características altamente corrosivas que juegan un papel importante en el funcionamiento de las turbinas de vapor, ocasionando problemas de desgaste en muchos de sus componentes. Las especies que comúnmente están presentes en estos fluidos geotérmicos, consisten principalmente de silicatos, carbonatos, sulfatos entre otros, los cuales se presentan en la Tabla 2.⁶

Los gases incondensables como NH_4^+ , CO_2 , O_2 , N_2 , H_2S , SO_4^{2-} , entre otros presentes en el vapor geotérmico pueden estar entre 1 y 30% Volumen. El efecto de estos gases es básicamente:

- Incremento de la velocidad de corrosión.
- Promoción de un mecanismo en específico como picadura, crevice (hendidura), SCC (fatiga y fractura asistida por corrosión).

Pozo	Presión	Temp	ppm								pH
	(Bar)	(°C)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Cl	SiO ₂	CO ₃	HCO ₃	S ⁻	
H-1	9.7	179	282.7	48.7	0.40	93.7	990	144	236.7	0.64	8.35
H-7	34.1	241	186.7	30.1	0.44	97.9	1235	n.d.	323.3	7.70	6.63
H-8	14.4	197	287.0	52.5	0.28	113.6	1192	150	213.5	1.06	8.05
A-5	9.6	177	1123.0	332.0	5.08	2091.0	837	n.a.	n.a.	n.a.	6.9
A-15	3.3	138	1433.0	400.0	6.0	2569.0	948	n.a.	n.a.	n.a.	7.1
A-17	12.0	186	4.0	0.1	0.14	1.4	0.2	n.a.	n.a.	n.a.	7.6
M-73	33.1	240	7692.0	2104.0	319.0	14785.0	1197	6.0	24.0	2.1	7.62
M-122	28.3	231	9000.0	2364.0	386.0	17227.0	1194	n.d.	9.76	0.85	6.11
M-191	78.3	294	8748.0	2543.0	308.0	16741.0	940	n.d.	22.0	5.1	6.45
M-53	19	209	8680.0	2337.7	380.0	16006.2	1068.0	n.a.	n.a.	n.a.	7.08

n.a.: no analizado; n.d.: no detectada; H: los humeros; A: los Azufres; M: Cerro Prieto

Tabla 1. Composición química de varios pozos geotérmicos en México

Iones y elementos presentes en la fase vapor	CaCO ₃ , Fe, SiO ₂ , Na ⁺ , Cl ⁻ , CO ₂ , NH ₄ ⁺ , H ⁺ , O ₂ , N ₂ , HCO ₃ ²⁻ , Metano, Etano, Propano, Isobutano, N-Butano, H ₂ S, H ₃ BO ₃ , As, Ar, He, SO ₄ ²⁻ , Hg
Elementos presentes en la fase líquida	Na, K, Ca, Mg, Li, Sr, Zn, HCO ₃ , SiO ₃ , NH ₃ , Cl, SO ₄

Tabla 2. Especies químicas en un fluido geotérmico

El H₂S presente en el fluido geotérmico, es uno de los principales contaminantes que acelera los problemas por corrosión y fragilización en los componentes de las turbinas.

El contenido de partículas sólidas en la fase vapor como SiO₂, CaCO₃, y Fe pueden producir:

- Erosión de todas las superficies expuestas al vapor.
- Incrustaciones en los componentes de la turbina lo que causa serios problemas de taponamientos y corrosión localizada.
- Un incremento en la velocidad de corrosión-erosión.

Comúnmente las incrustaciones debidas a SiO₂, CaCO₃ no son corrosivas, sin embargo estas incrustaciones forman depósitos donde se almacenan partículas corrosivas como ácidos y partículas de Cl⁻ que corroen en forma localizada a los componentes como alabes, válvulas e inyectores.⁵ La fragilización de estos componentes por efectos de la corrosión, puede modificar las condiciones de flujo del fluido geotérmico y pueden presentarse un desbalanceo del rotor de la turbina. En la Figura 8 se muestran imágenes de álabes fijos con problemas de corrosión localizada bajo las condiciones actuales de operación, con desprendimiento de material en forma de capaz. Dichos elementos son componentes de una turbina de vapor empleada en la generación de electricidad en la planta geotérmica los azufres ubicada en Michoacán, México.

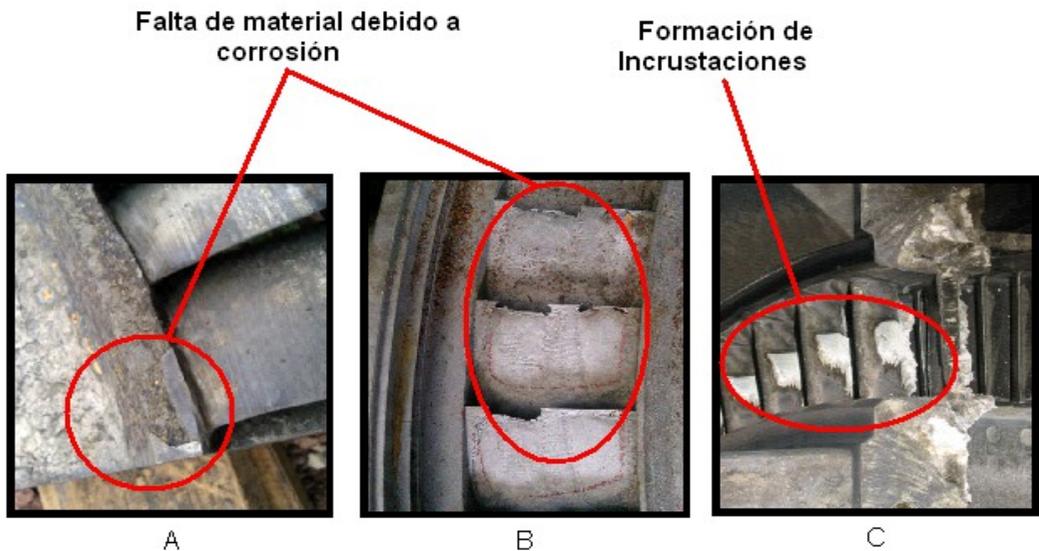


Figura 8. Álabes de turbina de vapor con problemas de desgaste e incrustación

Los programas de monitoreo y mantenimiento constante sobre estos equipos han arrojado como resultado una gama de problemas por corrosión que requieren de ser atendidos, los cuales se resumen en la Tabla 3.^{7,8} Entre los diferentes mecanismos de corrosión a los que se encuentra expuesta una turbina de generación, el más común es corrosión asistida bajo esfuerzos (SCC), seguida en orden de aparición por corrosión por picadura (P), fatiga por corrosión (CF), fatiga por corrosión de bajo ciclo (LCCF), corrosión por flujo acelerado (FAC) y erosión (E).

Componente	Material	Mecanismo de corrosión
Rotores	CrMoV, NiCrMoV (ASTM A294) y de baja aleación de forja (ASTM A293, A470)	P, SCC, CF
Discos	NiCrMoV, CrMoV, NiCrMo de baja aleación, reparación con 12Cr mediante soldadura.	P, SCC, CF, FAC
Álabes y montajes	Acero Inoxidable 12Cr, 15-15PH, 17-4PH, Ti 6-4, PH 13-8Mo, Fe-26Cr-2Mo	P, SCC, CF
Conexiones	Acero Inoxidable 12Cr (Ferríticos y Martensíticos)	SCC, P, CF
Dentaduras de álabes	Acero de baja aleación CrMo, 5Cr MoV, Similar a ASTM A681, Grado H-11	SCC
Escudos contra la Erosión	Stellita tipo 6B, depósitos de soldadura	SCC, E
Álabes estacionarios	SS 304 u otros aceros inoxidable	SCC, LCCF
Bombas y Tuberías	Acero al Carbón	FAC, SCC
Toberas	AISI acero inoxidable tipo 321 o 304. Inconel 600	SCC, LCCF

P: corrosión por picadura; SCC: corrosión asistida bajo esfuerzos; CF: fatiga por corrosión; FAC: corrosión por flujo acelerado; LCCF: fatiga por corrosión de bajos ciclos; E: erosión

Tabla 3. Problemas encontrados en turbinas de vapor

En la Figura 9, se muestra la frecuencia (en porcentaje) que se ha reportado sobre los diferentes mecanismos de falla presentes en una turbina, donde podemos observar que los mecanismos de corrosión asistida bajo esfuerzos, picadura y fatiga por corrosión son los mecanismos más comunes en las turbinas de generación eléctrica.

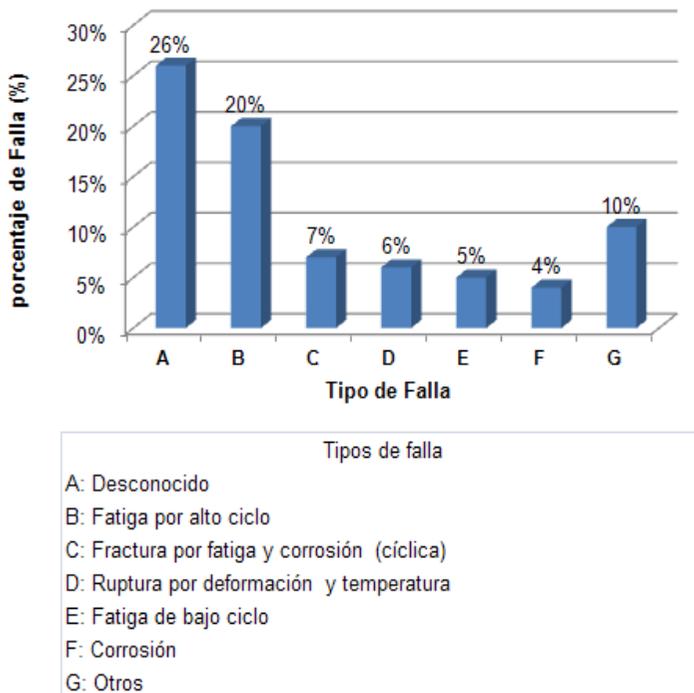


Figura 9. Reporte de mecanismos promotores de falla en álabes de turbinas^{9,10}

2.5. Mantenimiento de Turbinas y Tecnología en Recubrimientos

En los últimos años, los fabricantes de turbinas y talleres de reparación en coordinación con los centros de investigación, han encaminado sus actividades al desarrollo de métodos y procedimientos para reparar y prolongar la vida útil de rotores y álabes de turbinas. Dentro de las opciones de mantenimiento, tenemos el reemplazo parcial o completo de la pieza por uno nuevo lo cual significa grandes costos de inversión ya que son componentes que no se fabrican en grandes volúmenes y habría que solicitarlos bajo pedido; otra alternativa es la reparación por medio de soldadura, la cual ha permitido reparar rotores de turbinas de vapor severamente dañados ya que se tiene una gran experiencia y gran desarrollo en procedimientos de soldadura bajo normas internacionales, como una alternativa disponible en campo, sin embargo, el grado de confiabilidad y durabilidad después de una reparación por soldadura son inciertos en cierto grado, a pesar de estar basados en una normatividad confiable. Para que el proceso de soldadura sea exitoso se deben tener en consideración varios factores como la soldabilidad del material, el tipo de daño y tipo de preparación de la zona por reparar, la técnica para soldar a usar (GTAW, SMAW, SAW, etc.)¹, el material de aporte el cual deberá ser de características muy similares en cuanto a composición química se refiere con respecto al metal base, etcétera.¹¹ La reparación por soldadura es económica, sin embargo, una reparación mal diseñada, puede conducir a una falla catastrófica, con un gran impacto económico.¹² Otra opción de mantenimiento que se ha venido empleando en los últimos años, es la utilización de recubrimientos por metalizado los cuales además de permitir la recuperación de dimensiones de diversos componentes, ofrece la posibilidad de aplicar un material que ofrezca una mejor protección sobre los componentes de las turbinas bajo ambientes corrosivos y erosivos. Las técnicas para la aplicación de recubrimientos por metalizado, tienen como base los principios de operación y aplicación de los procesos de soldadura tanto manuales como semiautomáticos, donde el material de aporte por depositar de igual forma, es llevado hasta su punto de fusión con la diferencia de que en los procesos de proyección térmica, el material de aporte fundido es arrastrado por un gas de transporte y proyectado sobre el metal base como se puede observar en la Figura 10; con lo que se logra la deposición, crecimiento y adherencia de un recubrimiento con características diferentes a las del metal base. Hoy en día se tienen grandes avances en el desarrollo de diferentes técnicas de proyección térmica, conjuntamente con el desarrollado especificaciones y procedimientos de aplicación para asegurar su calidad y reproducibilidad, sin embargo, existe una gran área de oportunidad en seguir caracterizando este tipo de recubrimientos durante su aplicación y operación en un ambiente determinado. Una descripción más detallada de los procesos de metalizado se presenta en el siguiente apartado.

Desde el punto de vista de aplicación de recubrimientos existen diferentes métodos para modificar una superficie, un pequeño resumen se muestra en la tabla 4 donde podemos ver que la proyección térmica forma parte de las nuevas técnicas de deposición en el estado sólido con sus respectivas ventajas y desventajas con respecto a las técnicas tradicionales.¹⁴

A comparación con los recubrimientos por electrodeposición cuyos espesores van desde 1 a 200 μm ,¹⁵ los recubrimientos por rociado térmicos como el HVOF (proyección térmica a alta velocidad por combustión de oxígeno), proporcionan espesores de entre 40 a 3000 μm ,¹⁶ además de que tienen un amplio rango de materiales que se pueden utilizar como recubrimientos tales como aleaciones ferrosas y no ferrosas, refractarios, materiales compuestos metal-cerámicos,

¹ GTAW: gas tungsten arc welding (por sus siglas en inglés). SMAW: metal arc welding (por sus siglas en inglés). SAW: submerged arc welding (por sus siglas en inglés)

entre otros. Las técnicas de proyección térmica son consideradas como una buena alternativa dentro de este campo para ser utilizadas como métodos de deposición en turbinas de vapor.

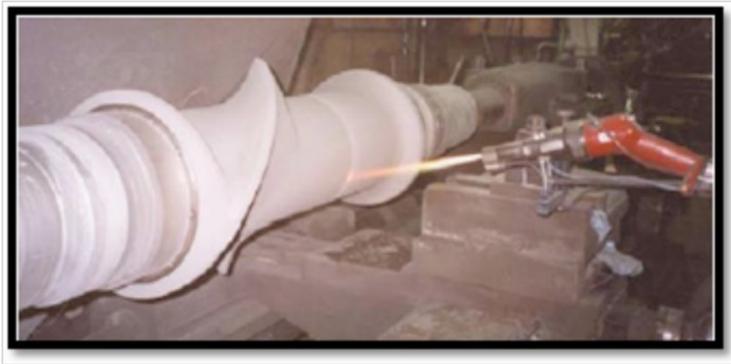


Figura 10. Proceso de recubrimiento en una pieza mediante la técnica de HVOF (Rociado a Alta Velocidad por Combustión de Oxígeno)¹³

Vía	Proceso	Material Depositado
Acuosa	Electro-deposición Electroless	Ni, Cu, Cr, Cd, Zn, Ag, Pt, Aleaciones. Ni (Ni-P, Ni-B)
Inmersión en Metal Fundido	Galvanizado Hot Dip	Zn, Zn-Al Sn, Al, Sn, Pb, Pb-Sn
Gaseosa	PVD, CVD ²	Óxidos, Nitruros, Carburos, Metales
Sólida	Proyección Térmica (Llama, arco, plasma, alta velocidad y detonación) Láser Soldadura	Metales Cerámicos Refractarios
Suspensiones	Rociado Inmersión Electroforesis Brocha	Polímeros Materiales Compuestos

Tabla 4 Clasificación de procesos de recubrimientos

2.6. Procesos de Rociado Térmico

En los procesos de rociado térmico se utiliza la energía térmica para depositar recubrimientos con distintas funciones tales como: protección a la corrosión y al desgaste, alta dureza, barrera térmica principalmente; el rociado térmico consiste en 3 pasos:

1. Se escogen materiales con una composición establecida, dentro de los cuales podemos encontrar desde materiales elementales hasta algunos sistemas de aleación, en forma de polvo o alambre.
2. El recubrimiento es parcialmente o totalmente fundidos para ser depositados sobre un sustrato.
3. La energía necesaria para fundir el material se puede obtener a través de varias fuentes por ejemplo: a) por combustión en donde encontramos a la técnica de detonación por

² PVD: Depósito de Vapor Físico. CVD: Depósito de Vapor Químico

combustión de gases (D-Gun), rociado a alta velocidad por combustión de oxígeno (HVOF), combustión de alambre y combustión de polvo; b) procesos de rociado en frío por Plasma y c) técnicas de proyección por Arco Eléctrico (Arc Spray). La Figura muestra el mapa conceptual de las diferentes técnicas de rociado térmico.

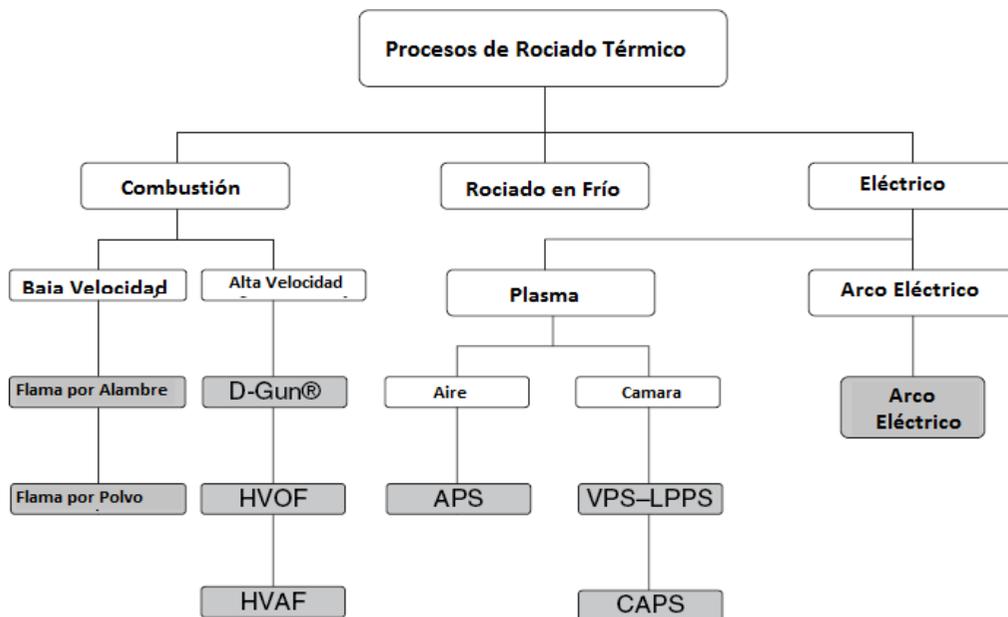


Figura 11. Mapa conceptual de la distribución de las distintas técnicas de rociado térmico

En el rociado térmico, las gotas producidas durante la fusión son impulsadas por un gas (que puede ser oxígeno o aire comprimido) a altas velocidades, las partículas pueden interactuar con su entorno pudiendo por ejemplo, oxidarse o nitrurarse dependiendo de su alta temperatura y de su superficie activa. Usualmente el sustrato se calienta ligeramente de manera que no excede los 150°C por lo que no se distorsiona considerablemente. Al llegar al sustrato, la coalescencia de partículas forma una película que comienza a engrosar con el impacto subsecuente de más partículas, pudiendo quedar aplastadas o fracturadas dependiendo de su energía cinética. En la Figura se muestra esquemáticamente el proceso de deposición térmica donde se forma un rociado térmico de partículas proyectadas a una distancia de trabajo para lograr una determinada cobertura.

Los defectos encontrados en función de las variables de proceso en este tipo de recubrimientos van desde poros, partículas sin fundir, falta de adherencia, microfisuras como se puede observar en la Figura 13. Gran parte de la calidad del depósito, depende del enlace entre el sustrato y el recubrimiento, por lo que se requiere que la superficie del sustrato esté bien preparada de manera que esté libre de polvo, grasa, virutas de metal, u otro tipo de contaminantes. Existen varios procesos tanto mecánicos como químicos para preparar la superficie, entre los que se encuentran la limpieza con chorro de arena (sand-blast), el decapado químico o la remoción de grasa a través de algún solvente, desengrasante y mediante el uso de acetona; dependiendo del

tipo de suciedad o contaminante por remover de la superficie. Dentro de este capítulo se profundizará más sobre la técnica HVOF y la técnica de arco eléctrico.

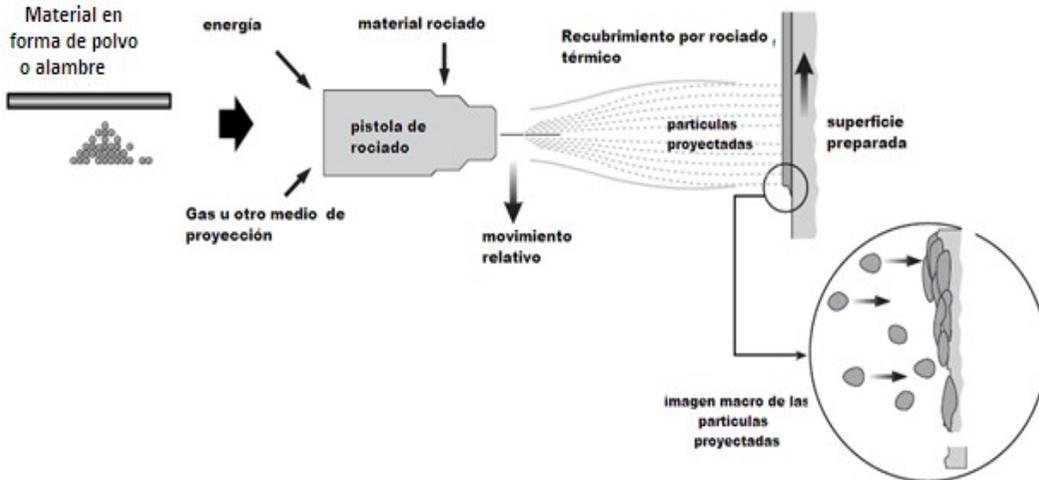


Figura 12. Proceso de elaboración de recubrimientos por rociado térmico

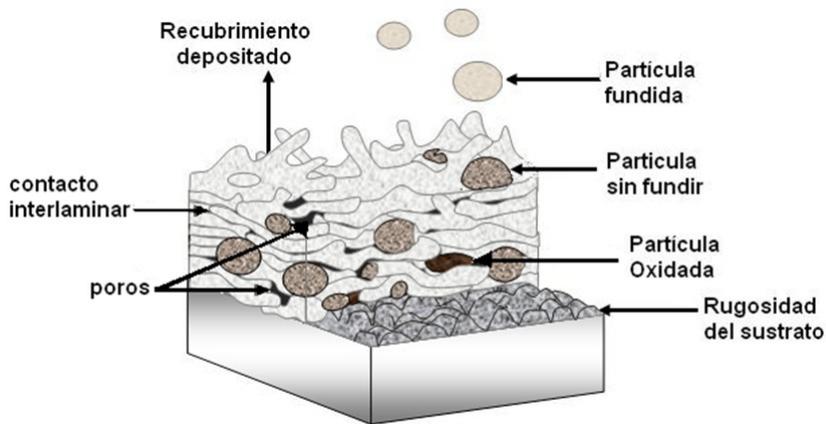


Figura 13. Estructura típica de un recubrimiento por rociado térmico

2.6.1. Rociado a Alta Velocidad por Combustión de Oxígeno (HVOF)

La tecnología del HVOF consiste en una boquilla en cuyo interior se encuentra una cámara de combustión conectada a dos tuberías por las cuales se alimenta una mezcla de gas combustible y oxígeno; que inyectados a una alta presión del orden de 0.5-3.5 MPa (80-500 Psi) crean una flama continua. En el centro de la boquilla se alimenta el material por aplicar en polvo y en otra sección de la boquilla se alimenta aire comprimido como medio de proyección como se observa en la Figura.

El producto de la combustión sale a través de la boquilla a velocidad supersónica formando una estela en forma de rombo (o choque de diamante). Los materiales en forma de polvo, son inyectados dentro de la cámara a través de un compartimiento conectado a la cámara de forma

axial o radial. La expansión y proyección de los gases lleva consigo las partículas fundidas que impactarán con el sustrato, deformándose plásticamente, enfriando y solidificando. El diseño y dimensiones de la pistola de HVOF determinan los tipos de combustible a utilizar, la temperatura del gas, y las velocidades de la partícula resultante.

Los gases de combustión utilizados comúnmente incluyen: propileno, acetileno, propano, mezcla de metil-acetileno-propano, hidrogeno, keroseno y oxígeno; siendo este último el de mayor importancia para mantener la combustión. Dependiendo del combustible utilizado la temperatura del gas puede alcanzar temperaturas entre 1650 y 2760°C.

El tamaño de la partícula tiene gran influencia en la calidad de recubrimiento, las partículas deben de poseer una geometría esférica en tamaños de entre -45 y +15 μm , tamaños más finos se funden y pueden depositarse en las cercanías de la boquilla. Las velocidades de rociado utilizadas están entre los 2.25 y los 12 kg/hr.

