Estudio por microscopía SEM-EDX de la pasivación de microcanales metálicos en atmósfera de oxidación severa.

Pablo Belzunce, Flavia Durán*, Luis Cadús

*Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), UNSL - CONICET, Casilla de Correo 290, 5700 San Luis, Argentina. * fduran@unsl.edu.ar.*

RESUMEN

Se estudió la pasivación de la superficie en microcanales metálicos mediante la deposición de alúmina por impregnación. La variable estudiada fue el número de cargas de alúmina. El análisis de la morfología se realizó por microscopía electrónica de barrido SEM y análisis de cationes por microanálisis EDX. Se encontró que después del tratamiento térmico severo la capa de alúmina formada es atacada de diferentes maneras. Esto favorece la migración de oxígeno al sustrato de la superficie oxidándola. Este óxido difunde por la capa de alúmina saliendo hacia la superficie. El óxido de hierro es el material predominante luego del tratamiento térmico severo. Los resultados obtenidos con la técnica de impregnación utilizada muestran la alta sensibilidad a los parámetros de síntesis.

Palabras clave: impregnación, alúmina, pasivación, microcanal

ABSTRACT

In this paper the passivation of metallic microchannels surface though alumina deposition by impregnation was studied. The variable studied was the number of charges of alumina. Morphology analysis were made by Scanning Electron Microscopy SEM analysis and EDX microanalysis of cations. It was found that of the the severe heat treatment the alumina layer formed is attacked in different ways. This favors the oxygen migration to the substrate surface its oxidation. The iron oxide is the predominant material after severe heat treatment. The results obtained with the impregnation technique used show high sensitivity to the synthesis parameters.

Keywords: impregnating, alumina, passivation, microchannel

1. Introducción

Los microreactores metálicos en la última década han sido empleados exitosamente en reacciones catalíticas heterogéneas. Estos dispositivos contienen pasos de fluido con dimensiones en el rango submilimétrico. Esto es, que alguna de sus dimensiones se encuentre por debajo de 1 mm. Este tipo de estructuras implica también la puesta en marcha de nuevas técnicas de preparación de catalizadores y películas catalíticas. El éxito de este tipo de reactores depende en gran medida de la formación en los microcanales de una superficie que actué de soporte, que se encuentre bien adherida y que sea uniforme. El tratamiento térmico es empleado generalmente para generar una rugosidad adecuada que favorecerá el anclaje mecánico de un soporte y/o fase activa. En general, la alúmina es empleada en estos casos como soporte generador de superficie y además, favorece la adherencia de fase catalítica [1-2].

Estos microreactores se aplicaran en reacciones tanto de oxidación como de reformado de alcoholes, aprovechando los balances energéticos para que el reactor funcione, con ambas reacciones, de manera autotérmica.

En reacciones de oxidación catalítica y reformado de alcoholes se presentan ambientes de trabajos que pueden complicar el uso de microreactores metálicos. En las reacciones de oxidación, la atmósfera rica en oxígeno puede modificar la superficie lograda, es decir, seguir oxidando la superficie sin poder asegurar adherencia y homogeneidad en el tiempo. En las atmósferas reductoras con elevado contenido en hidrógeno, CH_4 y CO_2; se puede llevar a cabo el proceso denominado "Carburización catastrófica" o "metal dusting" que se produce en atmósferas con una actividad en carbono superior a 1 y a temperaturas en un rango de 400°C-1000°C [3-4]. Esto es un tipo de corrosión que afecta a los materiales, principalmente metales como el hierro, aceros de baja y alta aleación, aceros inoxidables y a aleaciones base níquel y base cobalto. Esto lleva a la precipitación de carbono (grafito) sobre la superficie del material y, en puntos de rotura de las capas de protección pasivas como el Cr_2O_3, la atmósfera penetra hasta la superficie del material, formado carburos inestables que se desprenden con rapidez de la superficie [5]. Esto da lugar a pequeños desprendimientos metálicos que con el transcurso del tiempo se observa como un polvillo suelto en la superficie.

Los principales métodos para prevenir los efectos de “metal dusting” tienen el objetivo de evitar la difusión de carbono al interior de la matriz metálica y evitar el ataque. En particular se ha explorado utilizar capas protectoras que recubran a los materiales y funcionen como una barrera contra la difusión del carbono, imitando a los óxidos naturales que generan algunos metales como el aluminio o cromo y que son protectores [6]. Las películas delgadas de óxido de aluminio con buenas características de densidad, adherencia y pocos defectos, poseen las propiedades mecánicas idóneas para evitar los efectos provocados por la “metal dusting” [7].

Albertsen y col. han estudiado la deposición de alúmina como barrera para evitar el metal dusting. Encontraron que una variable importante es la temperatura de tratamiento. Según sus estudios el óxido superficial de aluminio que se forma a los 650 °C durante 1600 h parece ser más protector que la capa de Al_2O_3 540 °C [8]. Esto es importante desde el punto de vista de la temperatura de trabajo con la que se desarrollaran los estudios de oxidación y reformado de etanol.