La técnica de HVOF ha sido usada exitosamente para depositar recubrimientos resistentes a la abrasión como WC/Co, $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$, aleaciones base Níquel, base cobalto como los de la familia Inco 718 y Triboloy 800 (nombre comercial), así como metales refractarios, y recubrimientos resistentes a la oxidación a alta temperatura como los MCrAlY donde la inicial "M" se usa como estándar para indicar la base metálica que puede ser Ni, Co o Fe.¹⁷

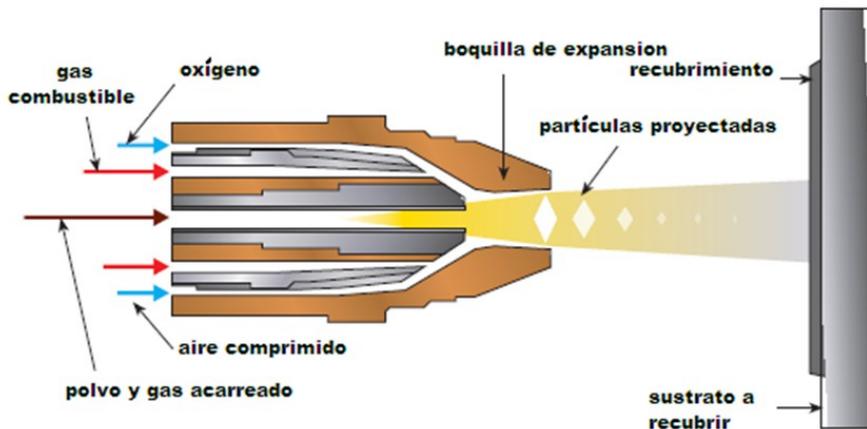


Figura 14. Funcionamiento del equipo de HVOF

Estos recubrimientos están caracterizados por tener baja porosidad, bajo contenido de óxido (< 2%), y una interface limpia sustrato-recubrimiento. Los equipos de HVOF pueden estar diseñados para usarse de forma manual (Figura 15 A) o automatizada (Figura 15 B), a través de un brazo robótico para manejar mayor precisión así como control de los parámetros de deposición.

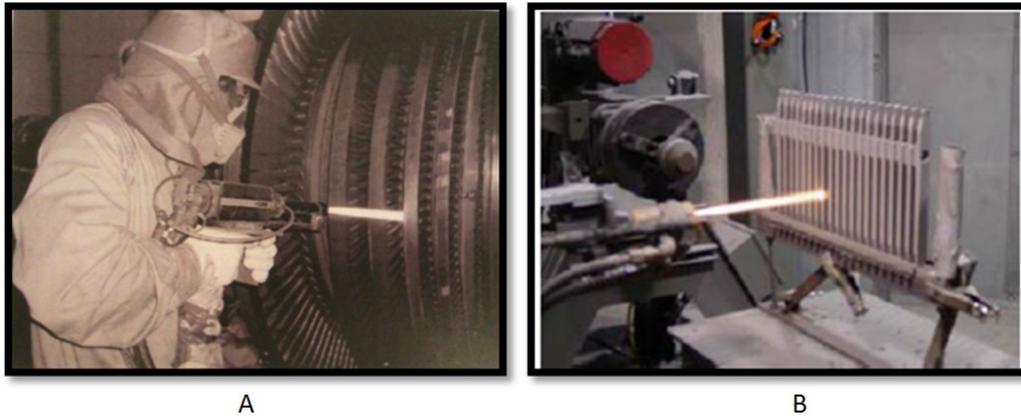


Figura 15. Piezas recubriéndose mediante HVOF; A) de forma manual para recubrir secciones con geometría variable y B) de manera automatizada por medio de un brazo robot

2.6.2. Proceso por Arco Eléctrico (ELECTRIC ARC)

Este proceso se caracteriza de los demás ya que utiliza un arco eléctrico controlado entre dos electrodos de alambre (consumibles), los cuales tienen una composición cercana a la del recubrimiento deseado. El arqueo debido a la diferencia de potencial produce la fusión del material en el extremo y mediante aire comprimido o gas inerte suministrado se proyectan los fragmentos de material fundido y propulsados hacia el sustrato. El esquema del sistema de arco eléctrico es representado por la Figura 16. El alambre del arco eléctrico es colocado en carretes los cuales y éste se dosifica a través de la pistola hasta la salida de conductos aislados flexibles, al final los alambres hacen contacto en un pequeño ángulo (aproximadamente de 30°), donde se cierra el circuito y se produce el arco. Las temperaturas generadas al final de los electrodos dependen de la densidad de corriente, por ejemplo usando electrodos de hierro se pueden alcanzar altas temperaturas del orden de los 6000°C con corrientes eléctricas de 280 a 500 amperios con un voltaje que varía de 25 a 35 volts.

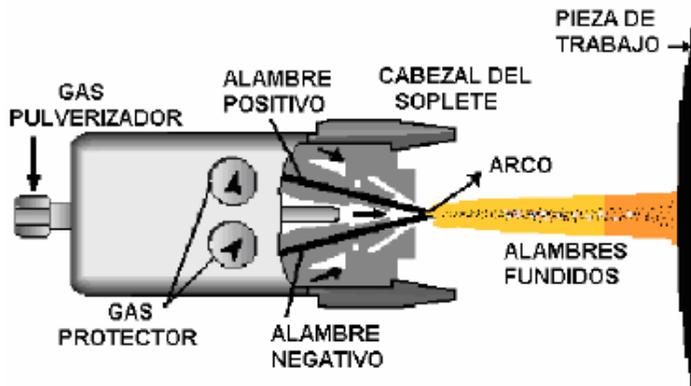


Figura 16. Esquema del sistema de rociado por arco eléctrico

Los recubrimientos por arco eléctrico son económicos con respecto a las otras técnicas de deposición por proyección térmica y es uno de los procesos que más se usan a nivel industrial

aunque está limitado a la aplicación de materiales cerámicos; las velocidades de deposición por arco eléctrico se encuentran en un rango de 15 a 100 libras / hr. (1.88-12.59 gr/seg), aunque la cantidad del material depositado depende del nivel de la corriente y del tipo de metal que esté siendo rociado.

La microestructura típica depositada por arco se caracteriza por estar formada de láminas con ciertos niveles de porosidad y contenido de óxido.¹⁶⁻¹⁸ La Tabla 5 muestra un resumen de las características de proceso de las técnicas de deposición por arco y HVOF.

SISTEMA	Temp. de proyección [°C]	Velocidad partícula [m/s]	Fuerza de anclaje [MPa]	Porosidad de la capa [%]	Contenido de óxidos [%]
Arco eléctrico	4.000	150-300	25-50	3-6	5-10
H.V.O.F.	3.100	600-1000	50-> 70	0,5-2	0,5-3

Tabla 5. Características de los sistemas de rociado térmico

2.7. Recubrimientos aplicados por Rociado Térmico

Muchas han sido las aleaciones creadas con la finalidad de proteger, reparar superficies y con la finalidad de prolongar el tiempo de vida de los componentes. El campo de aplicación de estos es muy amplio; desde la aplicación de Zinc y Aluminio en acero estructural, hasta recubrimientos cerámicos en prótesis medicas capaces de resistir el ambiente biológico del cuerpo humano. Las investigaciones realizadas hasta ahora han permitido correlacionar las variables esenciales de los procesos donde la composición del material, parámetros de proceso de rociado y post tratamiento de las piezas a base de selladores y tratamientos térmicos que permiten la optimización de los recubrimientos, afinando las imperfecciones del mismo (poros, grietas, faltas de adherencia). Ejemplo de esto es la aplicación del aluminio por arco eléctrico el cual puede resistir la oxidación a altas temperaturas (hasta 900°C) o la aplicación de un pos-tratamiento a 1100°C en aleaciones de níquel-cromo.¹⁹

Otros recubrimientos como Fe40Al y Ni20Cr, ya han sido estudiados en diferentes ambientes pero dirigido a diferentes aplicaciones, en los sectores aeronáutico, automotriz, médico, industrial, energía, transformación e investigación.

Algunos resultados obtenidos por Yoshihiro Sakai y colaboradores han demostrado que la aplicación de recubrimientos por la técnica de HVOF refleja buenos resultados al ser sometidos a pruebas de desgaste, fatiga, erosión y corrosión frente a un medio geotérmico simulado en laboratorio a alta temperatura como se muestra en la Tabla 6.²⁰

Los recubrimientos hechos de aleaciones base Níquel-Cobalto han sido utilizadas como un recubrimiento intermedio sobre el cual es aplicado otro recubrimiento cerámico (como ZrO₂) para proteger de choques térmicos producidos por la combustión en una turbina de gas en el sector Aeronáutico. Estos recubrimientos han mostrado tener un comportamiento excelente ante varios ciclos de oxidación continua a 1190°C como se observa en la Tabla 7.²¹ Un comparativo en cuanto a la resistencia a la oxidación-corrosión de diferentes aleaciones depositadas por proyección térmica se muestran en la Figura.²¹

Recubrimiento metálico	Fractura por Fatiga asistida por corrosión (SCC)	Fatiga	Corrosión por pérdida de Peso	Erosión de Sand-blast	Dureza Hv
CoNiCrAlY + Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	Pobre	Pobre	Excelente	Bueno	750
WC-10 Co4Cr	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	1,100
CoCrMo	Pobre	Aceptable	Excelente	Bueno	50
Al-Zn	Pobre	–	–	–	–
Stellite No.6BSpraying	–	–	Pobre	Bueno	540
50% Cr ₃ C ₂ -50%NiCr	Excelente	Aceptable	Aceptable	Bueno	770
75% Cr ₃ C ₂ -25%NiCr	–	–	Aceptable	bueno	810

Tabla 6. Resultado de pruebas de estrés mecánico y corrosión de recubrimientos por proyección térmica para ser empleados en turbinas de vapor

Recubrimiento	Vida del recubrimiento a 1,190° C [horas]
Aluminuro de Níquel	150
Cromo-Aluminio	500
NiCrAlY	1000

Tabla 7. Resistencia a la corrosión de varios recubrimientos depositados sobre una superlación a base de Ni

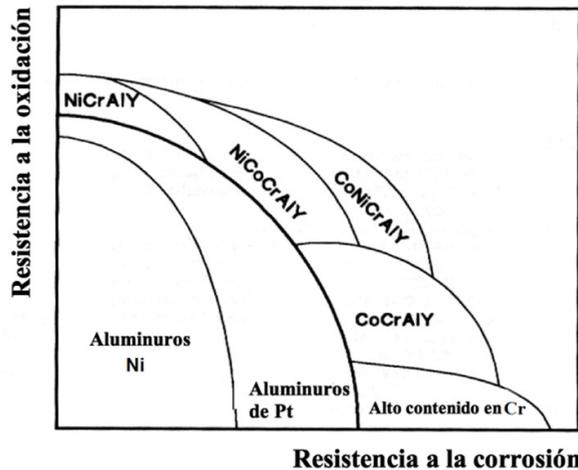


Figura 17. Efecto de la composición de recubrimientos de difusión en la resistencia a la oxidación y la corrosión a alta temperatura

2.8. Sistema de Autoclave para la Evaluación de la Corrosión a Alta Temperatura

Una autoclave es un recipiente metálico de paredes gruesas con cierre hermético que permite trabajar a temperatura y presiones elevadas. Comúnmente, estos sistemas son empleados en la esterilización de instrumentos de laboratorio o para llevar a cabo reacciones en los procesos industriales. Para fines de estudio, estos sistemas se utilizan para someter materiales a condiciones similares a la de los procesos industriales.

Los estudios de electroquímica a alta temperatura requieren el uso de autoclaves y del diseño de sistemas y conexiones que puedan soportar de manera segura tanto la temperatura como la presión durante todo el experimento. Las conexiones de los electrodos y de los sensores deben estar aisladas de manera que la obtención de la señal buscada sea propia de los materiales a estudiar. Las autoclaves deben de estar hechas de materiales muy resistentes, para esto se han utilizado desde aceros inoxidable y ciertas aleaciones de níquel como las Nimonic, Hastelloy y Monel, aunque incluso estas aleaciones han sido susceptibles a corrosión en ambientes que contienen hidróxidos, cloruros y sulfuros. El esquema básico de una autoclave utilizado para estudios electroquímicos con un arreglo de tres electrodos acoplado a un sistema potenciostato se muestra en la Figura 18.

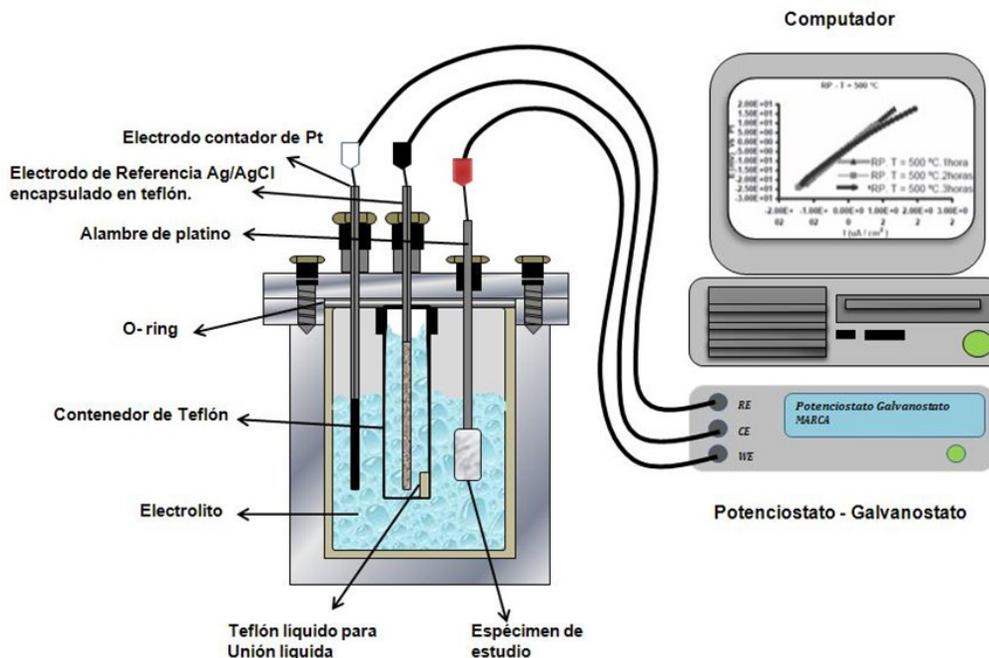


Figura 18. Configuración básica de un sistema de autoclave para pruebas Electroquímicas

El uso de las autoclaves dentro del campo de la electroquímica es muy variado, desde el estudio de sistemas en fluidos supercríticos como el agua, acetonitrilo y amonio, así como el estudio del comportamiento de disolventes no polares (difluorometano y dióxido de carbono), en fluidos supercríticos, incluso se han realizado medidas de potencial Z y potencial de cero carga de algunos óxidos de metales de transición.²²

Uno de los campos donde está surgiendo el interés por el uso de autoclaves es en estudios de corrosión, especialmente aquellos dirigidos a problemas en la industria de la transformación (petroquímica) y generación de energía (nuclear, geotérmica y convencional). Dichas industrias utilizan vapor de agua como medio para generar electricidad, por lo que el conocimiento de los mecanismos de corrosión por picadura y fractura por corrosión de los aceros inoxidable y aleaciones especiales de las cuales están hechos muchos de sus componentes, es de gran importancia para evitar paros de línea de alto impacto operativo, ecológico, seguridad y de grandes pérdidas económicas.

3. Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental que se llevó a cabo para esta investigación considero la caracterización de los materiales antes de la obtención de los recubrimientos por las técnicas de arco y HVOF, caracterización estructural de los recubrimientos antes y después de ser sometidos a un tratamiento térmico, pruebas electroquímicas a temperatura ambiente y alta temperatura, caracterización superficial de los recubrimientos después de su exposición al fluido geotérmico. El diseño experimental para el estudio electroquímico de los recubrimientos se presenta en la Figura 19 el cual está dividido en dos etapas de desarrollo.

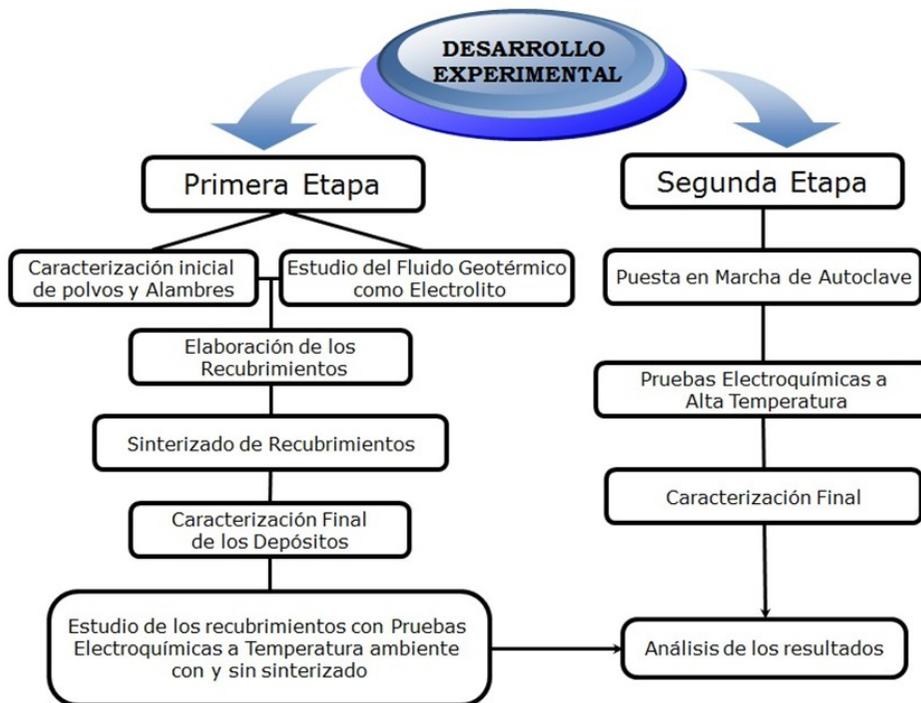


Figura 19. Diagrama del diseño experimental utilizado en la investigación

3.1. Selección de Recubrimientos

Para el desarrollo de este trabajo se seleccionaron recubrimientos comerciales con propiedades de protección contra la corrosión. Se utilizaron dos técnicas de rociado térmico; la técnica de rociado a alta velocidad por combustión de oxígeno “HVOF” por sus siglas en inglés, y la técnica de Arco Eléctrico; de estas técnicas se obtuvieron los siguientes recubrimientos:

- HVOF: AMDRY 995 y Diamalloy 4006.
- Arco Eléctrico: se aplicó un recubrimiento primario de enlace Ni-Al (75B) entre el sustrato y el acabado NiCr (55T).
- La información técnica de los recubrimientos antes mencionados se resume en las Tablas 8 y 9.

Nombre	75 B® (barra Ni-Al) ANCLAJE	55 T (NiCr) ACABADO																								
Marca	PRAXAIR-TAFA	PRAXAIR-TAFA																								
Método de aplicación	Arco Eléctrico	Arco Eléctrico																								
Características	Recubrimiento denso empleado para choques térmicos resistencia a la abrasión y a la resistencia a la oxidación a alta temperatura. La dureza del recubrimiento puede incrementar con un post-tratamiento térmico. En condiciones de servicio ($\geq 650^{\circ}\text{C}$ o 1200°C) donde existe una atmósfera que contenga oxígeno también se incrementa la dureza; esto es resultado de la formación de complejos intermetálicos en el recubrimiento, a sí mismo, a la formación de una capa de óxido formada sobre la superficie del recubrimiento.	Provee un excelente acabado y resistencia a la corrosión. Este recubrimiento es muy utilizado para reconstruir y rectificar piezas con desgaste ya que es muy fácil de maquinar.																								
Aplicaciones	Es aplicado como recubrimiento de anclaje entre el sustrato y un segundo recubrimiento como el NiCr (55T) y el NiCr (60T).	Ha sido utilizado para maquinar piezas como alabes de turbinas, válvulas, rodillos u otras piezas del ramo industrial.																								
Composición Química	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% Peso</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Níquel</td> <td>95</td> </tr> <tr> <td>Al</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% Peso	Níquel	95	Al	5	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% peso</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe</td> <td>Balance</td> </tr> <tr> <td>Níquel</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>Cromo</td> <td>18</td> </tr> <tr> <td>Silicio</td> <td>0.08</td> </tr> <tr> <td>Itrio</td> <td>0.5</td> </tr> <tr> <td>Carbón</td> <td>0.06</td> </tr> <tr> <td>Manganeso</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>Fósforo y Azufres</td> <td>Trazas</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% peso	Fe	Balance	Níquel	5	Cromo	18	Silicio	0.08	Itrio	0.5	Carbón	0.06	Manganeso	8	Fósforo y Azufres	Trazas
Elemento	% Peso																									
Níquel	95																									
Al	5																									
Elemento	% peso																									
Fe	Balance																									
Níquel	5																									
Cromo	18																									
Silicio	0.08																									
Itrio	0.5																									
Carbón	0.06																									
Manganeso	8																									
Fósforo y Azufres	Trazas																									

Tabla 8. Recubrimiento aplicado por la técnica de arco eléctrico

Nombre	AMDRY 995® (MCrAlY)	DIAMALLOY 4006®																														
Marca	SULZER METCO™	SULZER METCO™																														
Método de aplicación	HVOF	HVOF																														
Características	La combinación CoNiAlY es conocido por su excelente protección a la oxidación a altas temperaturas y excelente protección a la corrosión en caliente.	Es un recubrimiento resiste altas temperaturas y contiene fases cristalinas (amorfas / microcristalinas) debido a la adición de metales refractarios y mejorado con aleaciones metálicas lo que le da propiedades antiadherente con buena resistencia al desgaste y a la corrosión.																														
Aplicaciones	Turbinas de Gas de la industria Aero-Espacial	Rotores de Turbinas																														
Composición Química	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% peso</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Cobalto</td> <td>Balance</td> </tr> <tr> <td>Níquel</td> <td>32</td> </tr> <tr> <td>Cromo</td> <td>21</td> </tr> <tr> <td>Aluminio</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>Itrio</td> <td>0.5</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% peso	Cobalto	Balance	Níquel	32	Cromo	21	Aluminio	8	Itrio	0.5	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>% peso</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ni</td> <td>Balance</td> </tr> <tr> <td>W</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>Cromo</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>Mo</td> <td>9</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Boro</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>Cu</td> <td>4</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	% peso	Ni	Balance	W	10	Cromo	20	Mo	9	C	1	Boro	1	Fe	1	Cu	4
Elemento	% peso																															
Cobalto	Balance																															
Níquel	32																															
Cromo	21																															
Aluminio	8																															
Itrio	0.5																															
Elemento	% peso																															
Ni	Balance																															
W	10																															
Cromo	20																															
Mo	9																															
C	1																															
Boro	1																															
Fe	1																															
Cu	4																															

Tabla 9. Recubrimientos aplicados por la técnica de HVOF

3.2. Sustrato De Acero Inoxidable (SS304)

Para realizar los depósitos se seleccionó como sustrato acero inoxidable 304 grado austenítico (SS304), del cual se reporta que están hechos los alabes estacionarios así como las toberas de una turbina de vapor geotérmico. La composición química y propiedades mecánicas de este material se muestran en la Tabla 10. Las placas de acero inoxidable fueron cortadas en cuadros de 5 x 5 cm, las cuales fueron proporcionadas por el departamento de desarrollo de materiales del Centro de Tecnología Avanzada (CIATEQ).

Para realizar las pruebas electroquímicas del sustrato como material de referencia, éste se desbastó con lijas del no. 240, 320, 400, 600 y se llevó a pulido a espejo en paño con alúmina de 0.05 µm.

Composición Química		Propiedades mecánicas		
Elementos	%Peso	Esfuerzo máximo a la tensión	Ksi	MP
Carbón	0.08		75	515
Manganeso	2.00	Esfuerzo de cedencia	30	205
Fósforo	0.045			
Azufre	0.030	Elongación in 2 in, o 50 mm%	40	
Silicio	0.75			
Cromo	18.0-20.00	Dureza, máx.	Brinell	Rockwell
Níquel	8.0-10.5		201	92
Nitrógeno	0.10			

Tabla 10. Características del sustrato SS304

3.3. Obtención de los Recubrimientos por Metalizado

Los recubrimientos fueron desarrollados en dos instituciones; los depósitos por la técnica de HVOF se elaboraron en el Centro de Investigación en Tecnología Avanzada (CIATEQ) y el obtenido por Arco Eléctrico fue proporcionado por la empresa especializada **METALLIZING PROCESS AND SERVICES**; el proceso de deposición de los recubrimientos por arco eléctrico se ilustra en la Figura el cual consta de 3 etapas. En la primera etapa se preparó la superficie con rociado de arena y desengrasante con lo que se asegura que el recubrimiento aplicado no se contamine y tenga buena adherencia sobre la base. La segunda etapa consiste en el ajuste de los parámetros (corriente y voltaje) en la máquina, así como la definición de la presión del aire y distancia de proyección; paralelamente se realizan pruebas de rociado antes de iniciar con la deposición para comprobar que la velocidad de dosificación del alambre no se vea afectada por atascamiento en las mangueras que conectan con la pistola. En la tercera y última etapa se deposita primero el recubrimiento Ni-Al, se deja enfriar por 2 minutos, tiempo que es usado para cargar la maquina con los carretes de alambre NiCr (55T), e inmediatamente, se hace la aplicación del material de acabado. Los parámetro utilizados en la deposición de Ni-Al y NiCr (55T) se presentan en la Tabla 11.

Dentro del grupo de trabajo de CIATEQ se prepararon recubrimientos de Diamalloy y MCrAlY con diferente distancia y velocidad de proyección para optimizar el proceso. El proceso básico para depositar los recubrimientos por HVOF de igual manera consta de 3 etapas, la descripción detallada de cada una de ellas se muestra en la Figura 20.



Figura 20. Proceso de elaboración de los recubrimientos por Arco Eléctrico

Presión de aire	50 psí
Velocidad	10 lb/hr
Amperaje	50-300 A.
Voltaje	28-32 V

Tabla 11. Parámetros para la deposición por Arco Eléctrico

Los parámetros indicados en Tabla 12, son los obtenidos de las fichas técnicas de cada uno de los recubrimientos aplicados; cabe mencionar que se realizó un estudio preliminar del efecto de la distancia de proyección y velocidad transversal del manipulador con respecto a la velocidad de corrosión a temperatura ambiente en fluido geotérmico (consultar Anexo A). Los resultados preliminares se muestran en la Tabla 13, donde podemos observar que las mejores condiciones de deposición corresponden a una distancia de proyección de 12 pulgadas con una velocidad del manipulador de 50% para MCrAlY. Para el recubrimiento de Diamalloy las mejores condiciones de deposición corresponden a una distancia de proyección de 9 pulgadas con una velocidad del manipulador de 75%. Estos dos últimos fueron utilizados para el resto de nuestro trabajo.

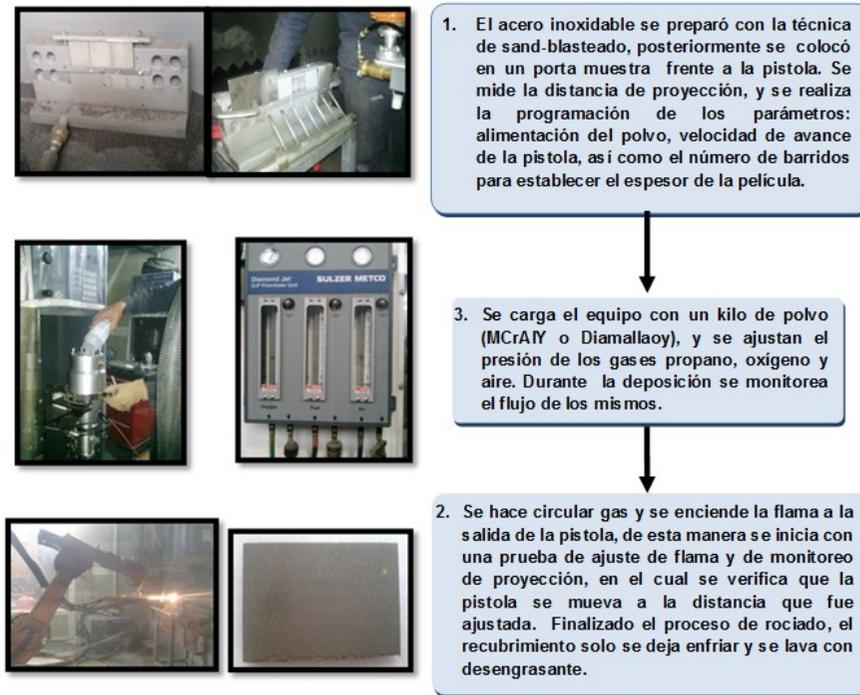


Figura 21. Proceso de elaboración de los recubrimientos de Diamalloy y MCrAlY por HVOF

Parámetros	MCrAlY	Diamalloy
Flujo de Oxígeno	30 FMR (435 SCFH)	37 FMR(546 SCFH)
Flujo de Propano	25 FMR (103 SCFH)	25 FMR (103 SCFH)
Flujo de aire	30 (437 SCFH)	31 (488 SCFH)
Presión de Oxígeno	150 psi	150 psi
Presión de Propano	90 psi	90 psi
Presión de aire	80 psi	80 psi
Alimentación de Polvo	38 g/min	45 g/min
Gas de Acarreo	N ₂	N ₂
Presión de nitrógeno en el alimentador	150 psi	150 psi
Velocidad transversal del manipulador	1 m/s	1.5 m/s

FMR: Flow meter Reading; SCFH: Standard cubic feet per hour.

Tabla 12. Parámetros para la técnica de HVOF

Recubrimiento	Distancia de Proyección (D. P.)	Velocidad Transversal del Manipulador (V.T.M)	V_{corr} Mm* año^{-1}
MCrAlY	9"	50%	0.0257
	12"	50%	0.0188
	10"	30%	0.0370
	10"	75%	0.0389
	10"	10%	0.0300
Diamalloy	7"	75%	0.0505
	8"	75%	0.0479
	9"	75%	0.0422

Tabla 13. Condiciones de Proyección para cada uno de los recubrimientos MCrAlY y Diamalloy

3.4. Caracterización Superficial de los Recubrimientos

Para complementar el estudio del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos, se realizó la caracterización morfológica, microestructural, y química de los recubrimientos antes y después de ser expuestos a alta temperatura, con el fin de correlacionar los mecanismos de fallas presentes. A continuación se describen los parámetros utilizados en las diferentes técnicas de caracterización.

3.4.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización estructural de los recubrimientos se realizó mediante DRX en un equipo D8 Advance Bruker AXS mostrado en la Figura 22, en el modo de haz rasante (con un paso de $.020^\circ$) trabajando a 40kV y 40mA. El rango de barrido fue de 20 a 90° en la posición 2θ .



Figura 22. Equipo D8 Advance Bruker AXS para Difracción de Rayos X

3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con ayuda de un equipo Jeol JSM - 5400LV Scanning Microscope (Figura 23) en alto vacío y a un voltaje de 15 KV se obtuvieron micrografías de la superficie y de la sección transversal de los recubrimientos para evaluar el daño que sufrieron éstos, después de ser expuestos a alta temperatura. Paralelamente se realizó un microanálisis y mapeo de la superficie con la ayuda una microsonda de energía dispersiva (EDS) acoplado al SEM.



Figura 23. Microscopio electrónico Jeol JSM-545400LV

3.4.3. Microscopía Óptica

Se realizó la inspección visual de los recubrimientos después de ser expuestos al fluido geotérmico en un microscopio estereoscópico marca LEICA EZ4D (Figura 24A), obteniéndose imágenes a 20 y a 50X. En un Microscopio Óptico Nikon Epiphot 200 (Figura 24B) se observaron los cortes transversales del sustrato y los recubrimientos antes y después de la exposición a alta temperatura para analizar el estado de la microestructura y el mecanismo de falla presente.



A



B

Figura 24. Equipos para microscopía óptica: A) LEICA EZ4D, B) Nikon Epiphot 200

Para los cortes transversales de los recubrimientos y el sustrato se realizaron en una cortadora de disco abrasivos marca Presti y se montaron en resina en un equipo Buehler Simplement 2; el resultado del montaje se puede apreciar en la Figura. Las muestras se pulieron con lijas del número 240, 380, 400, 600 y se les dio un acabado espejo con alúmina de $0.05\ \mu\text{m}$. Para revelar la microestructura se utilizó como reactivo de ataque una solución de cloruro férrico y ácido hidrocloclórico.

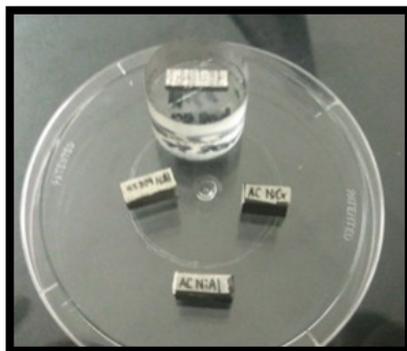


Figura 25. Probetas Montadas en Lucita para obtención de metalografías

3.5. Evaluación Electroquímica a Temperatura Ambiente

Se realizaron ensayos de curvas de polarización (C_p), resistencia a la polarización (R_p) y de Espectroscopía de impedancia Electroquímica a temperatura ambiente tanto del sustrato como de los diferentes recubrimientos obtenidos por Arco y HVOF. Para el estudio electroquímico se cuenta con un potenciostato-galvanostato marca BioLogic™, una celda de configuración cilíndrica para muestras planas, un electrodo contador de platino (E.C.), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (0.1M de KCl) (E.R.), y como electrodo de trabajo (E.T.) los recubrimientos cuya área expuesta fue de 1cm^2 . En la Figura 26A se muestra el ajuste de los 3 electrodos en la celda electroquímica para pruebas a temperatura ambiente y en la Figura 26B se muestra el potenciostato empleado.

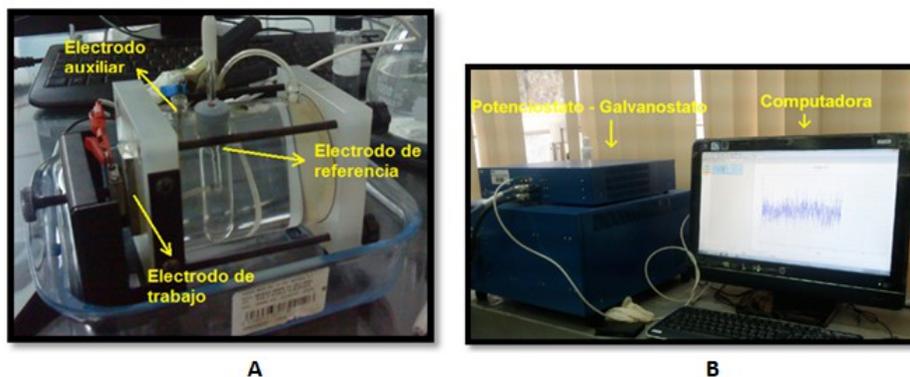


Figura 26. Equipo para evaluación de la corrosión a temperatura ambiente; A) Celda electroquímica para estudios de corrosión a condiciones estándar, B) Equipo de cómputo conectado al Potenciostato-Galvanostato

En todos los ensayos, el electrolito utilizado fue Fluido Geotérmico el cual se recolectó del pozo número 7 en el campo Geotérmico los Azufres de CFE ubicado en Michoacán, México. La recolección del fluido se tomó en el punto de alimentación de la turbina haciendo uso de un serpentín de condensación para llenar botes de 20 litros, como se muestra en la Figura 27.



Figura 27. Recolección de fluido geotérmico del pozo AZ-7 en Los Azufres

3.5.1. Evaluación Inicial de los Parámetros Electroquímicos

El estudio a temperatura ambiente se inició evaluando las velocidades de barrido del acero SS304 en el fluido geotérmico (AZ-7) para determinar aquella velocidad a la cual se llevarían a cabo los experimentos empezando desde un rango de 0.166 mV/seg (de acuerdo a la Norma ASTM G5-94), hasta 1 mV/seg. La velocidad de barrido se fue incrementando a partir del valor mínimo recomendado por la norma, a partir de la cual, se encontró que a bajas velocidades de barrido el mecanismo de pasivación no se definía completamente y al ir incrementando la velocidad, la curva presentaba una mejor definición en el área anódica como se muestra en la Figura 28, escogiéndose finalmente la velocidad de barrido de 0.48 mV/seg y un barrido de potencial de -300 mV en el área catódica hasta 800 mV en el área anódica con respecto al electrodo de referencia.

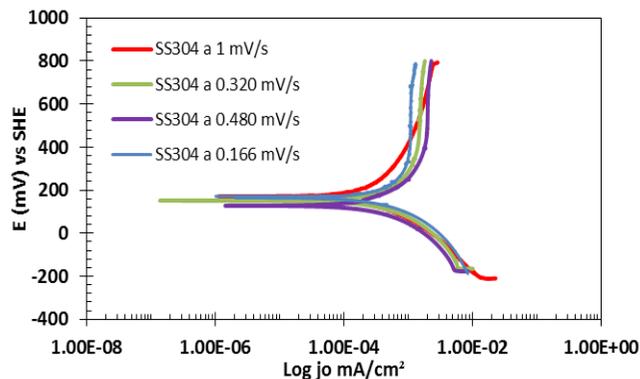


Figura 28. Comportamiento del acero SS304 en FG AZ-7a diferentes velocidades de barrido; los valores de potencial fueron normalizados al del electrodo estándar de hidrógeno

3.5.2. Modificación del Electrolito

El fluido geotérmico del pozo AZ-7 se caracterizó en su composición, pH y conductividad. En la Tabla 14 se muestra los resultados de dicha caracterización. En función de los resultados mostrados, se tomó la decisión de modificar el electrolito para hacerlo más agresivo con base a un estudio realizado por Yoshihiro Sakai y colaboradores,²⁰ en el cual se usó un fluido sintético con las concentraciones indicadas en la Tabla 15.

Para modificarlo, se realizaron cálculos estequiométricos para igualar las concentraciones de las especies Cl^- y SO_4^{2-} del fluido geotérmico a las reportadas en la Tabla 14; para esto, se obtuvo un factor estequiométrico para conseguir los gramos de Na_2SO_4 y NaCl , que equivaldrían a conseguir una concentración de 50 ppm de SO_4^{2-} y 10,000 ppm de Cl^- en el fluido geotérmico.

Especies Químicas	Concentración en mg/L
	FG AZ-7
Sulfatos	0.8
Cloruros	2.24
Fierro	0.366
Sodio	0.556
Potasio	0.391
SiO_2	1.71
Calcio	0.114
Cobre	0.041
Manganeso	0.028
Aluminio	0.067
Cromo	0.031
Magnesio	0.321
Niquel	0.021
pH	6.18
Conductividad Eléctrica	52,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tabla 14. Composición de fluidos geotérmicos

Especie	mg/L
Cl^-	10,000
SO_4^{2-}	50

Tabla 15. Cambios en la composición del Fluido Geotérmico Sintético

Las cantidades calculadas de NaCl y Na_2SO_4 para modificar el electrolito que se utilizó en todas las pruebas electroquímicas tanto a temperatura ambiente como alta temperatura, se pesaron y se agregaron un matraz el cual se aforó con el fluido geotérmico hasta un litro. Para el caso de la cantidad de fluido utilizada en la autoclave las cantidades calculadas se multiplicaron para preparar 20 litros. En la literatura se ha reportado que para una concentración de 10,000 ppm de Cl^- , el comportamiento de la curva anódica de un acero inoxidable 304 reporta una deflexión de transpasivación a los 600 mV (Figura 29A),²³ este mismo comportamiento se obtuvo al exponer el SS304 al fluido geotérmico modificado, demostrando que la señal esperada para un material de este tipo tiene buena correlación con lo reportado. En la Figura 29B se muestran las curvas de polarización de SS304 así como la buena reproducibilidad del experimento.

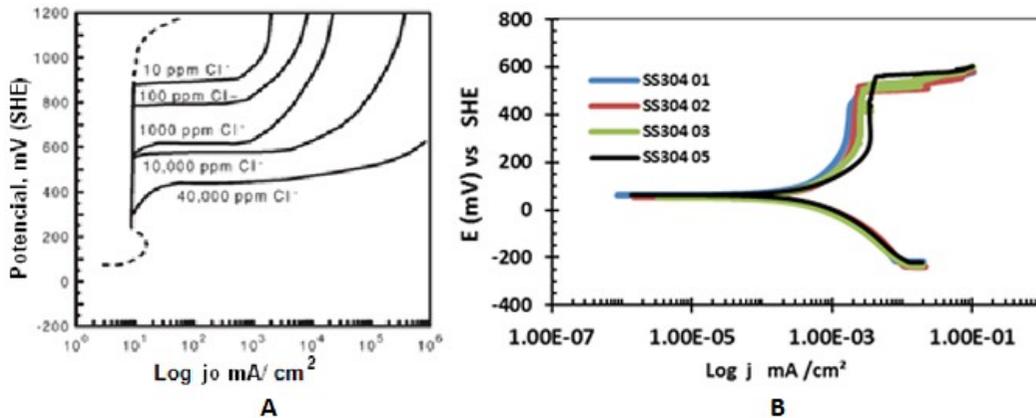


Figura 29. A) Curvas reportadas en la literatura para una concentración de 10,000 ppm Cl⁻,
 B) curvas obtenidas experimentalmente con el fluido geotérmico modificado

3.6. Sinterizado de los Recubrimientos

En base en la ecuación de Arrhenius sobre los coeficientes de difusión para algunos sistemas metálicos²⁴ y con el objetivo de reducir la porosidad interconectada, se sinterizaron los recubrimientos en un horno eléctrico a 780°C durante 3 horas sin atmósfera de protección. La temperatura y el tiempo seleccionados se basaron en el coeficiente de difusión del níquel ($D = 2 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{seg}$ en hierro FCC) como elemento de control presente en la matriz de todos los recubrimientos. La Figura 30 se muestra la preparación de los recubrimientos antes y después de entrar al horno. Los recubrimientos tratados térmicamente se cortaron transversalmente para su caracterización microestructural y reducción de la porosidad por efecto de la sinterización.



Figura 30. Proceso de Sinterizados de los recubrimientos

3.7. Sistema de Autoclave para la Evaluación de Recubrimientos a Alta Temperatura

Para realizar este trabajo se adquirió un sistema de AUTOCLAVE marca Cortest (Núm. de Serie: 202-3530-501-0810), el cual tiene una capacidad de 2 litros, una resistencia tipo cinturón para elevar la temperatura hasta 300°C y está diseñado para soportar una presión de hasta 6000 psi (408.20 Atm); además cuenta con un kit electroquímico (porta-electrodos y electrodos de referencia) para evaluar la cinética y desempeño de materiales y recubrimientos a alta temperatura y presión. La Autoclave cuenta con un sistema de recirculación para la alimentación del electrolito y así garantizar un nivel de solución para llevar a cabo las pruebas

electroquímicas. Se dispone de 3 sensores con los cuales se puede monitorear el pH, conductividad y oxígeno disuelto del electrolito.

En la Figura 31 se muestra la Autoclave adquirida para este proyecto, cuenta con un carrito para poder transportarla, de igual manera se aprecia el sistema ensamblado en su totalidad conectado al potenciostato VSP BioLogic con el sistema de recirculación y enfriamiento.

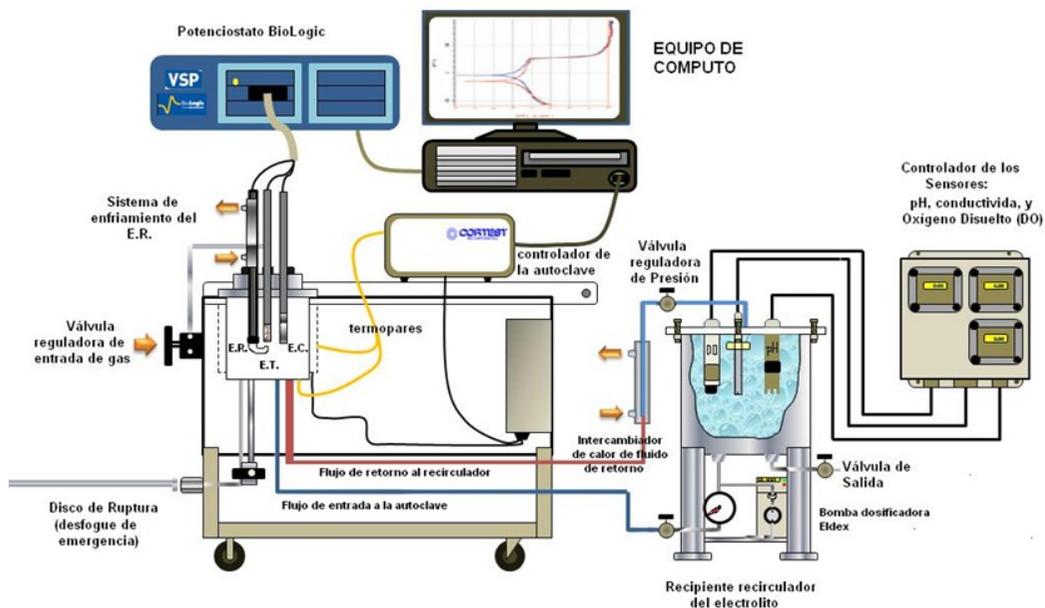


Figura 31. Configuración del equipo de autoclave en el laboratorio "A" de electroquímica

3.7.1. Preparación de Electrodo de Referencia

El electrodo de referencia consiste de un alambre de Ag insertado en un tubo de teflón el cual a su vez está insertado en un tubo de acero inoxidable de doble cámara; la cámara externa funciona como un sistema de enfriamiento para evitar que el electrodo se descomponga a altas temperatura. En la parte media del electrodo se tiene un filtro poroso que protege al alambre de plata de posible contaminación. En la parte final del electrodo se tiene otro filtro que se encuentra en contacto directo con el electrolito. Estos electrodos proveen un amplio rango de temperatura de trabajo (hasta 275°C),²⁵ el esquema del ensamble del electrodo se muestra en la Figura 32.²⁶

La deposición de AgCl sobre el alambre de Plata se llevó a cabo sometiéndolo a una deposición electroquímica utilizando la técnica de cronopotenciometría (Figura 33) en la cual se conectó del lado negativo un electrodo de platino y del lado positivo el alambre de plata. Se preparó una solución de 1N HCl en la cual se colocaron los electrodos y se hizo pasar 4 mA durante 3 hrs; de esta manera el depósito color gris formado sobre el alambre nos indicó que el depósito de AgCl se había hecho de manera correcta. Posteriormente los alambres recubiertos se colocaron en la disolución previamente preparada de KCl 0.1M y se conectaron entre sí con unos caimanes, dejándose reposar durante 24 horas.

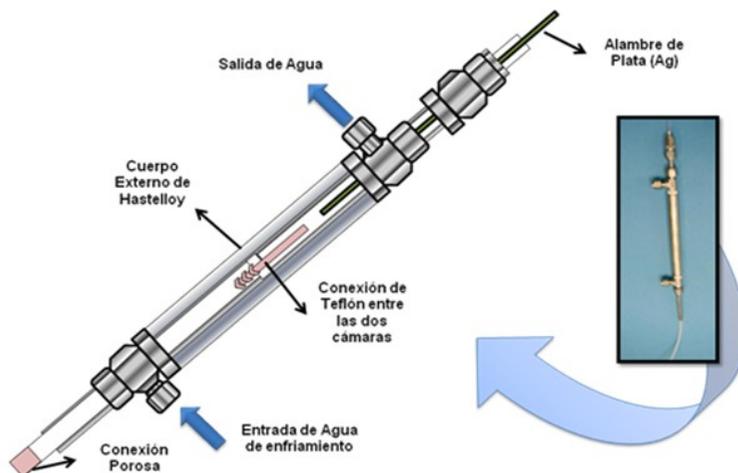


Figura 32. Estructura del electrodo Ag/AgCl para alta temperatura

La preparación de la disolución de KCl 0.1M como estabilizador el electrodo de Ag/AgCl requiere de muchos cuidados, ya que de no prepararse adecuadamente tendríamos lecturas erróneas en nuestra experimentación. Para preparar esta disolución se requirió hervir un litro de agua destilada, ésta agua se pasó por el desionizador dos veces (Figura 34B), posteriormente se tapó y dejó enfriar. Se pesaron 7.456 gramos de KCl y se colocaron en un matraz de 1 L, aforándolo con el agua previamente tratada (Figura 34C), de esta manera se obtiene la disolución KCl 0.1M.

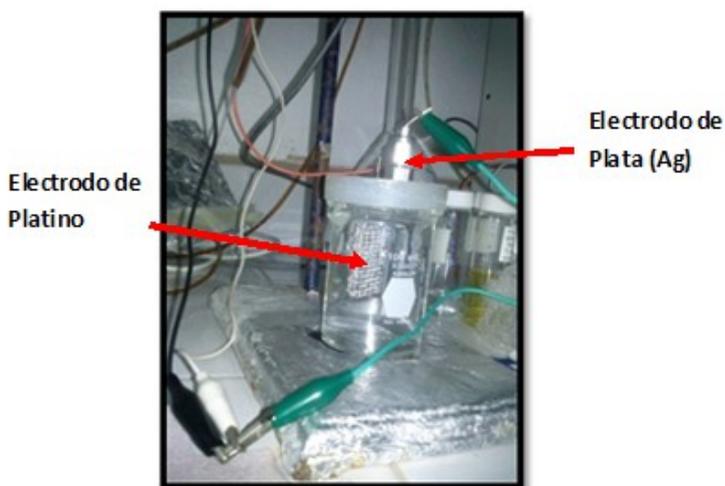


Figura 33. Arreglo electroquímico para la deposición de AgCl sobre el alambre de plata, mediante la técnica de Cronopotenciometría

El llenado de los electrodos con la disolución de KCl se llevó a cabo mediante una jeringa con una extensión de un capilar para insertarse en las cámaras del cuerpo del electrodo (Figura 35A y B). Se prestó especial atención en sacar todas las burbujas que pudiesen quedar atrapadas para evitar mediciones erróneas. Se introdujo el electrodo de plata en la parte superior y se dejaron

reposando dentro una solución de igual concentración de KCl 0.1M. Después de 48 hrs se midió el potencial de los electrodos vs el electrodo de calomel, dando una diferencia de potencial de $+ 0.44 \text{ mV} \pm 1$ que corresponde al reportado en la literatura.²⁵ (Figura 35C).