Como objetivo de este trabajo se pretende estudiar el comportamiento “pasivante” de capas de alúmina depositadas en microreactores metálicos bajo una atmósfera oxidante severa. El empleo de esta atmósfera se justifica por la mayor velocidad de ataque respecto a una atmósfera reductora.

2. Experimental

2.1. Tratamiento térmico

Los microreactores metálicos de acero AISI 304 están formados por una chapa lisa y una microcanalada, que luego de ser soldadas forman microcanales de 500 µm. El tratamiento térmico se realizó dentro de un reactor de cuarzo en un horno horizontal. La atmósfera de tratamiento fue aire sintético con 70% de humedad, a una temperatura de 700 ºC durante 6 hs. El microreactor se recubrió con una pasta cerámica para poder evitar que la oxidación se dé más allá de los microcanales. Este tratamiento se realiza para generación de rugosidad superficial en el microcanal metálico.

2.2. Deposición de alúmina coloidal (Nyacol® 20%)

La deposición de alúmina se realizó de forma eficiente, mediante recirculación de la suspensión de Nyacol® con una bomba peristáltica. Esto permite la circulación directa de la suspensión a través de los microcanales (Figura 1). Debido a que las paredes exteriores del microreactor quedan cubiertas por completo por una pieza de poliestireno expandido (telgopol®) la suspensión de alúmina no se queda adherida a esas paredes. Las muestras se centrifugan durante 3 min a 800 rpm de cada lado. Se secan a 120 °C en estufa de vacío y se calcinan durante 2 h a 500 °C. Se realizaron 1, 2 y 3 deposiciones de alúmina.

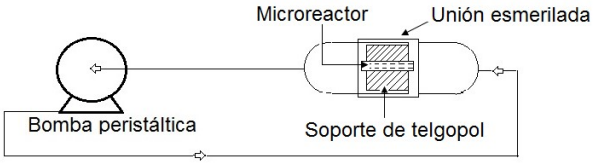


Figura 1. Esquema del equipo empleado para depositar alúmina en microcanales.

2.3. Tratamiento térmico severo (TTS)

El tratamiento térmico severo se realizó en las mismas condiciones que el tratamiento térmico que se empleó para la generación de rugosidad. Este tratamiento se realizó sobre las muestras impregnadas con alúmina.

Las muestras se denominaron: XY, donde: X representa: A antes de TTS ó B después del TTS; Y representa el número de inmersiones en alúmina 1, 2 y 3, respectivamente.

2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Estudios de la morfología superficial, como así también, las composiciones en peso de los elementos constituyentes en los microcanales, fueron obtenidos con un microscópio electrónico de barrido LEO 1450VP. Dicho instrumento está equipado con un analizador dispersivo en energía de rayos X (EDAX) Genesis 2000 con detector Si de (Li) para análisis cuantitativo.

1.Resultados y discusión

En un trabajo previo se estudio el efecto del tratamiento térmico en la superficie de los microcanales metálicos [1-2]. Se encontró que la superficie del acero maquinado presentó una superficie cubierta en partes por pequeñas esferas. Estos sectores son ricos en Fe y Cr mientras que en las partes más lisas se encontraron un porcentaje elevado de manganeso Cuando la atmósfera húmeda entra en contacto con el acero a temperatura máxima comienza un crecimiento selectivo de óxidos, principalmente óxidos de Fe, en forma de finos filamentos (detalle en Figura 2). Estos filamentos tipo vellosidades tienen un largo aproximado de 5 µm, por lo cual, hace de su superficie una morfología adecuada para anclaje mecánico del soporte. También se observó la disminución del Cr que podría adjudicarse principalmente a la producción de compuestos volátiles de Cr. En condiciones de humedad, el óxido de hierro crece hacia afuera casi puro y produce grietas más ricas en Cr. La pérdida del compuesto volátil iría acompañada de una pérdida de masa, pero ésta se compensa por el crecimiento de óxidos de Fe y óxidos mixtos de Fe y Mn por la oxidación con el oxígeno del aire.

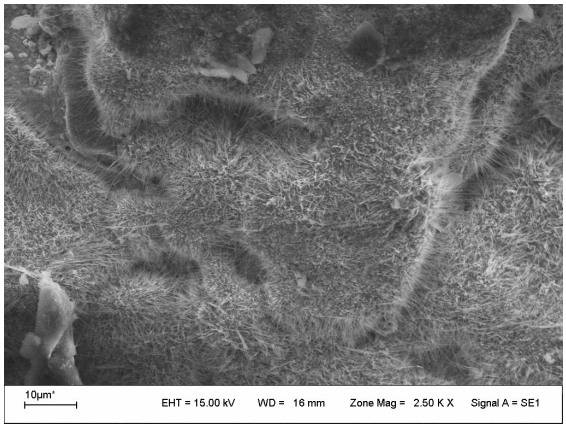


Figura 2. Microfotografía del microcanal luego del tratamiento térmico para generación de rugosidad. Aumento de 2.5 Kx.