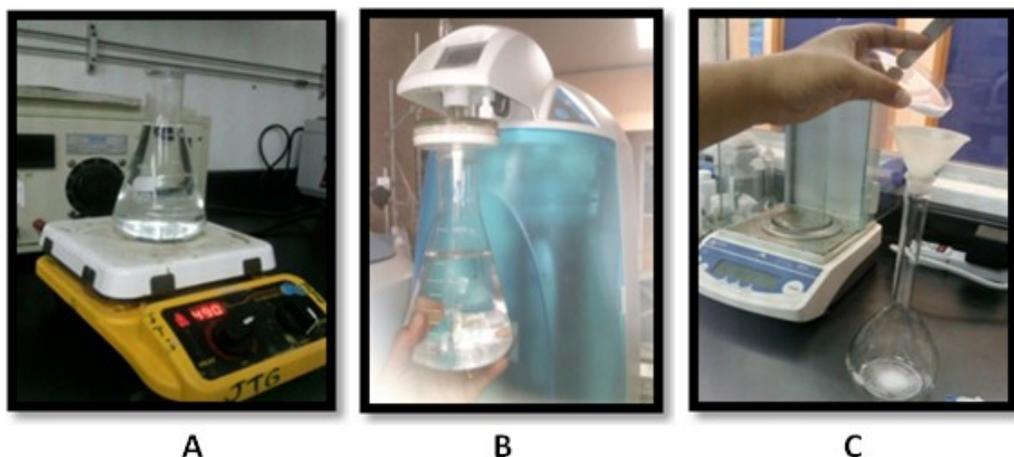


Figura 34. Proceso de preparación de la disolución 0.1M de KCl

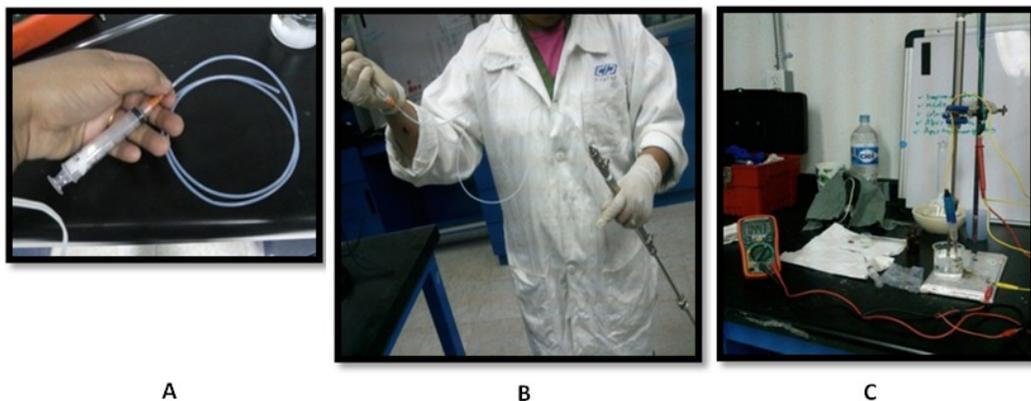


Figura 35. Electrodo de Referencia para alta temperatura Ag/AgCl (0.1M KCl), A) manguera de 5 ml para el llenado de las cámaras con la solución de KCl, B) llenado de los electrodos, C) Medición del potencial vs electrodo de Calomel

3.7.2. Preparación de Electrodos de Trabajo

Los recubrimientos utilizados como electrodo de trabajo fueron montados en baquelita para aislar la parte trasera de la placa de SS304 y únicamente dejar expuesta la cara que tiene el recubrimiento (Figura 36A) en un área normalizada de 1 cm^2 . Las muestras montadas se cortaron y se perforaron en un taladro de banco para enroscarlos al porta electrodo y así asegurar conductividad en las mediciones como se ve en la Figura 36B. El porta electrodo está diseñado para adaptarse a la tapa de la autoclave, evitándose fugas y caídas de presión.

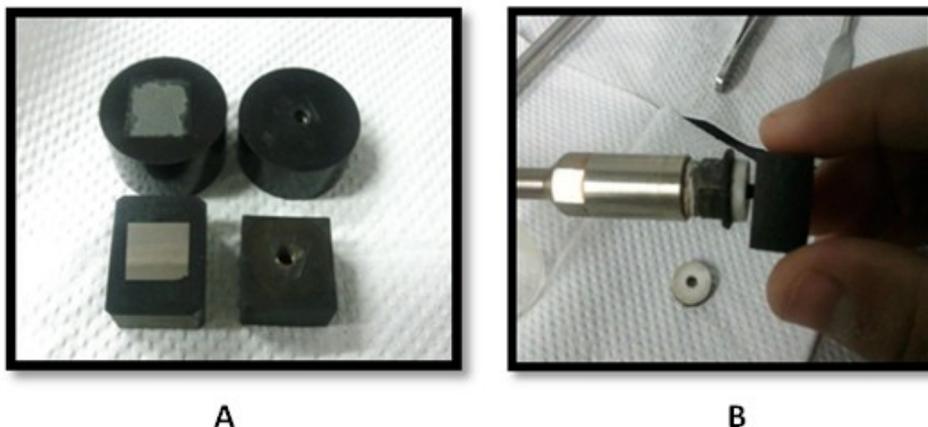


Figura 36. Imágenes del montaje de los recubrimientos; A) Perforación de las probetas en el taladro de banco, B) Modo de conexión del porta electrodo de trabajo a la muestra

3.7.3. Configuración de la Celda Electroquímica

Al igual que la celda para pruebas a condiciones estándar (Figura 37A), la autoclave cuenta con una tapa con orificios para colocar los 3 electrodos (Figura 37A) de manera tal que exista espacio suficiente para realizar las mediciones electroquímicas. Una mejora que realizamos al arreglo fue incluir un capilar de Luggin (Figura 37B) entre el electrodo de trabajo y el de referencia para evitar caídas óhmicas en el sistema. El electrodo contador para cerrar el sistema es de Niobio Platinizado (Figura 37C).

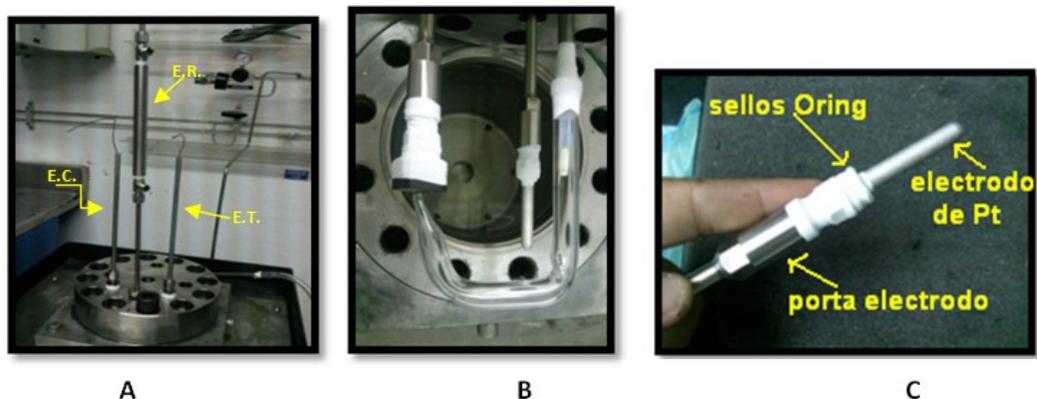


Figura 37. Arreglo de la celda para alta temperatura; A) acomodo de los 3 electrodos en la tapa de la autoclave, B) Arreglo de los 3 electrodos donde se muestra el capilar de Luggin, C) Electrodo de platino

3.7.4. Preparación del Sistema de Autoclave

A continuación se describe el proceso para realizar la experimentación a alta temperatura con la autoclave:

1. Se midieron 20 litros de fluido geotérmico con ayuda de una probeta aforada y se depositaron en una cubeta; las cantidades de reactivos (Na_2SO_4 y NaCl) se pesaron y se agregaron agitando la disolución constantemente (Figura 38).



Figura 38. Preparación de los 20L de solución de FGM

2. El FGM se coloca en el sistema de recirculación (Figura 39A) y se limpian los sensores de pH, conductividad y oxígeno disuelto previamente calibrados (Figura 39B), para posteriormente sellar el recipiente y conectar la tubería a la autoclave.



A



B

Figura 39. A) Recipiente para recircular el electrolito y B) configuración de los 3 sensores de conductividad, oxígeno y pH

3. Se ajusta la bomba dosificadora a una alimentación constante de 10 ml/min, asegurándose de que no exista aire en la tubería mediante la purga de la misma (Figura 40).



Figura 40. Bomba dosificadora Marca OPTOS

4. Se continua con el apriete de los electrodos (trabajo, contador y referencia) en la tapa y se sellan las conexiones de los porta electrodos con teflón para impedir que el electrolito se meta a través de los Orings entre el porta electrodo y el electrodo de trabajo (Figuras 41 A y B).



A



B

Figura 41. A) Apriete de los electrodos, B) Electrodo trabajo con aislamiento de teflón

5. Se llena la autoclave con 2 L de electrolito, se coloca la tapa, los tornillos y éstos se aprietan a un valor de 125 lb/ft con una secuencia en forma de cruz para asegurar el sello del recipiente (Figura 42).



Figura 42. Apriete de los tornillos de la tapa de la autoclave con torquímetro

6. El electrodo de referencia y el flujo de retorno hacia el recirculador, tienen un sistema de enfriamiento conectado a un chiller donde se logra mantener una temperatura de 25°C. Finalmente se conecta el canal del potencióstato a los 3 electrodos y se verificó el cambio de voltaje entre el electrodo de referencia y el de trabajo con un multímetro como se puede observar en la Figura 43.

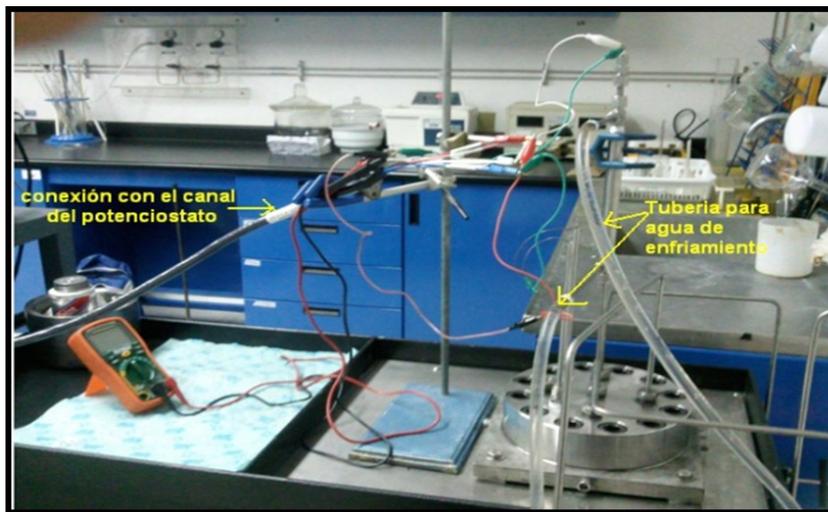


Figura 43. Conexión para iniciar con la prueba a alta temperatura

7. El sistema de Autoclave cuenta con un controlador PLC acoplado a una computadora donde se ajustan y monitorean los parámetros de temperatura, presión y flujo del sistema de recirculación con límites de seguridad máximos y mínimos (Figura 44).



Figura 44. Sistema de cómputo con software para controlar la Autoclave

8. El calentamiento del sistema se lleva a cabo de manera escalonada, desde temperatura ambiente hasta 170°C con una velocidad de calentamiento de 0.5°C/min. El primer escalón de estabilización fue a los 85°C durante 15 min., el siguiente se aplicó a 127.5°C, el tercero escalón fue al 90% de 170°C (153°C), incrementándose la temperatura hasta llegar al 100%. Las condiciones de presión y temperatura usadas para este trabajo se seleccionaron de una turbina de vapor actualmente trabajando en la central geotérmica los Azufres, en la Tabla 16 se muestran las condiciones de operación de diferentes turbinas de vapor encontradas en la literatura, con respecto a los parámetros de operación de diferentes turbinas en la unidad de los Azufres.²⁶

Turbinas de Vapor	Capacidad de Generación	Alimentación de vapor
Unidad 2 "Wayang Windu", Indonesia	117 MW	1.07 MPa a 182.8°C
Unidad 6 "Svartsengi", Iceland	33.33 MW	0.65 MPa a 161.8°C
Unidad en "Kawerau", NewZealand	113.67 MW	1.33 MPa a 195°C
Unidad 2,3,4,5 "Los Azufres", México	25 MW	0.8 MPa a 170.4°C

Tabla 16. Características de trabajo de algunas turbinas de vapor

9. Para mantener la presión de trabajo con el aumento de la temperatura, se dispone de una válvula de alivio de alta precisión conectada a la salida del flujo de recirculador, como se muestra en la Figura 45.



Figura 45. Válvula de alivio para regular la presión del sistema de autoclave

- Una vez alcanzada la temperatura y presión deseada se procede con las pruebas electroquímicas, monitoreando primero el potencial a circuito abierto con respecto al tiempo (E_{ocv} vs t) durante 24 hrs; tiempo suficiente para lograr la estabilización del sistema. Posterior a ello se inició con la prueba de impedancia barriendo en un rango de frecuencias de 10,000 kHz a 10,000 mHz a partir del potencial a circuito abierto; por último se realizó la técnica de curvas de polarización aplicando un sobre potencial de -300 mV a +800 mV a partir del potencial de corrosión, con una velocidad de barrido de 0.48 mV/seg.

4. Resultados

Los polvos de Diamalloy y MCrAlY, así como el alambre de NiCr (55T) se caracterizaron por las técnicas de EDS, DRX, y metalografía para validar su composición y estructura inicial con respecto a las fichas técnicas. A su vez se compararon estos resultados con los depósitos para identificar la presencia de nuevas fases o cambios en la estequiometría presente.

4.1. Caracterización del Recubrimiento NiCr

El recubrimiento NiCr aplicado por la técnica de arco eléctrico, requiere de un recubrimiento primario Ni-Al como una práctica establecida. La Figura 46 muestra los espectros de energía dispersiva (EDS) tanto del recubrimiento primario como del recubrimiento NiCr (55T). Estos microanálisis se comparan con los alambres iniciales donde se puede observar que para cada uno de ellos no hay elementos contaminantes después de su deposición.

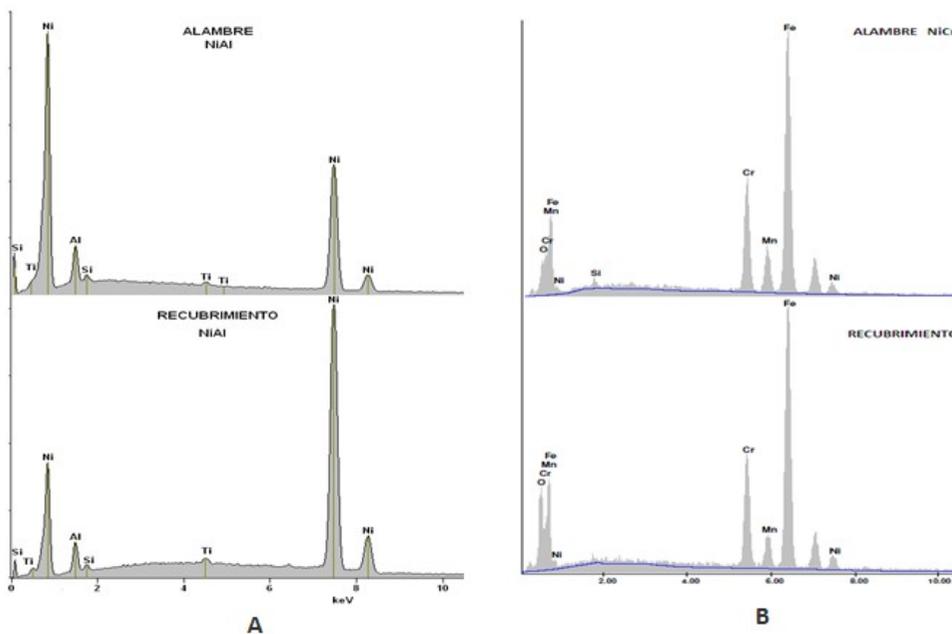


Figura 46. Imágenes por EDS; A) Composición del alambre y recubrimiento de anclaje NiAl, B) Composición del alambre y recubrimiento NiCr 55T

En las Tablas 17 y 18 se muestra los resultados del microanálisis por EDS de los alambres Ni-Al y NiCr (55T) donde se observa que después de la deposición no hay cambios relevantes en la composición del recubrimiento con respecto al alambre empleado para su proyección térmica, ni la presencia de elementos contaminantes.

Elemento	% Peso	
	Alambre	Recubrimiento
Ni	93.95	93.33
Al	4.95	5.08
Si	0.69	0.69
Ti	0.90	0.90

Tabla 17. Composición del recubrimiento de anclaje Ni-Al

Elemento	% Peso	
	Alambre	Recubrimiento
Fe	70.87	68.36
Cr	17.35	16.92
Mn	6.66	4.28
Si	0.87	---
Ni	4.25	4.84

Tabla 18. Composición del recubrimiento de acabado con NiCr (55T)

A través del mapeo realizado en el corte transversal del recubrimiento NiCr (55T), observamos la distribución de los elementos presentes (Figura 47). Donde para el recubrimiento primario de Ni-Al, se identifica claramente la interface rica en Ni con trazas de aluminio. El recubrimiento de acabado NiCr (55T) muestra una matriz de hierro y cromo con dispersiones de Níquel y Manganeso.

Por medio de DRX se caracterizó la microestructura de los alambres Ni-Al y NiCr (55T), así como de sus respectivos recubrimientos. En la Figura 48 se muestra el patrón de DRX para el alambre y el recubrimiento de Ni-Al donde se identificó la presencia de los picos característicos de Ni(Al) y Al_2O_3 ; éste último con baja intensidad relativa por lo que se puede inferir que se encuentra en una mínima proporción en el recubrimiento. Así mismo, nos indica que durante el proceso de proyección térmica, el aluminio contenido en la muestra es susceptible de oxidarse al estar en contacto con el medio ambiente. En la Tabla 19 se muestran las características de las estructuras cristalinas para el alambre y recubrimiento Ni-Al.

La Figura 49 se muestran los patrones de difracción de rayos-X tanto del alambre como del recubrimiento de NiCr(55T). Los microconstituyentes propios para éste recubrimiento antes de la deposición corresponden a $FeNi_3$, Cr_2Ni_3 y Ni. Después de la deposición se identifica la presencia de $FeNi_3$, Cr_2Ni_3 , NiAl y FeAl; la presencia del compuesto FeAl fue detectada en el recubrimiento como resultado la interacción del material con el recubrimiento intermedio Ni-Al durante el proceso de deposición. En la Tabla 20 se muestran las características de las especies cristalinas encontradas en el difractograma del recubrimiento NiCr (55T).

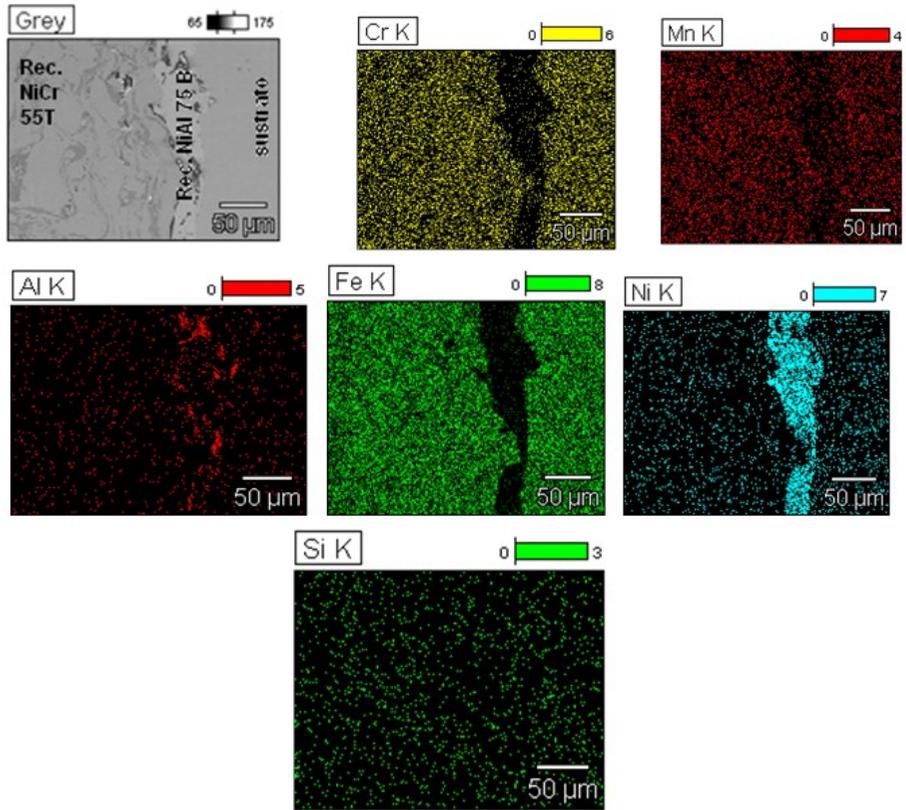


Figura 47. Mapeo realizado al corte transversal del recubrimiento NiCr (55T) con la interface de Ni-Al donde se puede apreciar la ubicación de los elementos que lo constituyen

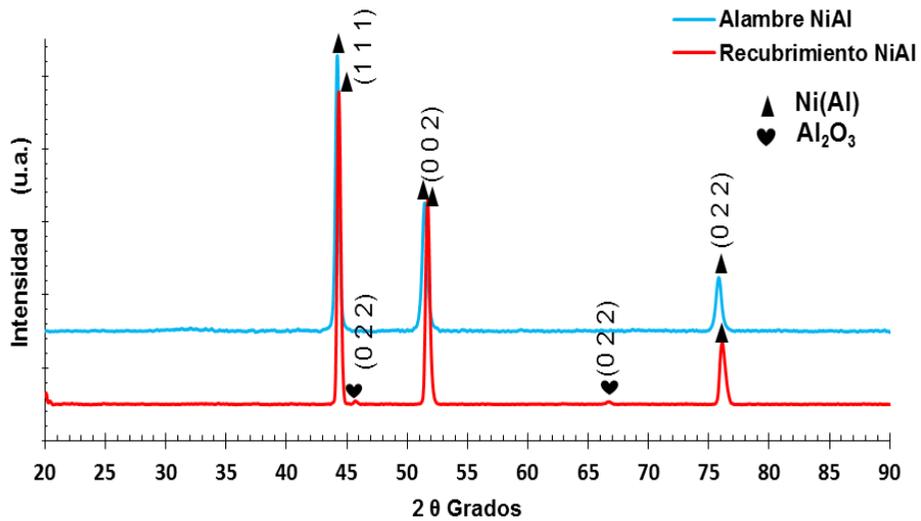


Figura 48. Difractograma de la capa Ni-Al depositada sobre acero inoxidable 304

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% Peso
Alambre Ni-Al	Ni(Al)	3.549	52.7	100
Recubrimiento Ni-Al	Ni (Al)	3.533	99.2	98.57
	Al ₂ O ₃	3.963	39.3	1.43

Tabla 19. Características de los compuestos

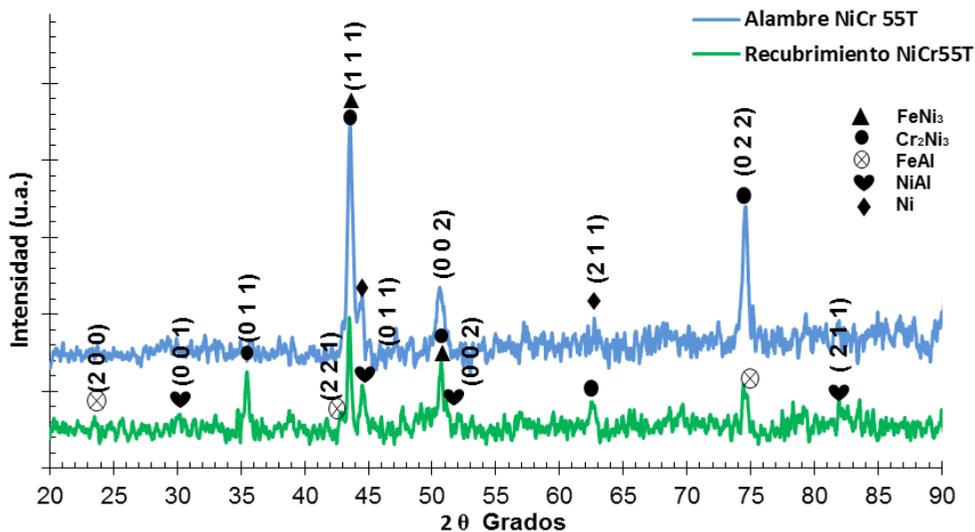


Figura 49. Difractograma del acabado con NiCr (55T)

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% Peso
Alambre NiCr (55T)	FeNi ₃	3.6026	38.1	74.59
	Cr ₂ Ni ₃	3.5815	47.4	21.26
	Ni	3.529	199.1	4.15
Recubrimiento NiCr (55T)	Cr ₂ Ni ₃	3.6008	62.4	46.20
	NiAl	2.8708	29.8	30.24
	FeAl	7.5479	999.1	3.04
	FeNi ₃	3.6018	45	20.52

Tabla 20. Características de los compuestos

4.2. Caracterización del Recubrimiento de MCrAlY

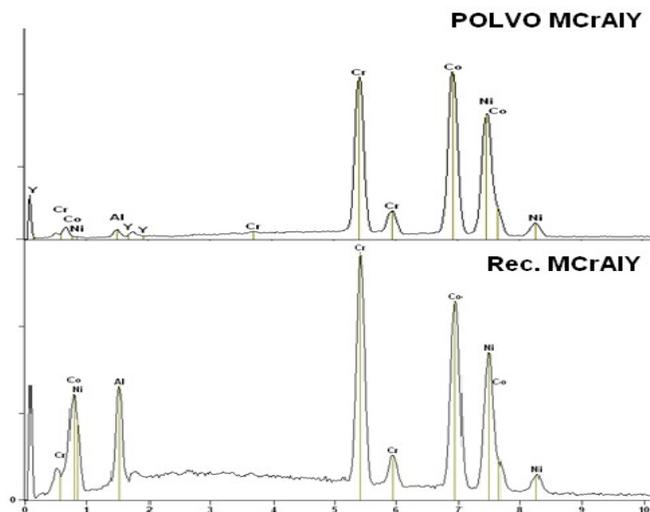


Figura 50. Espectros por EDS del polvo y recubrimiento de MCrAlY obtenido por HVOF

La Figura 50 muestra los espectros por EDS para MCrAlY tanto de los polvos como del recubrimiento depositados por la técnica de HVOF. No se observó la presencia de elementos contaminantes en el recubrimiento con respecto a los polvos iniciales. En la Tabla 21 se muestra la composición antes y después de la deposición, donde no se logra resolver la presencia del elemento Itrio en el recubrimiento posiblemente por su disolución en la matriz, en términos globales se conserva la estequiometría de los polvos iniciales.

Elemento	% Peso	
	Polvo	Recubrimiento
Al	8.0	8.13
Cr	23.06	23.46
Co	36.44	33.74
Ni	32.0	34.67
Y	0.5	—

Tabla 21. Composición Química MCrAlY

La Figura 51 muestra el mapeo por EDS de los elementos presentes en el recubrimiento de MCrAlY donde se puede diferenciar al recubrimiento a través de la dispersión de níquel, aluminio y cobalto.

Los difractogramas correspondientes al polvo y al recubrimiento de MCrAlY reportados en la Figura 52 muestran la presencia de los compuestos Cr_2Ni_3 y AlCo , para ambos casos. Es decir, las fases presentes en el polvo se conservan en el recubrimiento de metalizado, lo cual indica la estabilidad del polvo a alta temperatura. En la Tabla 22 se observa que el tamaño del cristal de Cr_2Ni_3 y AlCo crece después de la deposición, así como el compuesto Cr_2Ni_3 aumenta en composición con respecto al AlCo .

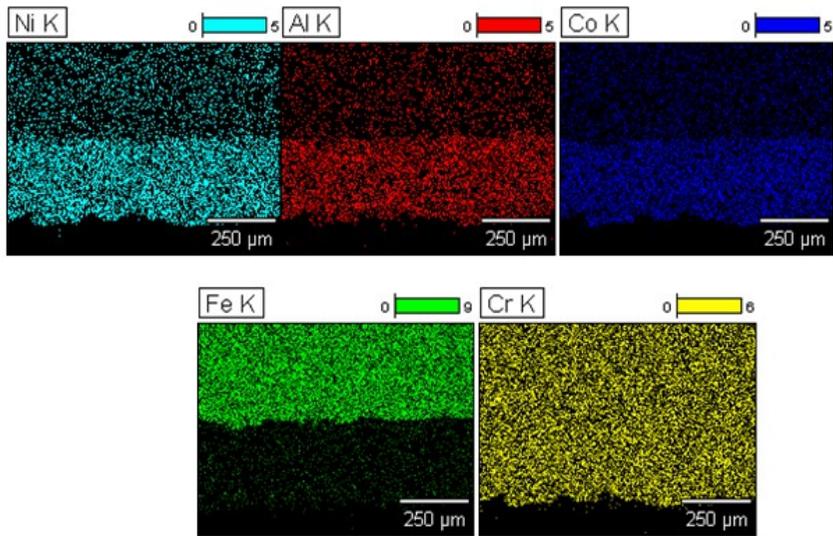


Figura 51. Mapeo por EDS del recubrimiento MCrAlY donde se puede apreciar la distribución de los elementos presentes

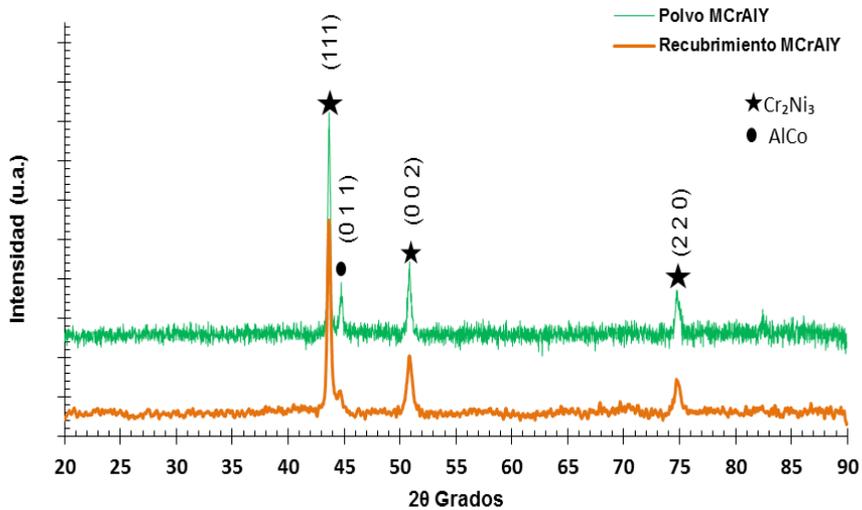


Figura 52. DRX del polvo y recubrimiento de MCrAlY

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% Peso
Polvo MCrAlY	Cr ₂ Ni ₃	3.5895	58.8	84.25
	AlCo	2.8939	17.3	15.75
Recubrimiento MCrAlY	Cr ₂ Ni ₃	3.5896	100.6	93.2
	AlCo	2.8640	118.5	6.8

Tabla 22. Características de los compuestos

4.3. Caracterización del Recubrimiento Diamalloy

En la Figura 53 se muestra los espectros del microanálisis correspondiente al polvo y al recubrimiento de Diamalloy donde se observa la presencia de oxígeno únicamente en el polvo, el cual ya no se identifica después de depositar el recubrimiento. No se reportó la presencia de elementos contaminantes ajenos a la composición original, los demás elementos Fe, Ni, Cr, Mo y W mantienen la estequiometría de la composición inicia como se observa en la Tabla 23.

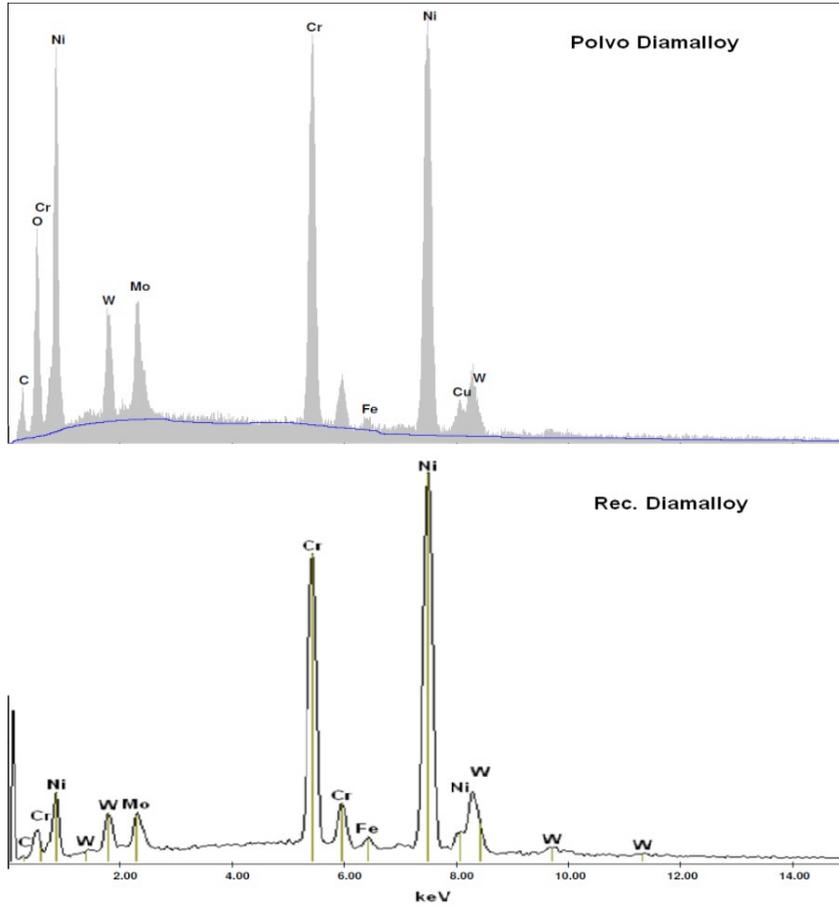


Figura 53. Microanálisis del polvo y del recubrimiento Diamalloy

Elemento	% Peso	
	Polvo	Recubrimiento
Ni	56.00	57.59
Cr	20.00	23.66
Mo	9.00	5.26
Fe	1.00	1.29
W	10.00	12.20
Cu	4.0	–

Tabla 23. Composición del recubrimiento Diamalloy

En la Figura 54 se muestra el mapeo realizado al corte transversal del recubrimiento, donde se pueden identificar la interface de éste con el sustrato. En el difractograma de la Figura 55 correspondiente al Diamalloy, se observa la formación de la fase de Cr_2O_3 durante la deposición del recubrimiento. El compuesto Cr_2Ni_3 se mantiene estable después de la proyección térmica. En la Tabla 24 se muestran los compuestos encontrados en el polvo y el recubrimiento Diamalloy se observa que el tamaño de cristal de Cr_2Ni_3 disminuye debido a la deposición.

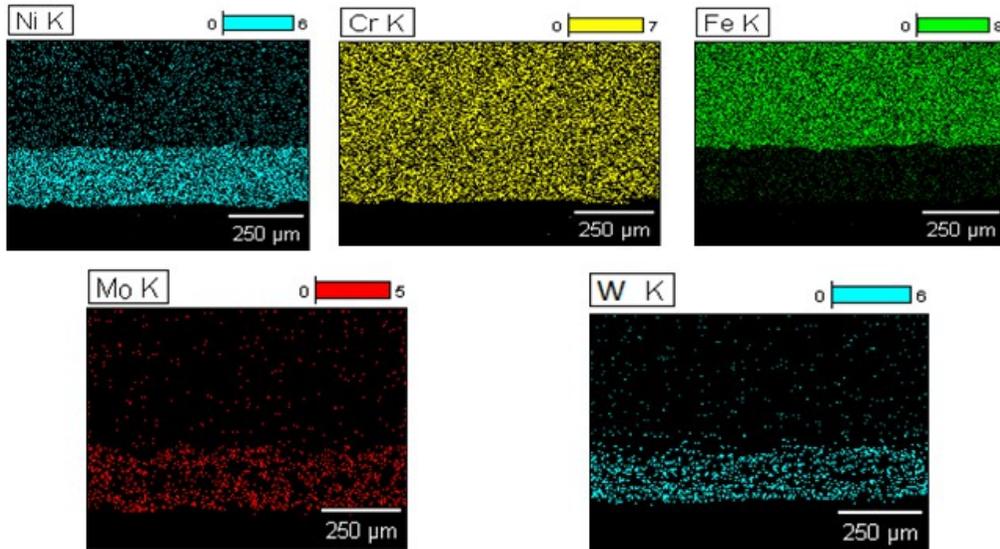


Figura 54. Mapeo del corte transversal del recubrimiento de Diamalloy

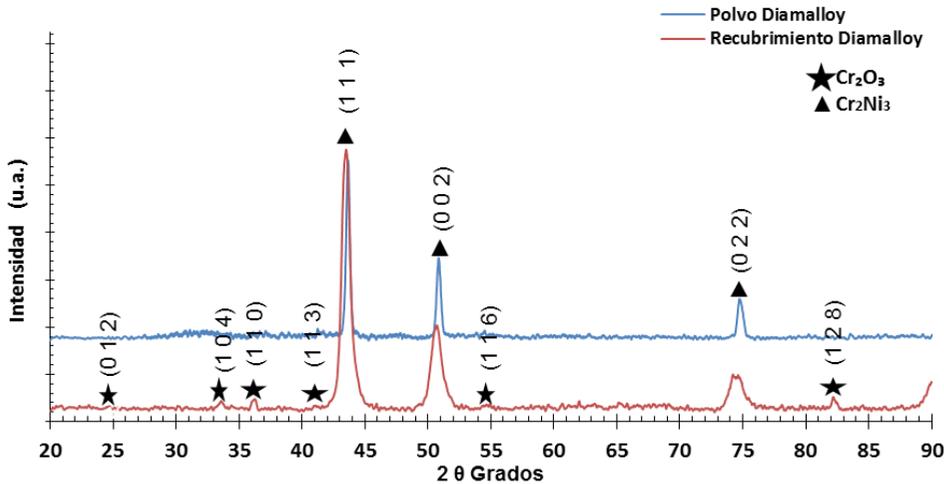


Figura 55. DRX del polvo y recubrimiento Diamalloy

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% wt
Polvo Diamalloy	Cr_2Ni_3	3.5873	55.4	100
Recubrimiento Diamalloy	Cr_2Ni_3	3.6018	12.6	96.05
	Cr_2O_3	4.9743	26.0	3.95

Tabla 24. Características de los compuestos

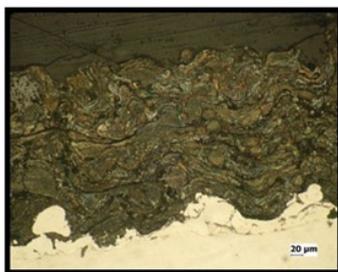
4.4. Sinterización y Caracterización de los Recubrimientos

Como parte de la evaluación electroquímica de los recubrimientos a condiciones estándar, se evaluó la velocidad de corrosión de los diferentes recubrimientos antes y después de ser sometidos a un tratamiento térmico. La sinterización fue llevada a cabo como se menciona en la sección experimental y los resultados de caracterización se muestran a continuación.

4.4.1. Resultados de NiCr 55T

Las micrografías de la Figura 56 correspondientes al recubrimiento NiCr (55T) después de su sinterización muestran una mejor interdifusión del recubrimiento de anclaje Ni-Al por lo que se mejora la adherencia del recubrimiento con el metal base. Las partículas aisladas en forma de precipitados en el cuerpo del recubrimiento se disuelven y se homogenizan con la matriz del recubrimiento, disminuyendo así la porosidad.

A. ESTADO INICIAL

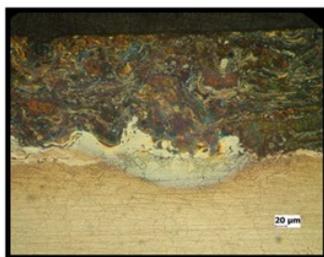


20 X

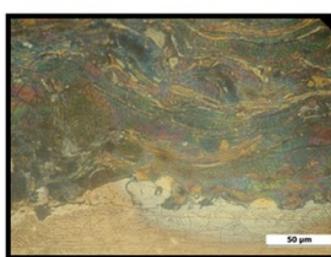


50 X

B. CON TRATAMIENTO TÉRMICO



20 X



50 X

Figura 56. Metalografías de NiCr 55T; A) Estado inicial antes de sinterizar y B) Post-tratamiento térmico

En la Figura 57 se muestra el espectro del recubrimiento NiCr (55T) sinterizado, donde se detectó la presencia de aluminio, el cual corresponde a la disolución del recubrimiento de anclaje Ni-Al. A su vez, el contenido de níquel en la matriz se incrementa por el mismo efecto de la sinterización. En la Tabla 25 se muestran los resultados del microanálisis por EDS del recubrimiento 55T después del proceso de sinterización, donde se puede observar un incremento en el contenido Ni con respecto a la composición original y la presencia del aluminio después del sinterizado.

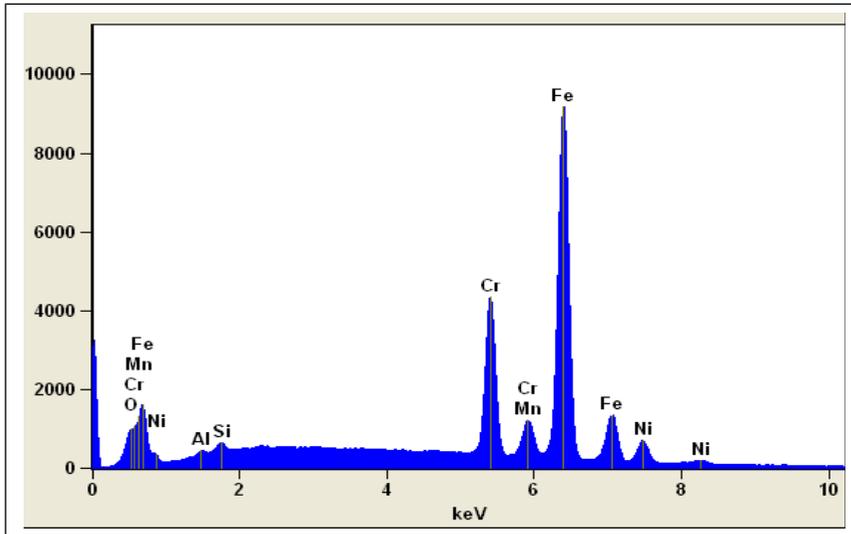


Figura 57. Microanálisis del recubrimiento NiCr (55T) después del sinterizado

Elemento	% Peso
Fe	70.49
Si	0.44
Cr	17.78
Mn	2.98
Al	0.25
Ni	8.06

Tabla 25. Composición química del recubrimiento NiCr (55T)

En la Figura 58 se muestra el mapeo del corte transversal donde se aprecia como el Níquel y el aluminio, provenientes del recubrimiento de anclaje, se difunden en la matriz del recubrimiento de acabado. En la Figura 59 se muestra el difractograma de NiCr (55T) tanto en su estado inicial como después del sinterizado. En la muestra después del tratamiento térmico se observa un incremento en el grado de oxidación ya que se encuentra la fase Fe_2O_3 ; mientras que el compuesto NiAl mostró un aumento en la intensidad de pico; para los compuestos $FeNi_3$ y Cr_2Ni_3 la intensidad de pico disminuye, lo que contribuye a la mayor estabilización del compuesto NiAl. En la Tabla 26 se puede observar la variación que existe entre los compuestos $FeNi_3$, Cr_2Ni_3 y NiAl con respecto al recubrimiento sin sinterizar reportado en la Tabla 20.

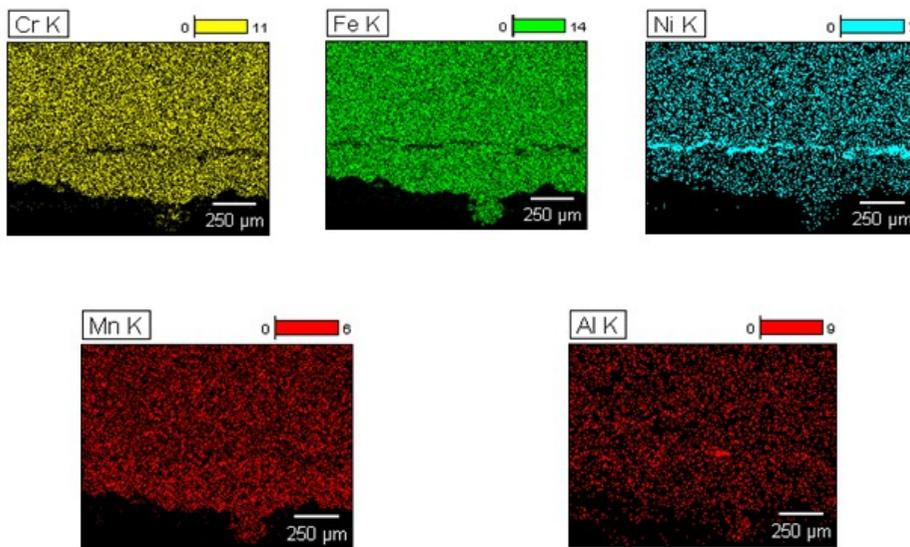


Figura 58. Mapeo del corte transversal del recubrimiento NiCr 55T sinterizado

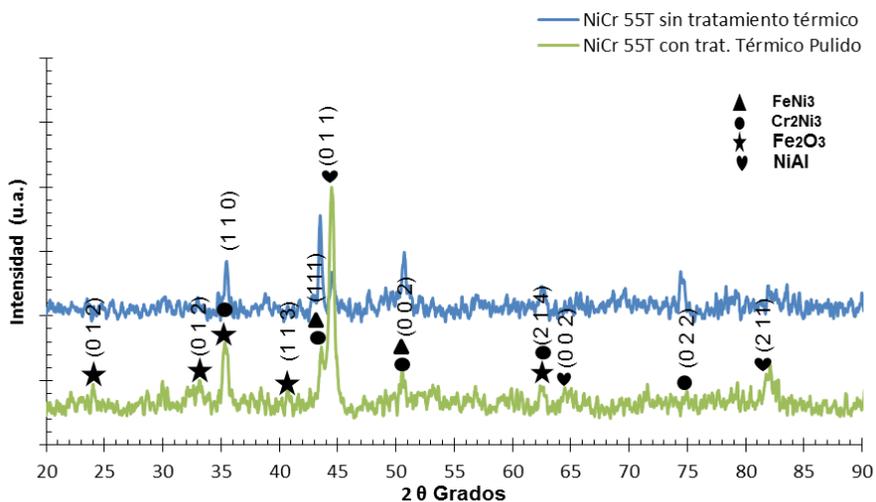


Figura 59. Comparación de los difractogramas del recubrimiento NiCr 55T en su estado inicial y sinterizado

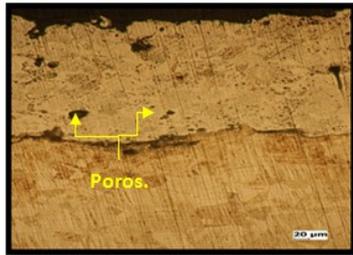
Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	%wt
NiCr (55T) Sinterizado	Cr ₂ Ni ₃	3.5975	30	11.83
	NiAl	2.8802	21.7	63.36
	Fe ₂ O ₃ (hematita)	5.0670	24.9	21
	FeNi ₃	3.5183	127.0	3.81

Tabla 26. Características de los compuestos después del proceso de sinterización

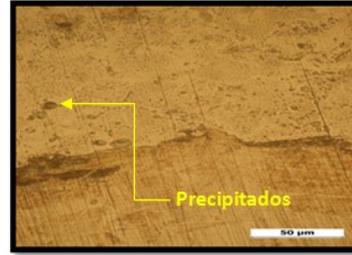
4.4.2. Resultados de MCrAlY

Los resultados de la sinterización para el recubrimiento MCrAlY mostraron una reducción significativa de la porosidad, mayor homogenización de la matriz y mejora en la adhesión del recubrimiento con el sustrato, resultado de la interdifusión del recubrimiento después del sinterizado. La porosidad disminuyó significativamente como se puede apreciar en la Figura 60.

A. ESTADO INICIAL



20 X

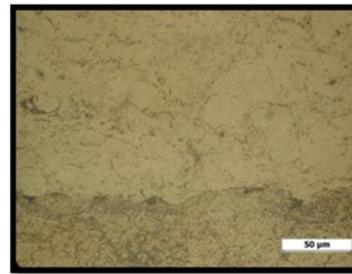


50 X

B. CON TRATAMIENTO TÉRMICO



20 X



50 X

Figura 60. Metalografías de MCrAlY; A) Estado inicial antes de sinterizar y B) Post tratamiento térmico

En la Figura 61 se muestra el espectro del recubrimiento de MCrAlY después de la sinterización donde no se reporta la presencia de oxígeno ni de algún otro elemento contaminante. Los resultados del microanálisis reportado en la Tabla 27 conservan la proporcionalidad con respecto a la composición original.

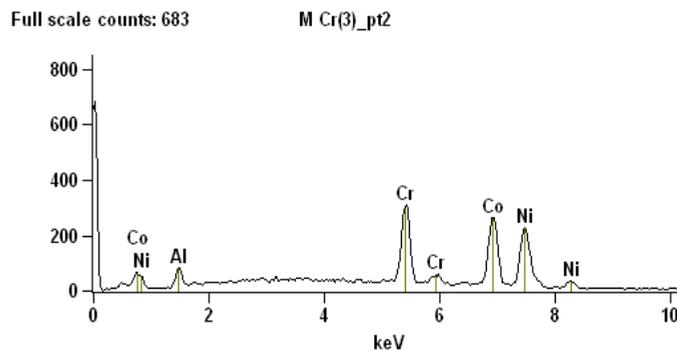


Figura 61. Microanálisis del recubrimiento MCrAlY sinterizado

Elemento	% Peso
Al	3.26
Cr	20.29
Co	38.57
Ni	37.88

Tabla 27. Composición química del recubrimiento MCrAlY sinterizado

En la Figura 62, se muestra el mapeo del corte transversal donde los principales componentes Ni, Co, Cr y Al se encuentran homogéneamente dispersos en la matriz del recubrimiento.

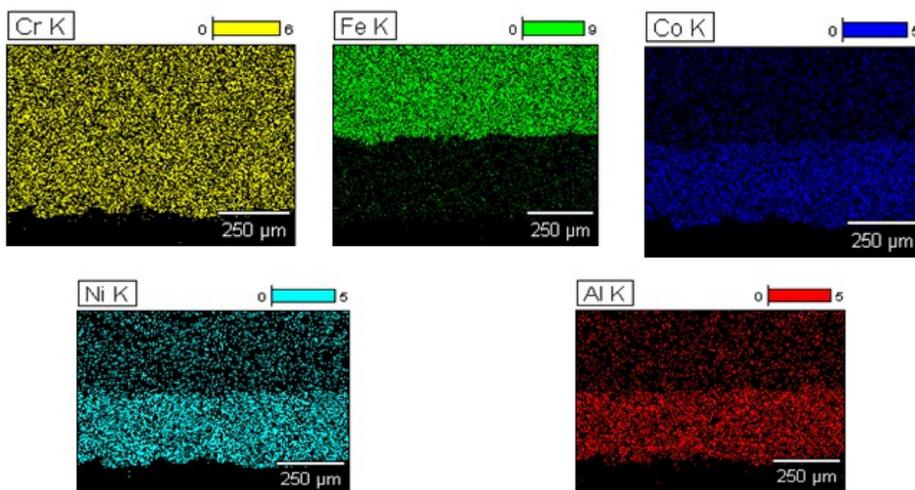


Figura 62. Mapeo del corte transversal del recubrimiento MCrAlY sinterizado

En la Figura 63 se muestran los difractogramas de MCrAlY antes y después del tratamiento térmico. Por efectos de la temperatura no se observa un cambio de fase con respecto al recubrimiento sin tratamiento térmico, sin embargo, si se distingue un aumento en la intensidad relativa del compuesto AlCo lo que denota una mayor cristalinidad de éste. En la Tabla 28 se puede observar para ambos compuestos (Cr_2Ni_3 y AlCo), una disminución del tamaño de cristal como parte de la recristalización de su estructura por efecto del tratamiento térmico.

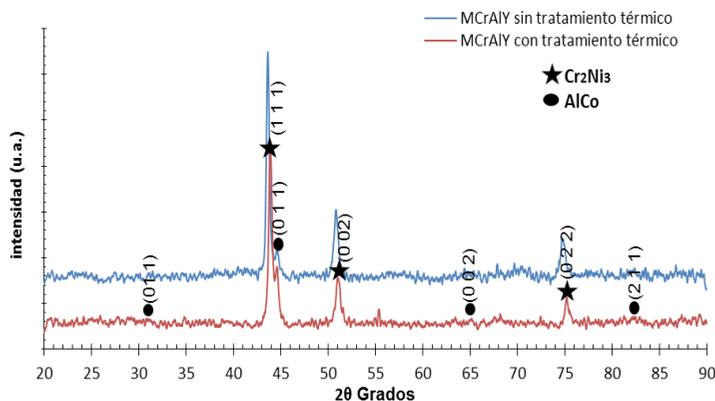


Figura 63. Difractograma de MCrAlY en su estado inicial y sin sinterizado

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% Peso
MCrAlY Sinterizado	Cr ₂ Ni ₃	3.5719	41.7	77.53
	AlCo	2.8724	43.5	22.47

Tabla 28. Características de los compuestos Cr₂Ni₃ y AlCo

4.4.3. Resultados del Recubrimiento DIAMALLOY

En la Figura 64 se muestran las micrografías correspondientes a los resultados de la sinterización para el recubrimiento Diamalloy, donde se observa una mayor homogenización de la matriz y mejora en la adhesión del recubrimiento con el sustrato.

El microanálisis del recubrimiento de Diamalloy mostrado en la Figura 65, no reporta la presencia de elementos contaminantes y se identifica la presencia de oxígeno. En la Tabla 29 se muestran los resultados de microanálisis los cuales conservan su proporción con respecto al microanálisis del recubrimiento original. La Figura 66 muestra un mapeo del corte transversal del recubrimiento de Diamalloy donde se observa la concentración de sus principales elementos como lo es el níquel y cromo.

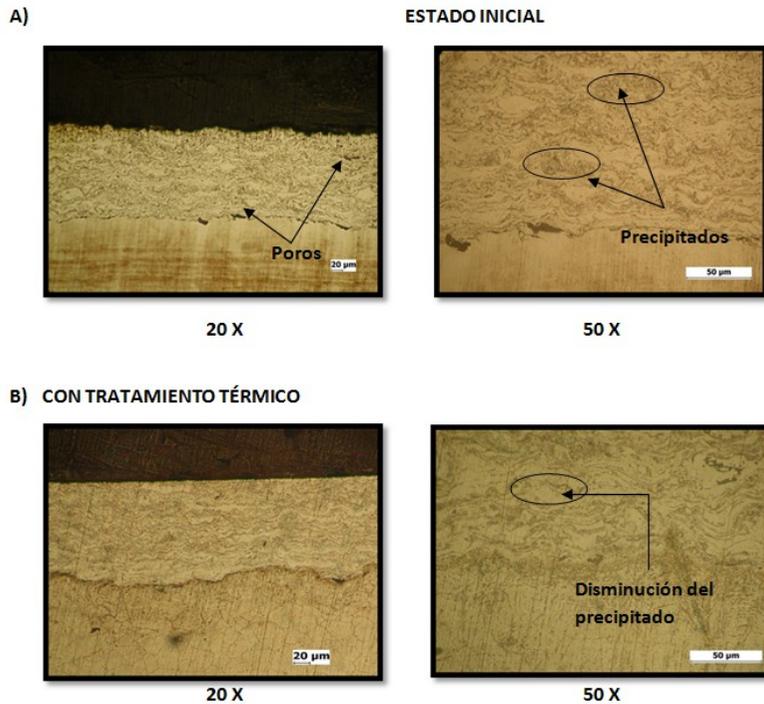


Figura 64. Metalografías de Diamalloy; A) Estado inicial antes del Sinterizado y B) Con tratamiento térmico

En la Figura 67 se muestran los patrones de difracción de rayos X del recubrimiento Diamalloy antes y después del sinterizado. Los compuestos Cr₂O₃ y Cr₂Ni₃ no presentaron ningún cambio por efecto del sinterizado, ni se reportan cambio de fase; sin embargo, el ancho medio de los picos del recubrimiento antes de la sinterización tiende a disminuir con el tratamiento térmico como resultado del crecimiento del cristal de los compuestos cuyos resultados son presentados en la Tabla 30.

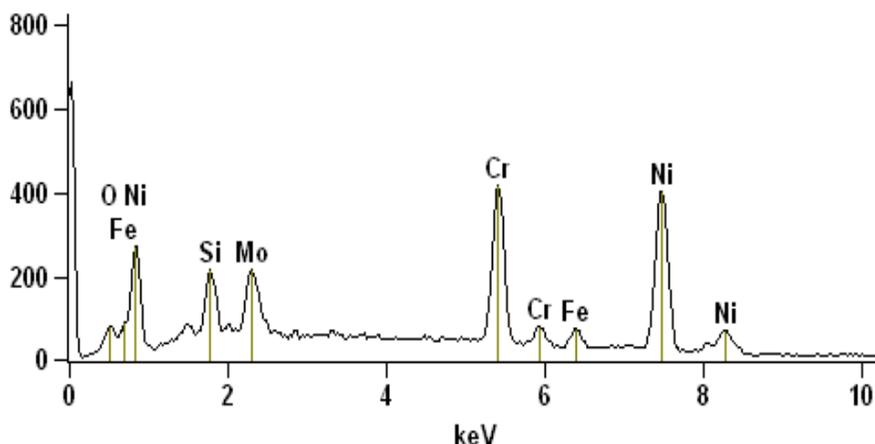


Figura 65. Microanálisis del recubrimiento Diamalloy sinterizado

Elemento	%Peso
Ni	58.59
Cr	22.91
Mo	10.46
Fe	4.03

Tabla 29. Composición química del recubrimiento Diamalloy sinterizado

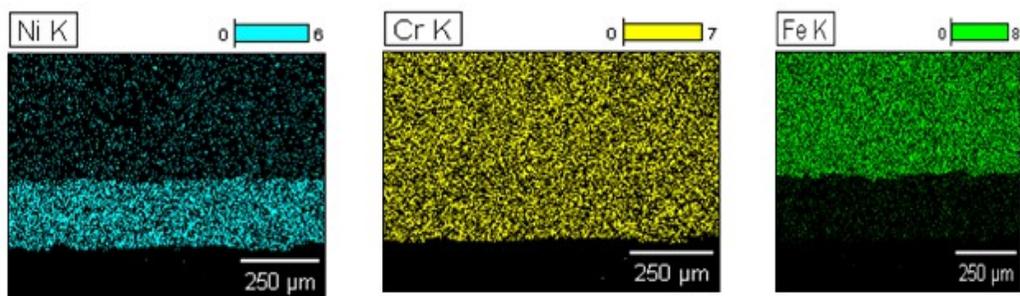


Figura 66. Mapeo del corte transversal del recubrimiento Diamalloy sinterizado

4.5. Medición de Espesor y Metalografías

Se realizó la medición del espesor de los recubrimientos NiCr 55T, MCrAlY y Diamalloy basados en la norma **ASTM B487-85 (2007)**, “Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of a Cross Section”, mediante la preparación metalográfica de corte transversal obteniéndose los resultados de la Tabla 31. En la literatura se reporta un rango del espesor del recubrimiento de 50 a 2500 µm para materiales ferrosos para ambas técnicas, aunque por la técnica de arco es común obtener mayores espesores con respecto al HVOF (véase Anexo F), tal y como se pueden observar en la Tabla 31.

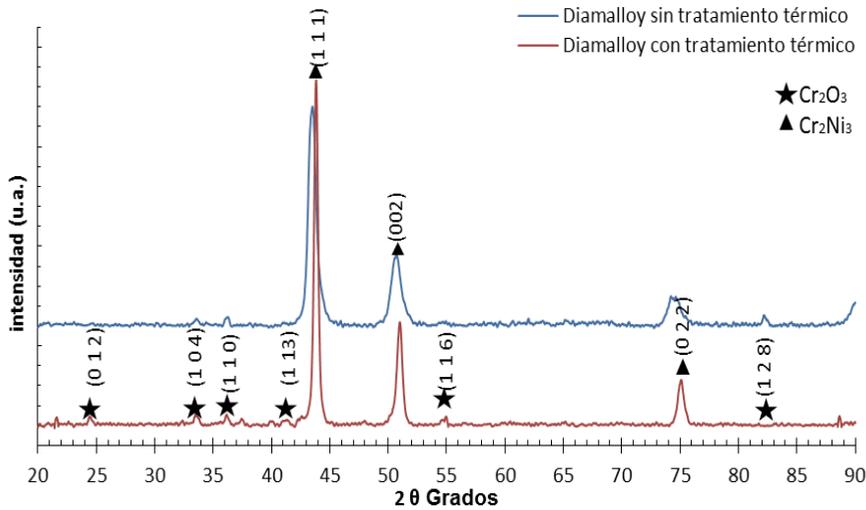


Figura 67. Difractograma de Diamalloy antes y después de la sinterización

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% wt
Diamalloy Sinterizado	Cr ₂ Ni ₃	3.5789	44.4	91.17
	Cr ₂ O ₃	4.9711	39.8	8.83

Tabla 30. Características de los compuestos

Muestra	Espesor (μm)
NiCr (55T)	361.04
MCrAlY	386.78
Diamalloy	265.60

Tabla 31. Espesor de los recubrimientos

En la Figura 68 se muestran las metalografías de los recubrimientos como se obtienen después de la depositación y antes de ser sinterizados. Se puede observar que la interface de los recubrimientos obtenidos por HVOF (MCrAlY y Diamalloy), muestra falta de adherencia con el sustrato y algunos poros aislados. Esta condición se trató de resolver con la sinterización de las muestras. Para el caso del NiCr (55T) obtenido por la técnica de arco se observa una buena adherencia del recubrimiento primario Ni-Al con el sustrato, así como una buena adherencia del recubrimiento terminal, sin embargo, se observan algunas partículas y micro-fisuras asociadas a una falta de fusión, por lo que de igual forma se busca resolver estos problemas mediante un tratamiento térmico.

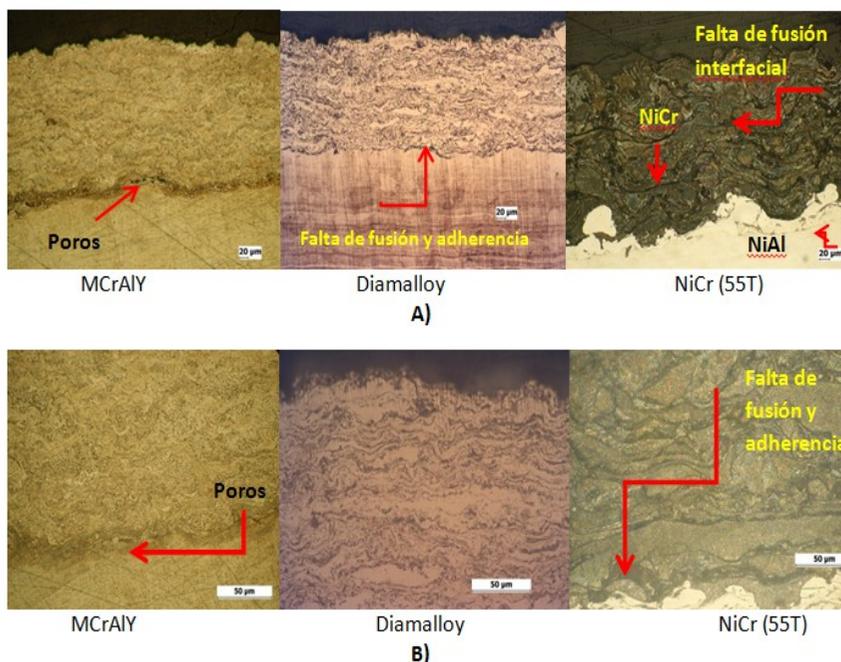


Figura 68. Metalografías de los recubrimientos: A) a 20X, B) a 50X

4.6. Resultados de las Pruebas Electroquímicas a Temperatura Ambiente con y sin sinterizado

Para conocer las características electroquímicas iniciales de los recubrimientos y del sustrato, se utilizó la técnica de curvas de polarización (C_p) a temperatura ambiente. Se monitoreó el potencial a circuito abierto durante 12 horas de las cuales cada hora se registraba una resistencia a la polarización (con un rango de ± 25), concluyendo finalmente con la obtención de la curva de polarización. Los resultados fueron monitoreados contra el electrodo de Ag/AgCl y convertidos al electrodo normal de Hidrógeno. Además se obtuvo el comportamiento de la velocidad y potencial de corrosión con respecto al tiempo a partir de la resistencia a la polarización. En la Figura 69 se observa cómo se comporta el potencial de corrosión de cada uno de los recubrimientos (con y sin sinterizado) así como el sustrato con respecto al tiempo de exposición. Todos los recubrimientos muestran una buena estabilización del potencial de corrosión a lo largo de las 12 horas de monitoreo; para los recubrimientos sinterizados se puede observar un desplazamiento hacia potenciales negativos con respecto a los recubrimientos sin sinterizar, solo el sustrato de SS304 requiere de un mayor tiempo para su estabilización con una tendencia hacia potenciales positivos.

En la Figura 70 se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión en función del tiempo, la cual fue obtenida a partir de la técnica de resistencia a la polarización a lo largo de las 12 horas de exposición. Todos los recubrimientos mostraron tener una velocidad de corrosión mayor que la del sustrato; por lo que a temperatura ambiente, estos recubrimientos (con y sin sinterizado), no son una barrera de protección contra la corrosión para el acero inoxidable. Los datos obtenidos por R_p fueron comparados con los datos de densidad de corriente de las curvas de polarización mostradas en la Figura 71. Para el análisis de las mismas se recurrió a la extrapolación de Tafel; la comparación de los resultados se muestra en la Tabla 32, en la cual se observa una buena correlación de los resultados por medio de las dos técnicas.

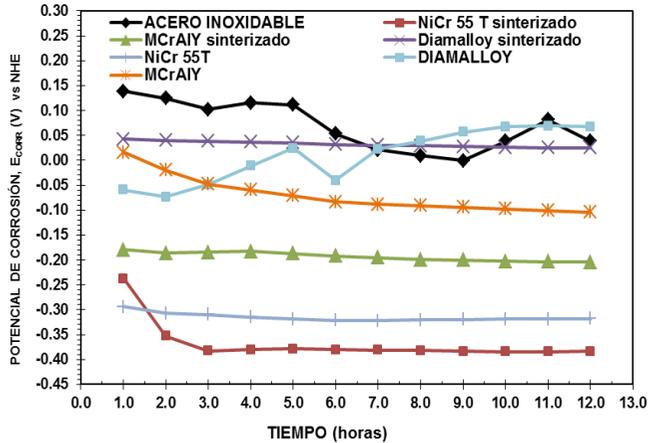


Figura 69. Gráfico que muestra el comportamiento del Potencial de corrosión vs Tiempo de los recubrimientos y el sustrato expuestos al FGM a 25°C y presión atmosférica

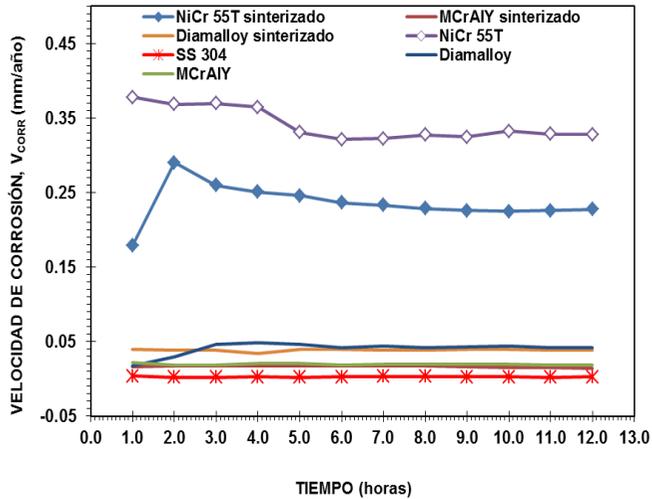


Figura 70. Comportamiento de la Velocidad de corrosión de los recubrimientos y el sustrato con respecto al tiempo

En la Figura 71 se muestra el comportamiento de la curva de polarización del acero inoxidable con respecto a los recubrimientos con y sin sinterizado; donde se observa para los recubrimientos MCrAlY y NiCr (55T) sin sinterizar; que éstos muestran una rama anódica amplia lo cual indica que el proceso dominante en esta pendiente es controlado por la transferencia de carga del recubrimiento, a su vez, este comportamiento está asociado con un ataque por corrosión de tipo generalizada. La intersección de las pendientes (anódicas y catódicas) con el potencial de corrosión nos arroja un valor de densidad de corriente mayor con respecto al sustrato, lo cual está relacionado con una mayor velocidad de corrosión.

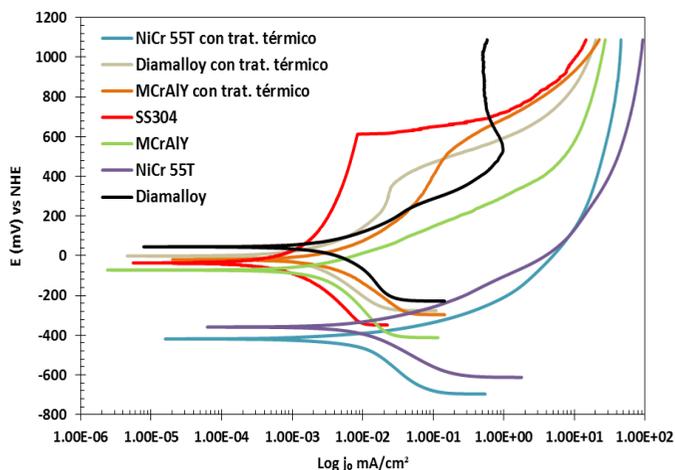


Figura 71. Curvas de Polarización de los recubrimientos y el sustrato SS304 en fluido geotérmico Modificado a 25°C

Medio corrosivo FGM	E _{corr} (mV)	i _{corr} (A·cm ⁻²)	Cp	Rp
			V _{corr} (mm año ⁻¹)	V _{corr} (mm año ⁻¹)
Acero inoxidable	-32.174	3.06E-07	0.0032	0.0039
NiCr 55T	-357.214	8.79E-06	0.1039	0.3281
NiCr 55T sinterizado	-410.00	7.14E-06	0.0844	0.1780
MCrAlY	-71.659	1.73E-06	0.0177	0.0188
MiCrAlY sinterizado	-19.091	1.35E-06	0.0138	0.0169
Diamalloy	44.660	4.82E-06	0.0561	0.0422
Diamalloy sinterizado	-1.777	1.47E-06	0.0172	0.0387

Tabla 32. Resultados de Velocidad de corrosión de Recubrimientos y sustrato en FGM

El recubrimiento Diamalloy muestra que alrededor de los 500 mV se presenta una inflexión correspondiente a una disminución en el intercambio de corriente la cual se mantiene constante hasta finalizar el experimento; este comportamiento se traduce como una pasivación del mismo. En el caso de los recubrimientos con sinterizado se observó que el comportamiento en las curvas de polarización de MCrAlY y Diamalloy cambia en la rama anódica la cual se acorta dejándose ver una pequeña transpasivación, mientras que en el recubrimiento NiCr (55T) no se observa cambio alguno en la tendencia de la curva aunque es notorio el desplazamiento del potencial de corrosión hacia rangos más negativos. Para el acero inoxidable el comportamiento coincide con el reportado en la literatura, donde el área anódica es controlada por la transferencia de masa y relacionados con la formación de la capa protectora de Cr₂O₃. El rango de potencial de protección de este material es de -50 a 600 mV vs el electrodo de hidrógeno. Los valores de velocidad de corrosión de cada uno de estos materiales se presentan en la Tabla 32, en donde se destaca al recubrimiento MCrAlY como el recubrimiento con menor velocidad de corrosión con respecto a Diamalloy y NiCr (55T); de igual forma se puede observar que el proceso de sinterizado mejora el comportamiento electroquímico de cada recubrimiento con respecto a sí mismo, el cual se ve reflejado en una disminución de la velocidad de corrosión aunque no es lo suficientemente baja comparada con la velocidad de corrosión del sustrato.

La Figura 72 muestra las metalografías después de la exposición donde para el acero inoxidable 304 el ataque de corrosión es característico por picadura, mientras que para los recubrimientos NiCr (55T), Diamalloy y MCrAlY el ataque se muestra como una forma de corrosión generalizada.

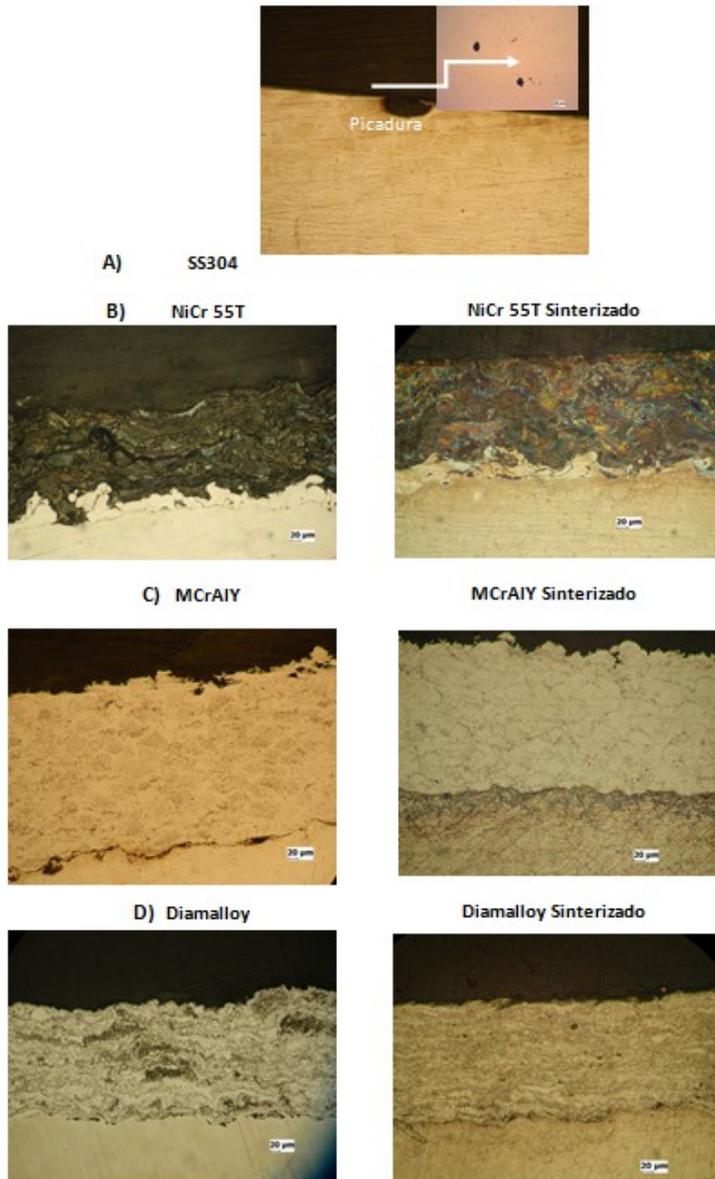


Figura 72. Metalografías de los recubrimientos a 20X después de ser expuestos al FGM a temperatura ambiente: A) SS304, B) NiCr 55T con y sin sinterizado, C) MCrAlY con y sin sinterizado y D) Diamalloy con y sin sinterizado

4.7. Resultados Electroquímicos a Alta Temperatura

Antes de iniciar las pruebas electroquímicas en la autoclave se definió el tiempo en el que se estaría monitoreando el potencial a circuito abierto. La norma “NACE STANDARD TM0171-95” indica que para realizar una prueba electroquímica el potencial debe ser monitoreado mínimo 12hr para observar la estabilización del sistema; este criterio se utilizó para las pruebas a temperatura ambiente. Sin embargo, las 12 h de estabilización no fueron suficientes a alta temperatura por lo que se requirió de un tiempo de estabilización de 24 horas como se observa en la Figura 73. Posterior a las 24 horas de estabilización se inició con las pruebas de impedancia y curvas (Cp). En el gráfico de la Figura 73 se aprecia que el Acero Inoxidable y el recubrimiento NiCr (55T) tienen potenciales muy cercanos, mientras que el MCrAlY y Diamalloy se estabilizan a potenciales más negativos con mayor estabilidad a lo largo de las 24hrs de prueba.

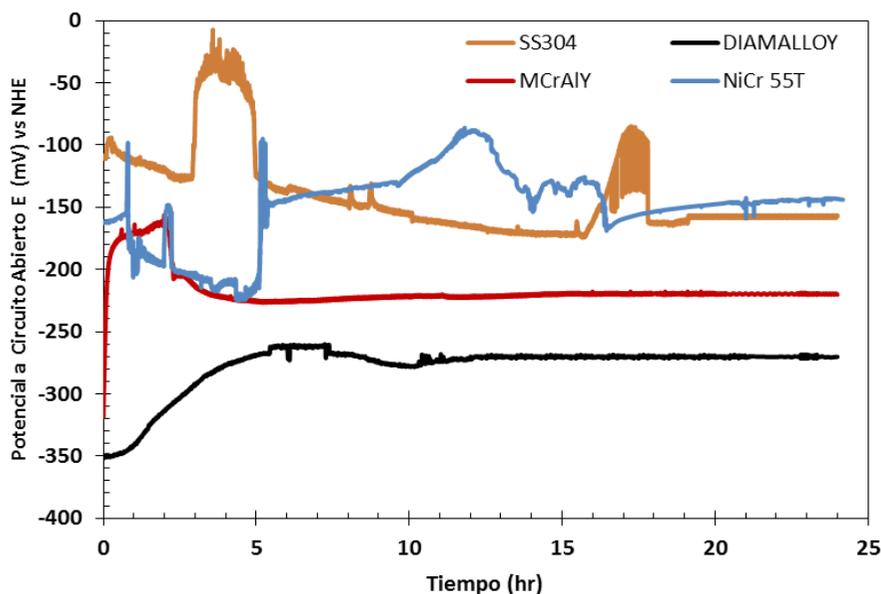


Figura 73. Potenciales a circuito abierto obtenidos en el sistema de autoclave para los recubrimientos y el sustrato por un periodo de 24 horas

4.7.1. Resultados de Curvas de Polarización a Alta Temperatura

En la Figura 74 se muestra el comportamiento de las curvas de polarización a alta temperatura, donde se observa que para el sustrato y los recubrimientos expuestos a FGM a 170 °C, tienen potenciales de corrosión negativos muy cercanos entre sí. Para todos los materiales expuestos se presenta una inflexión en la rama anódica, la cual corresponde con la pasivación del material debido a la formación de óxidos sobre la superficie del recubrimiento, esto conlleva a que el intercambio de carga quede limitado en la zona anódica y la i_{corr} dependa del proceso catódico. Los recubrimientos Diamalloy y MCrAlY muestran un rango de protección mayor con respecto al acero inoxidable (de -175 a +519 mV); esto puede estar relacionado a que los productos formados sobre la superficie de estos dos recubrimientos son estables y que reducen la transferencia de carga. Para el recubrimiento depositado por arco eléctrico NiCr (55T) la rama anódica muestra una reducción de la corriente a partir de los -185 mV donde el intercambio de

corriente debida a la pasivación del material se mantiene hasta los -110 mV, por lo que su rango de pasivación es pequeño con respecto al sustrato y a los recubrimientos por HVOF (Diamalloy y MCrAlY).

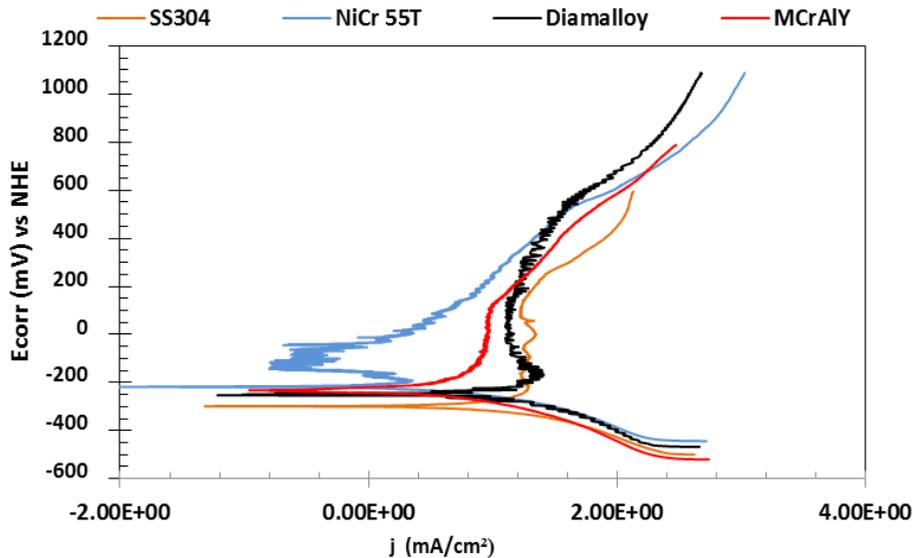


Figura 74. Curvas de polarización de los recubrimientos y el sustrato expuestos a alta temperatura (170°C y 0.8 MPa de presión) en la autoclave

Las densidades de corriente calculadas a partir de la extrapolación de Tafel arrojan bajos valores de velocidad de corrosión para todos los recubrimientos, demostrándose que éstos son buenos protectores para el acero inoxidable. Los datos de velocidad de corrosión obtenidos se muestran más adelante en la Tabla 34.

4.7.2. Resultados de Impedancia a Alta Temperatura

Dentro de este trabajo de investigación, una de las interrogantes era la posibilidad de aplicar la técnica de EIS (Espectroscopia de Impedancia Electroquímica) para obtener espectros de impedancia a alta temperatura, por lo que se realizaron ensayos para cada uno de los recubrimientos y el sustrato. La obtención de resultados de dicha técnica fue posible una vez que se logró que el sistema estuviese en equilibrio. Se realizó un barrido de frecuencias de 10 kHz a 10 mHz partiendo del potencial a circuito abierto y ajustando una amplitud de 10 mV, graficando 6 puntos por cada década. En la Figura 75 se muestran los resultados de impedancia de los diferentes recubrimientos. En todos los casos, la tendencia de los gráficos de Nyquist es la formación de un semicírculo, sin embargo, solo en MCrAlY se observa una mayor definición. Este comportamiento es interpretado como la resistencia de los recubrimientos debido a la formación de la capa de óxidos sobre ellos, lo cual concuerda con lo observado en la rama anódica de las curvas de polarización de la Figura 74. Los resultados mostraron repetitividad en las 3 mediciones para cada muestra, además de ser consistentes con la respuesta. Debido a la forma de los gráficos de Nyquist, se recurrió al uso de elementos de fase constante (CPE) calculados a partir de la Ecuación 1, los cuales son aplicables para sistemas donde la capacitancia no es ideal. El ajuste se llevó a cabo mediante el software “Eclab” del equipo BioLogic, donde se pudo obtener un circuito eléctrico equivalente ilustrado en Figura 76, constituido por 2

resistencias y un capacitor, los cuales representan un circuito Randles característico de la resistencia del electrolito y la conformación de la doble capa electroquímica entre la solución y el recubrimiento.

$$Y = Y_p (j\omega)^a \quad (1)$$

Donde:

Y_p : es una constante independiente de la frecuencia con dimensiones $\mu\text{F}/\text{cm}^2\text{s}^{1-a}$.

a : es un exponente que tiene valores $0 < a < 1$ y está relacionado con el ancho de la distribución del tiempo de relajación del sistema.

$$j = \sqrt{-1}$$

ω : es la frecuencia angular = $2\pi f$

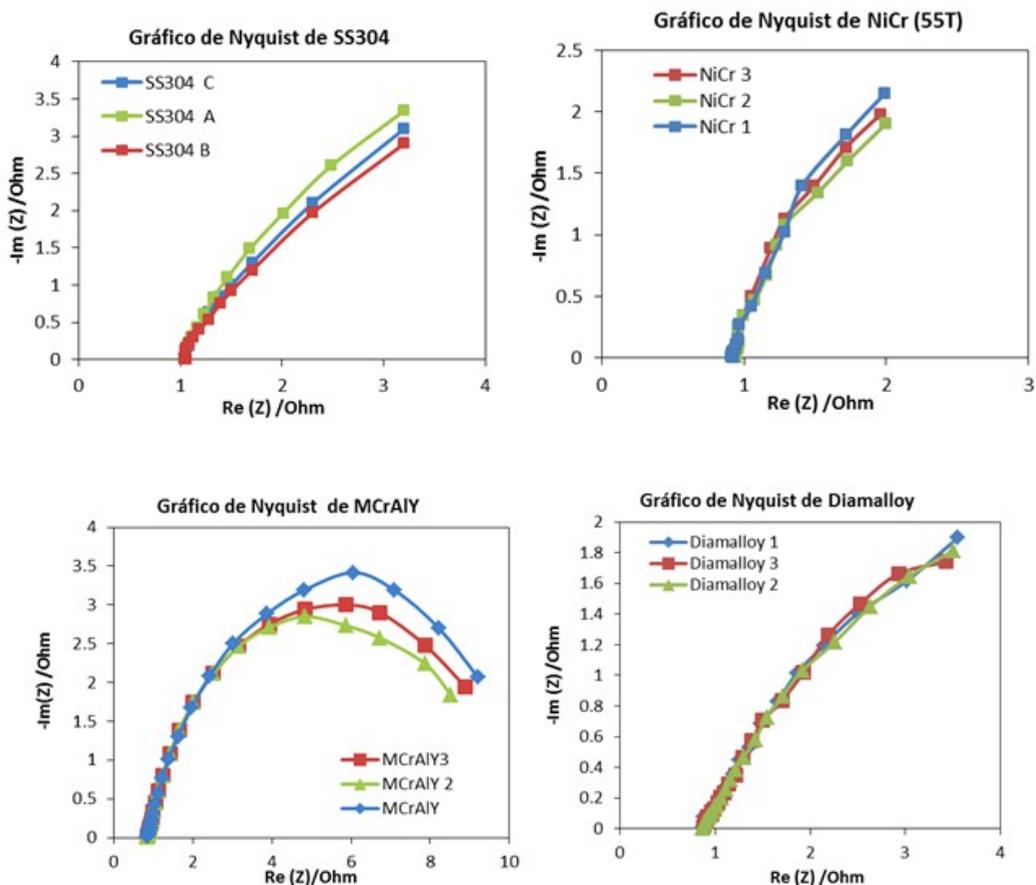


Figura 75. Gráficos Nyquist obtenidos para los recubrimientos y el sustrato a 170°C: A) SS304, B) NiCr (55T), C) MCrAlY, D) Diamalloy

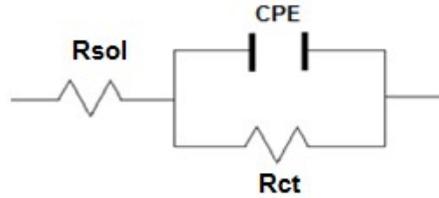


Figura 76. Circuito equivalente para los recubrimientos y el sustrato sometidos a alta temperatura

En la Figura 77 se muestra la corrección para cada uno de los diagramas Nyquist donde se observa que el circuito eléctrico equivalente propuesto ajusta correctamente con los espectros de impedancia experimentales.

Los parámetros obtenidos a partir del ajuste se muestran en la Tabla 33 donde se observa el valor de las resistencias del sustrato y los recubrimientos. Sobresale la mayor resistencia del recubrimiento MCrAlY, la cual está asociada con una disminución de la transferencia de carga y conlleva a una disminución en la velocidad de corrosión.

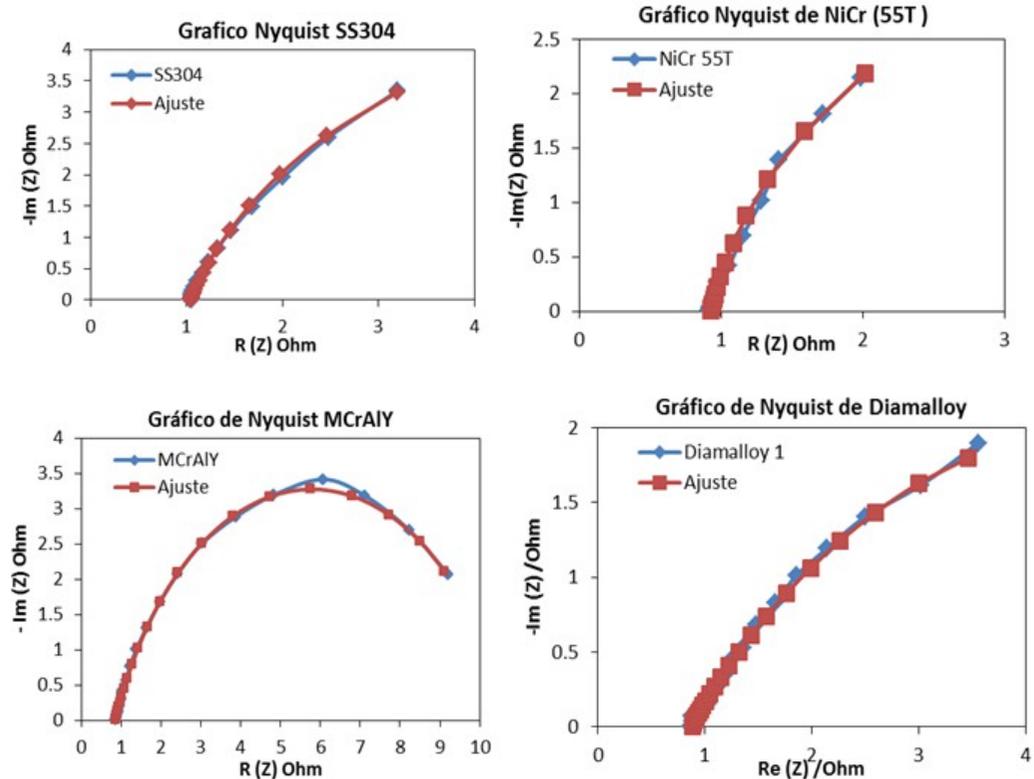


Figura 77. Gráficos de Nyquist de los recubrimientos y el sustrato ajustados con el circuito equivalente: A) SS304, B) NiCr (55T), C) MCrAlY, D) Diamalloy

Material	R_{sol} Ohm	CPE $F \cdot s^{(a-1)}$	a	Rct Ohm/cm ²
SS304	1.046	2.209	0.8351	7.12
MCrAlY	0.8496	0.248	0.746	9.87
NiCr 55 T	0.925	4.385	0.892	8.329
Diamalloy	0.8693	1.128	0.574	8.52

Tabla 33. Parámetros obtenidos en el ajuste de los espectros de impedancia a alta temperatura

En la Tabla 34 se observan los valores de velocidad de corrosión obtenidos mediante las técnicas de CP y EIS para alta temperatura. Todos los recubrimientos reportaron una menor velocidad de corrosión comparada con el sustrato (SS304), con una tendencia a pasivarse. Destaca el MCrAlY con una menor velocidad de corrosión de 15.3797 mm/año obtenida mediante las curvas de polarización y 14.1863 mm/año mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. La tendencia de los resultados entre ambas técnicas fue consistente, así mismo, se demostró que la realización de ensayos electroquímicos en este tipo arreglo experimental a alta temperatura fue posible.

Medio corrosivo FGM	E_{corr} (mV) vs NHE	B Exp V	i_{corr} (A cm ⁻²)	Cp	EIS
				V_{corr} (mm año ⁻¹)	V_{corr} (mm año ⁻¹)
SS304	-298.806	0.0233	2.33E-02	77.3200	33.7720
MCrAlY	-232.834	0.0135	1.35E-02	15.3797	14.1863
NiCr55T	-217.060	0.0121	1.21E-02	18.6981	15.0542
Diamalloy	-235.226	0.0209	2.09E-02	63.4945	25.3897

Tabla 34. Comparación de Resultados entre las Velocidades de corrosión a alta Temperatura

4.8. Caracterización Final de los Recubrimientos

Todos los recubrimientos fueron caracterizados después de su exposición en la autoclave, encontrándose la formación de precipitados sobre la superficie en los recubrimientos MCrAlY y Diamalloy principalmente. A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante MEB, EDS, DRX y Metalografía.

4.8.1. Caracterización Final del Recubrimiento NiCr (55T) Expuesto a Alta Temperatura

En la Figura 78 se muestra el microanálisis obtenidos por EDS del recubrimiento 55T después de la prueba de corrosión a alta temperatura, donde se detectó la presencia de Cl, S y O en la superficie del recubrimiento provenientes del electrolito. Los resultados del microanálisis se reportan en la Tabla 35.

En la Figura 79A se muestran las imágenes obtenidas por boroscopia y MEB, donde se aprecian productos de corrosión relacionados con la formación de Óxido de Hierro relacionados por su color.

A mayores aumentos el producto de corrosión se observa como pequeñas partículas conglomeradas (glóbulos), las cuales tiende a desprenderse en forma de escamas. Los resultados de DRX del recubrimiento expuesto, indicaron la presencia de los compuestos Fe₂O₃, Fe₂Ni₃, Cr₂Ni₃, NiAl. Adicional a éstos, se reporta la presencia de NaCl y CoCrFe₂O₄ entremezclados con el Fe₂O₃ (Figura 80). En las imágenes del corte transversal se aprecia el deterioro del material NiCr (55T) con una pérdida del espesor del recubrimiento (Figura 79B) como resultado del

desprendimiento de los productos de corrosión. En la Tabla 36 se muestra las características de los compuestos encontrados en el difractograma de NiCr (55T) expuesto en la autoclave.

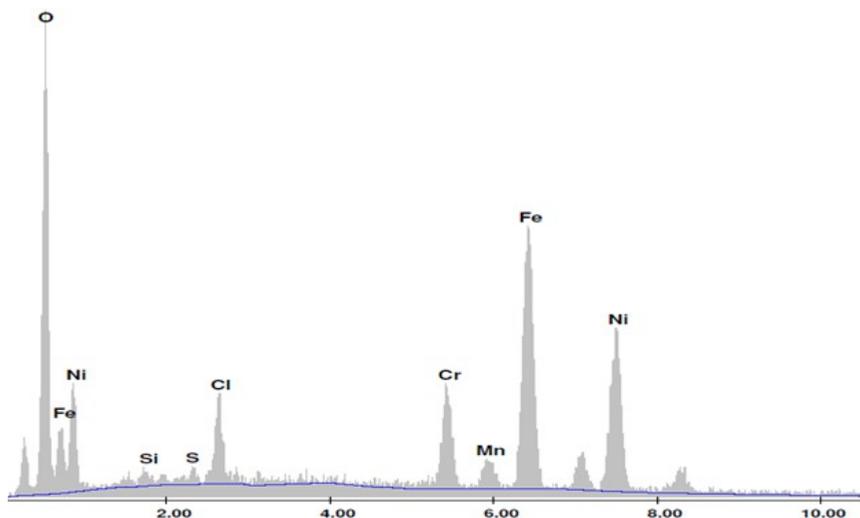


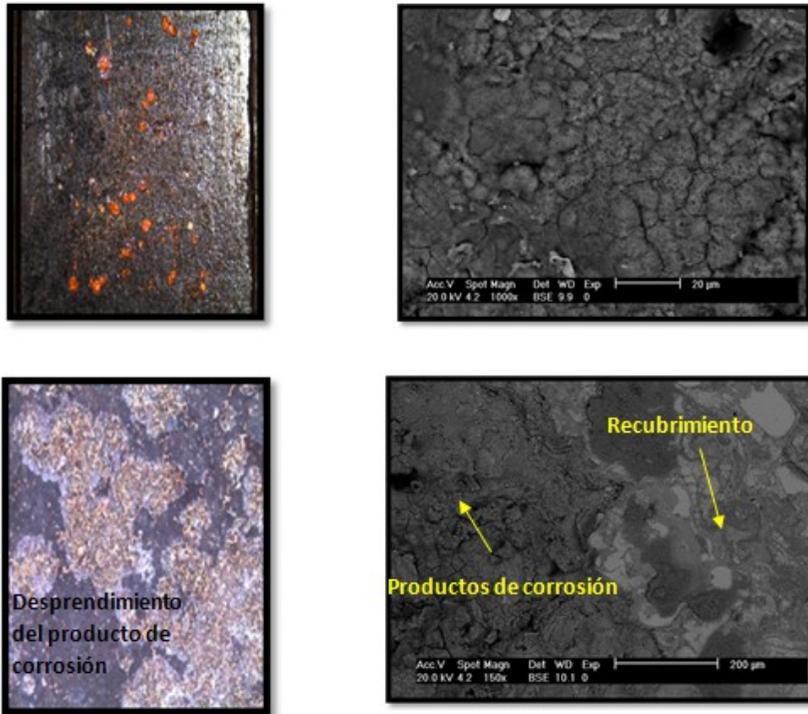
Figura 78. Microanálisis del recubrimiento de NiCr (55T)

Elemento	% Peso
Fe	28.37
Si	0.49
Cr	16.90
Mn	1.58
Cl	2.58
Ni	26.01
O	24.10

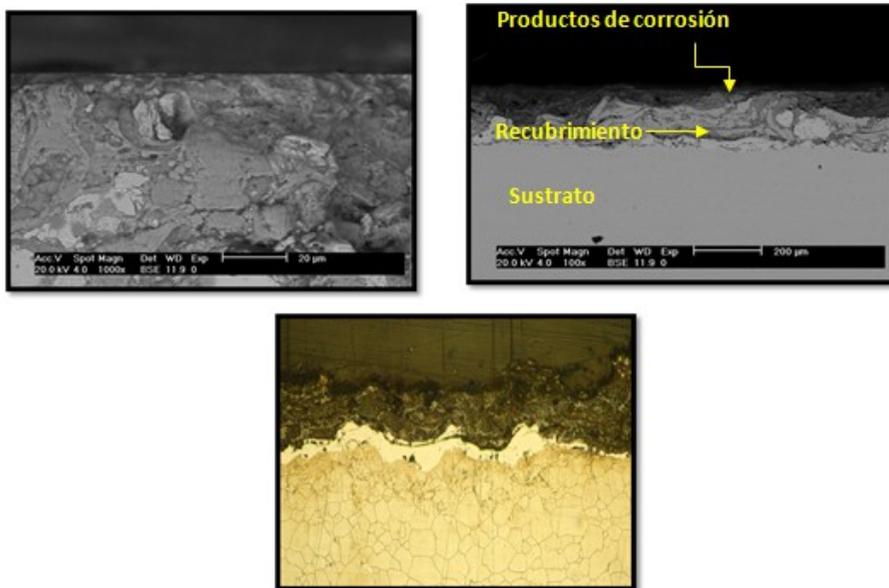
Tabla 35. Composición química del recubrimiento 55T después de su evaluación a alta temperatura

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% Peso
NiCr expuesto en la autoclave	Cr ₂ Ni ₃	3.6716	226.6	2.74
	Fe ₂ Ni ₃	3.2957	45.6	34.41
	NiAl	2.8623	151.7	2.88
	Fe ₂ O ₃	8.3944	10.5	28.72
	Ni	3.5223	79.6	3.34
	NaCl	5.5185	10000.0	1.53
	CoFe ₂ O ₄	8.3958	49.6	26.38

Tabla 36. Características de los compuestos



(A)



(B)

Figura 79. Metalografías del recubrimiento de NiCr (55T): A) Análisis Superficial, B) Corte Transversal

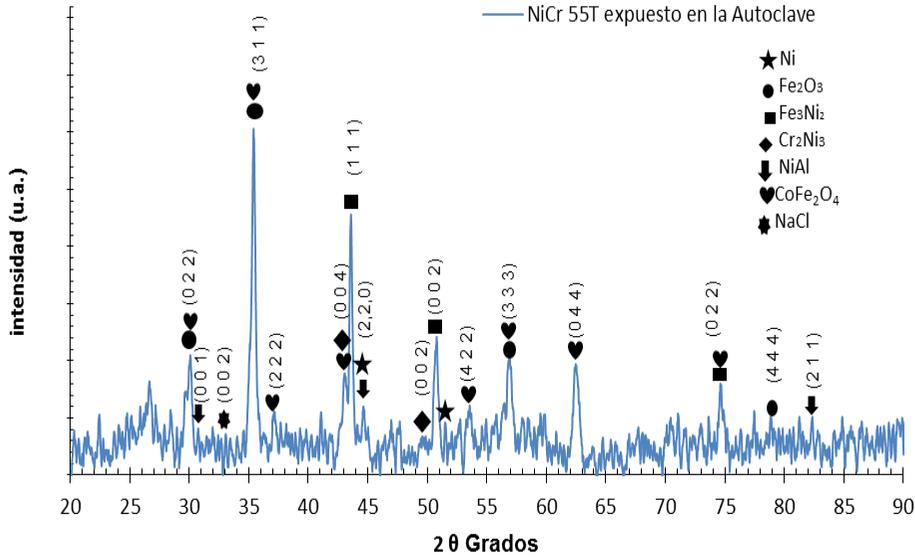


Figura 80. Difractograma de NiCr 55T después de la exposición en la autoclave

4.8.2. Caracterización Final del Recubrimiento MCrAlY Expuesto a Alta Temperatura

En la Figura 81 se muestra el microanálisis del recubrimiento MCrAlY donde se detectó la presencia de Oxígeno, Cloro, Sodio y Azufre como elementos ajenos al recubrimiento. En la Tabla 37 se muestra el análisis por EDS donde se presenta la composición en la superficie del recubrimiento después de la exposición a alta temperatura. Los resultados de DRX reportados en la Figura 83, no mostraron ningún cambio con respecto al material sinterizado, es decir, solo se identificaron a los compuestos Cr_2Ni_3 y AlCo .

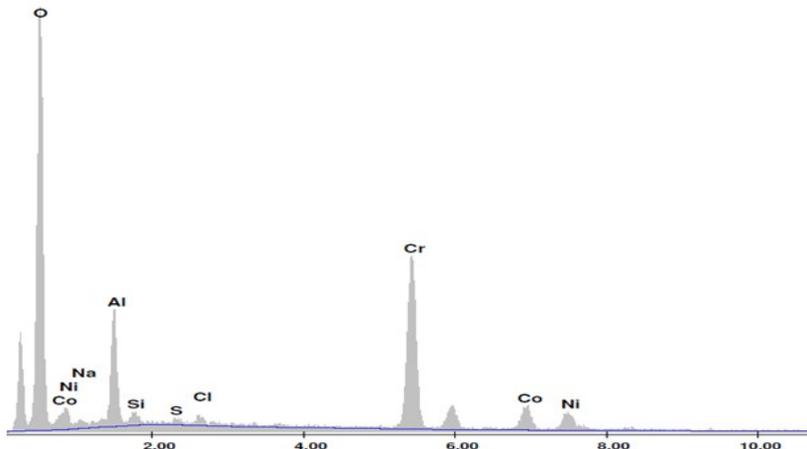
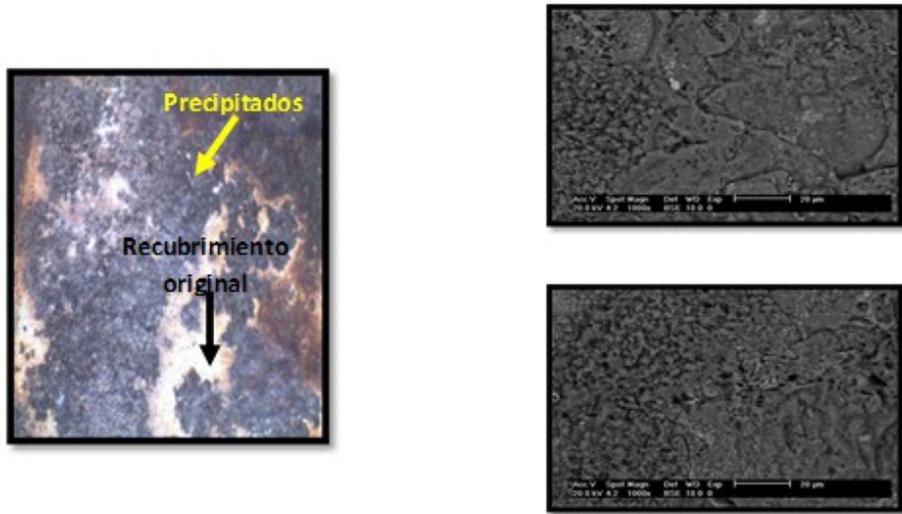


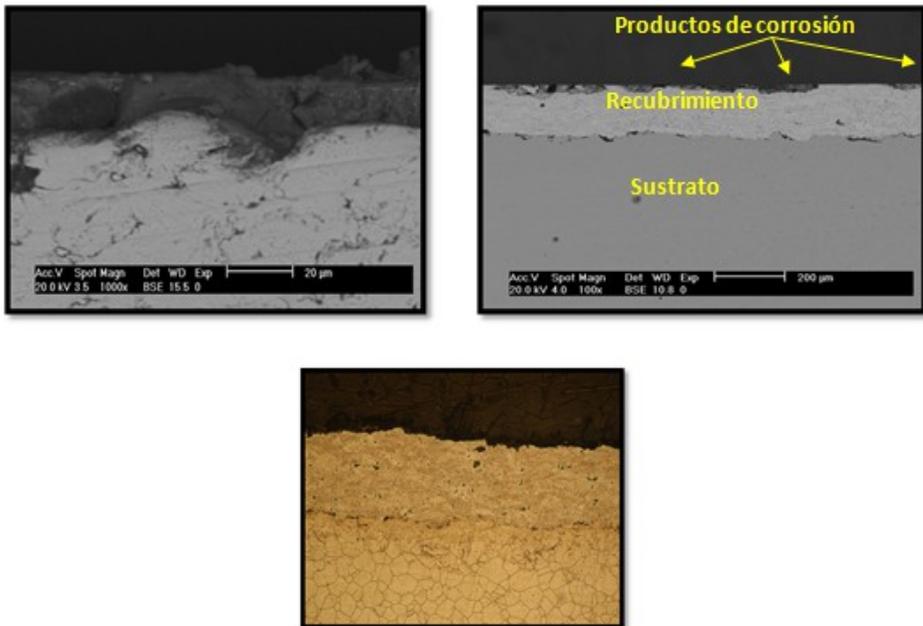
Figura 81. Microanálisis del recubrimiento MCrAlY expuesto a alta temperatura

En la Figura 82A se muestran las micrográficas obtenidas mediante MEB y boroscopia donde se observa la estructura de pequeñas partículas de forma globular depositadas sobre el recubrimiento original. Los resultados de DRX (Figura 83), indicaron la presencia de NaCl y FeS_2 después de la exposición del recubrimiento al fluido geotérmico, de igual forma se detectaron

los compuestos Cr_2Ni_3 y AlCo propios del recubrimiento que están formando una barrera de protección en la superficie del material.



(A)



(B)

Figura 82. Metalografías del recubrimiento MCrAlY: A) Análisis superficial, B) Corte transversal

Elemento	% peso
O	39.11
Na	0.91
Al	5.62
Si	0.62
S	0.25
Cl	0.49
Cr	20.39
Co	16.64
Ni	15.97

Tabla 37. Composición química del recubrimiento MCrAlY expuesto a alta temperatura

En la Figura 82B se presenta el corte transversal del recubrimiento MCrAlY donde se pueden observar los precipitados anclados sobre la superficie los cuales se les atribuye el carácter pasivador de este recubrimiento. En la Tabla 38 se muestran los resultados de la evaluación de DRX para el MCrAlY, donde se presentan el parámetro de red y tamaño de cristal de cada especie.

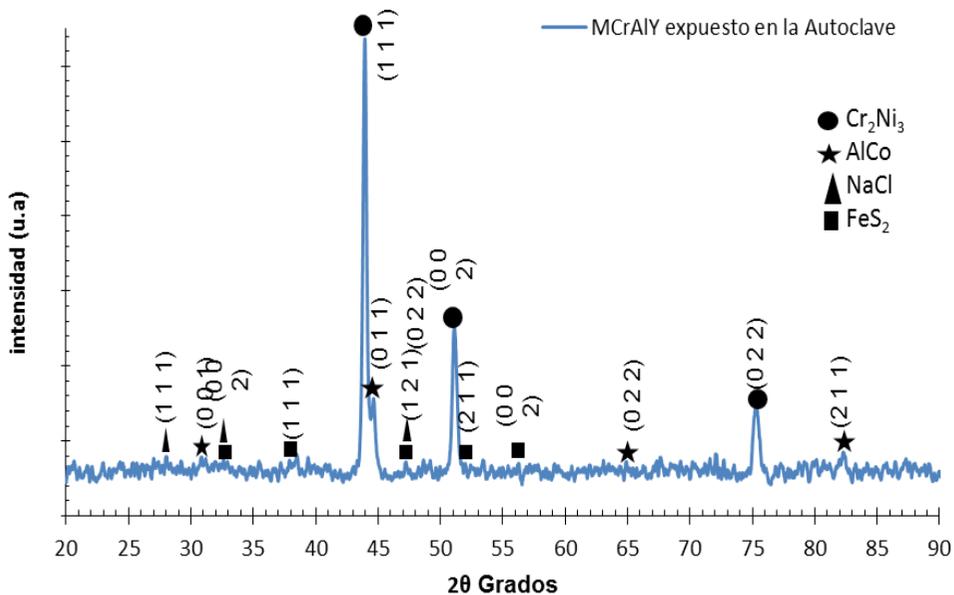


Figura 83. Difractograma de MCrAlY expuesto en la autoclave

Difractograma	Especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% Peso
MCrAlY Sinterizado	Cr ₂ Ni ₃	3.5676	69.2	62.35
	AlCo	2.8690	33.9	15.62
	FeS ₂	4.5218	71.8	17.54
	NaCl	5.4877	63.4	4.49

Tabla 38. Características de los compuestos

4.8.3. Caracterización Final del Recubrimiento Diamalloy Expuesto a Alta Temperatura

En la Figura 84 se muestra el microanálisis de Diamalloy donde se detecta la presencia de O, S, Cl, Ca, como elementos ajenos al recubrimiento original. Los resultados por microanálisis se presentan en la Tabla 39 donde se reporta una alta concentración de Oxígeno. En la Figura 85A se muestran las micrografías tomadas a los productos de corrosión localizados en la superficie, los cuales tienen una morfología nodular de diferentes tamaños. Las observaciones por MEB revelan que estos nódulos consisten de pequeñas partículas esféricas mezcladas con partículas conglomeradas. Los resultados de DRX (Figura 86) reportaron la presencia del óxido metálico Cr_2O_3 . Adicionalmente se reportó la presencia de $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ cuya proporción es casi la misma que la del compuesto principal Cr_2Ni_3 (Tabla 40). Esto nos indica que después de su exposición en la autoclave, el recubrimiento genera un alto nivel de compuestos oxidados con respecto al producto original. En el corte transversal de la Figura 85B se observa una capa efectiva en donde están presentes estos óxidos cercanos a la superficie como productos de corrosión. Esta capa efectiva puede ser la resultante del comportamiento pasivo del recubrimiento reportado en los ensayos electroquímicos a alta temperatura.

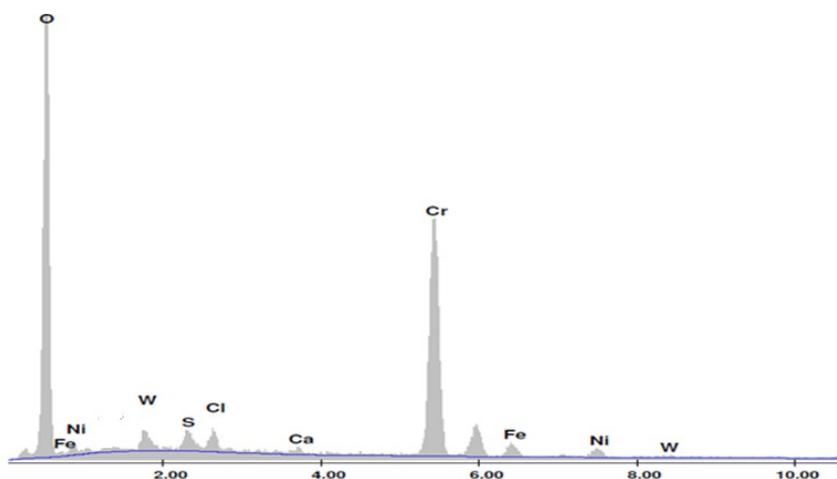
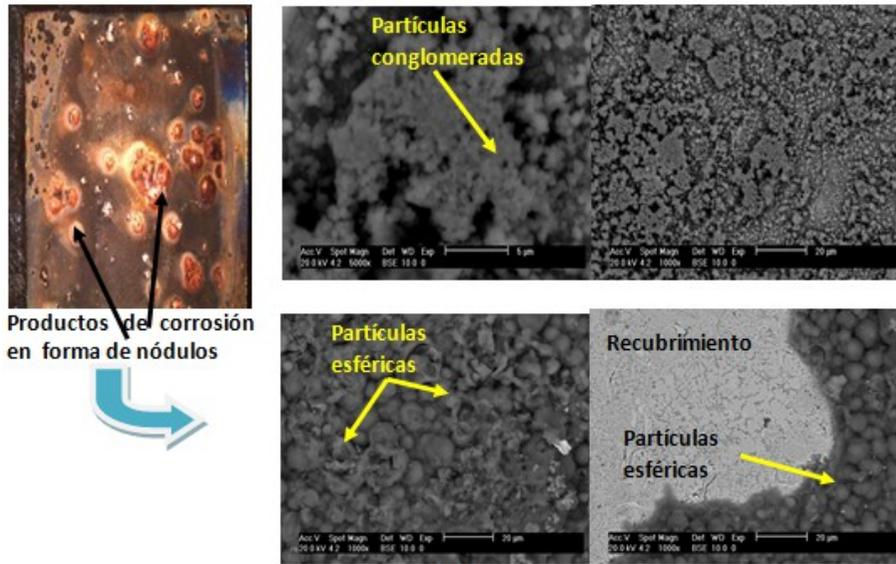


Figura 84. Microanálisis de Diamalloy expuesto a alta temperatura

Elemento	% peso
O	37.51
S	2.24
Cl	1.41
Ca	0.44
Cr	40.08
Fe	1.83
Ni	7.34
W	7.09
Mo	2.06

Tabla 39. Composición Química de Diamalloy expuesto en el sistema autoclave



(A)

(B)

Figura 85. Metalografías del recubrimiento Diamalloy: A) Análisis superficial, B) Corte transversal

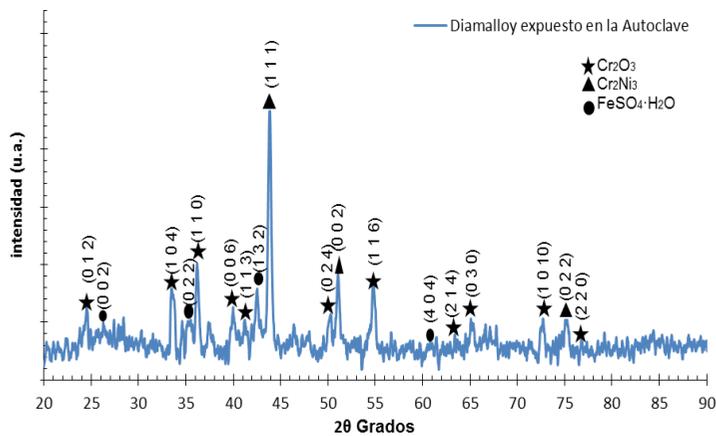


Figura 86. Difractograma de Diamalloy expuesto en la autoclave

Difractograma	especie	Parámetro de red (Å)	Tamaño del cristal (nm)	% wt
Diamalloy expuesto en la Autoclave	Cr ₂ Ni ₃	3.5792	47.2	35.52
	Cr ₂ O ₃	4.9657	226.6	28.08
	FeSO ₄ ·H ₂ O	7.0458	24.9	36.4

Tabla 40. Características de los compuestos

5. Conclusiones

1. El estudio electroquímico a temperatura ambiente y bajo la acción de un fluido geotérmico de recubrimientos comerciales por proyección térmica MCrAlY, Diamalloy y NiCr (55T) aplicados por las técnicas de HVOF y Arco eléctrico respectivamente, reportó que dichos recubrimientos bajo éstas condiciones no ofrecen una barrera de protección al sustrato (acero inoxidable SS304), el cual mostró una menor velocidad de degradación de acuerdo a las pruebas de Rp y Cp realizadas.
2. Se determinó que el mecanismo de corrosión presente a temperatura ambiente y bajo la acción del fluido geotérmico en los recubrimientos NiCr (55T), MCrAlY y Diamalloy es corrosión generalizada. En el caso del Acero inoxidable bajo las mismas condiciones se observó un mecanismo de corrosión por picaduras.
3. Se desarrolló la metodología para la evaluación de la velocidad de corrosión a alta temperatura (170 °C) en un sistema de autoclave, con un flujo constante de fluido geotérmico modificado proveniente de la central geotérmica Los Azufres de CFE; demostrando así la viabilidad y confiabilidad de realizar pruebas electroquímicas a alta temperatura.
4. Los resultados obtenidos de las curvas de polarización a alta temperatura demostraron que todos los recubrimientos presentan una tendencia a comportarse como materiales pasivos. A diferencia de éstos, el acero inoxidable presentó una zona de pasivación con fluctuaciones que son atribuibles a una condición de corrosión por picadura.
5. Mediante los gráficos de Nyquist se concluyó que todos los materiales evaluados a alta temperatura presentaron un carácter resistivo, ajustándose a un circuito Randles que representa la resistencia a la transferencia de carga a través de la doble capa electroquímica.
6. A través de las técnicas de Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización aplicadas a alta temperatura se obtuvieron valores de velocidad de corrosión proporcionales; lo que demuestra una buena correspondencia entre ambas técnicas, y de la cuidadosa ejecución del procedimiento experimental.
7. En el recubrimiento NiCr (55T) el Fe₂O₃ precipitado en su superficie después de ser expuesto a alta temperatura, es el compuesto que favorece el comportamiento pasivo del recubrimiento. En el recubrimiento MCrAlY los compuestos Cr₂Ni₃, AlCo y precipitados de FeS₂ sobre su superficie son los que favorecen el comportamiento pasivo de dicho material. Finalmente, en el recubrimiento de Diamalloy, los compuestos Cr₂O₃ y FeSO₄·H₂O favorecen a la pasivación del mismo.

8. Se comprueba que los recubrimientos MCrAlY, NiCr (55T) y Diamalloy depositados sobre Acero Inoxidable, ofrecen una mayor resistencia a la corrosión a alta temperatura bajo la acción de un fluido geotérmico, para la protección de componentes en turbinas de generación de energía.

Agradecimientos

Los autores queremos agradecer profundamente al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico e Electroquímica S.C. (CIDETEQ) por todas las facilidades brindadas durante la ejecución de este proyecto de investigación; así mismo, queremos resaltar la valiosa participación del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N. (CINVESTAV), unidad Querétaro, a través de la participación del Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán.

Referencias

1. Castro GS. *La Energía en México*. 2007.
2. Dickson MH, Fanelli M. *¿Que es la energía Geotérmica?*, Istituto di Geoscienze e Georisorce, Pisa.
3. Villalba H. *Energía Geotérmica*.
4. García de la Noceda C. *Geothermal Resources*. Madrid. 2008.
5. Sampedro AJ, Rosas N, Díaz R. *Developments in Geothermal Energy in Mexico*. Corrosion in Mexican Geothermal Wells, Vol. 8. Great Britain. 1988.
6. Sakuma A, Matsuura T, Suzuki T, Watanabe O, Fukuda M. *Upgrading and Life Extension Technologies for Geothermal Steam Turbines*. 2006.
7. Otakar J, Lee M. *Steam Turbine Corrosion and deposits problems and solution*. Proceeding of the thirty - seventh turbomachinery Symposium. 2008.
8. Otakar J, Joyce MM. *Steam Turbine Problems and their Field Monitoring*. Materials Performance. 2001: 48-53.
9. Dewey RP, Rieger NF. *Steam Turbine Blade Reliability*. Boston. 1982.
10. Dewey RP, Mc Closkey TH. *Analysis of Steam Turbine blade failures in the Utility Industry*. New York. 1983.
11. Bhaduri, AK, Albert, SK, Ray SK, Rodriguez P. *Recent trends in repair and refurbishing of steam turbine component*. Vol 28. India. 2003.
12. Mazur CZ, Rossete AH, Servín JO. *Reparación por Soldadura de Rotores de Turbinas de Vapor y de Gas Fabricados con aceros al Cr-Mo-V*. Aplicaciones Tecnológicas. 2003.
13. Sakai Y, Oka Y, Kato H. *The Lates Geothermal Steam Turbines*. Fuji Electronic Review. 2008; 55(3): 87-92.
14. Agüero A. *Ingeniería de Superiores y su impacto medioambiental*. Revista de Metalurgia. 2007.
15. Flórez ME, Ruiz JL. *Recubrimientos y Tratamientos Superficiales*. Departamento Técnico, Asociación Técnica Española de Galvanización.
16. Tanner B. *Thermal Spray*. U.S.A. 2008.
17. Knotek O. *Thermal Spraying and Detonation Gun Process*. In: Guire GEM, Rossnagel SM, Bunshan RF (Eds.). *Handbook of Hard Coatings*. William Andrew, New York. 2001: 77-107.
18. Sudhangshu B. *High Temperature Coatings*. ELSEVIER, Burlington, USA. 2007.

19. Luddey Marulanda J, Zapata Meneses A, Isaza Velásquez E. *Proteccion contra la corrosión por medio del rociado térmico*. Scientia Et Technica, Vol XIII. REDALYC, Pereira, Colombia. 2007.
20. Sakai Y, Nakamura K, Shiokawa K. *Recent Technologies for Geothermal Steam Turbines*. Fuji Electronic Review. 2005; 51(3): 90-5.
21. Agüero A. *Recubrimientos contra la corrosión a alta temperatura para componentes de turbinas de gas*. Accessed. 2007; 43(5).
22. Wildgoose GG, Giovanelli D, Lawrence NS, Compton RG. *High - Temperature Electrochemistry. A Review*. 2004: 421-33.
23. Stansbury EE, Buchanan RA. *Fundamentals of Electrochemical Corrosión*. En 5 edn. ASM International. 2000.
24. William FS. *Solidificación, imperfecciones cristalinas y difusión en sólidos*. En Figueras S (Ed.). *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. México: McGraw Hill. 2004: 75-110.
25. Dean JA. *Lange Manual de Química*. 13 edn. Mc Graw Hill. 1989.
26. Kong YK, Pitt CH. *Corrosión of Selected Metal Alloy in Utah Geothermal Waters*. American Society for Metals. 1983: 77-83.

Normatividad aplicable

- **ASTM G111-97**. *Corrosion Test in High Temperature or High Pressure Enviroment, or Both*.
- **NACE STANDARD TM0171-95**. *Autoclave Corrosion Testing of Metals in High-Temperature Water*.
- **ASTM G5-94**. *Standard Reference Test Method for making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization*.
- **ASTM G59-97**. *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*.
- **ASTM G 102-89**. *Standard Practice for calculation of corrosion and related information from Electrochemical Measurements*.
- **ASTM B 487-85 (2007)**. *Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopy Examination of a Cross Section*.