Los soportes catalíticos metálicos usualmente se recubren de alúmina mediante deposición de una suspensión a lo largo de las paredes de los canales, seguida de secado y calcinación. La calidad de la capa depositada se rige por las propiedades de la suspensión, esto es, tamaño de las partículas, concentración en la suspensión, uso de dispersantes, temperatura de la suspensión y cantidad de deposiciones [9-12]. La capa de alúmina proporciona al soporte área superficial y ayuda a obtener mayor dispersión de una fase catalítica [13]. Debido a la compleja porosidad del sistema que puede presentar la capa de alúmina (micro- y meso-porosa) los cationes del sustrato pueden migrar hacia la

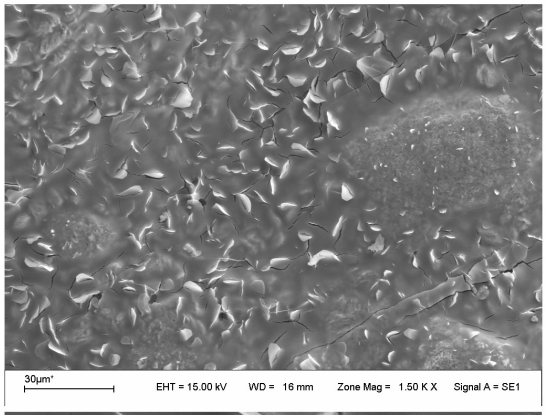
superficie externa de la alúmina y viceversa con el oxígeno de la atmósfera oxidante [1].

Probablemente, entre en juego las características texturales de la capa depositada de alúmina en lo que se refiere a pasividad. Lograr que la capa de alúmina sea "impermeable" para evitar que la oxidación continúe se convierte en un desafío.

	Muestra	O	Al	Fe
1	1a lisa	17,9	8,7	73,4
2	1a hojuela	22,6	6,8	70,6
3	1d esfera	25,1	1,4	76,7
4	1d cristales	6,6	6,8	86,5
5	2a esfera	22,9	14,6	62,4
6	2a varillas	36,4	54,9	8,6
7	2d esfera	12,9	2,7	84,3
8	2d hojuela	19,7	0,5	79,7
9	3a cristal	35,7	52,5	11,8
10	3a lisa	27,3	66,9	5,8
11	3d lisa	27,8	66,6	5,5
12	3d esfera	27,2	4,2	68,6
13	3d cristal sobre esfera	20,6	2,9	76,4

Tabla 1. Composición atómica (%) obtenida por SEM-EDX donde: a) antes del TTS, b) después del TTS.

A1- Aumento 1,5 Kx



B1- Aumento 1,5 Kx

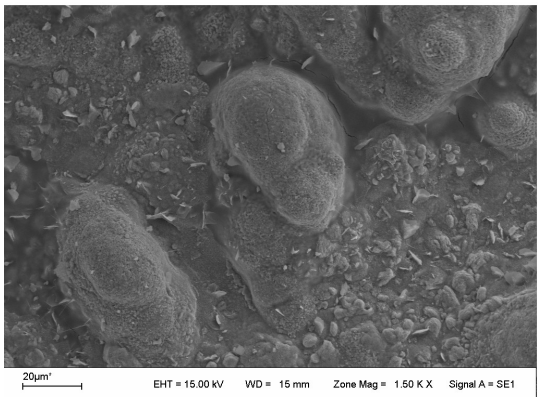


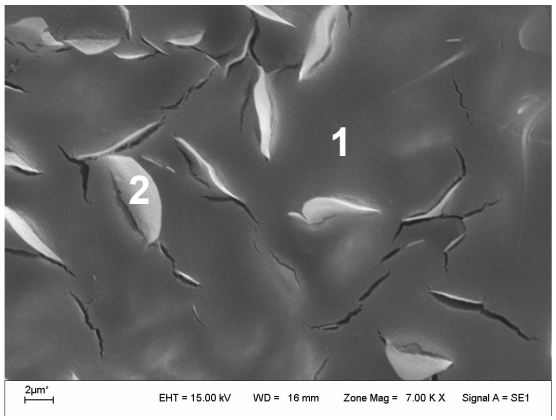
Figura 3. Microfotografías SEM en los canales de un microreactor A1 y B1, aumento de 1,5 Kx .

Debido al tamaño de los microcanales y a la delgada capa de alúmina depositada, la forma para poder establecer parámetros comparativos es por medio visual. La diferencia de masa no fue apreciable debido a que el microreactor es mucho más pesado que la cantidad de alúmina que se logra depositar y supera la sensibilidad de la balanza analítica. Un análisis semicuantitativo (EDX) da la información necesaria para establecer si la capa de alúmina funciona como barrera.

En la Figura 3 se presentó microfotografías de la muestra A1 y B1. Con una sola carga de alúmina (A1), se observó una superficie homogénea, con crecimientos cristalinos tipo "hojuelas".

Al hacer un análisis semicuantitativo (Tabla1) en las regiones marcadas por números (Figura 4) se observó que tanto en la zona 1 y 2 hay un porcentaje elevado de Fe, sin embargo en el punto 1, que corresponde a una zona lisa de la superficie, el porcentaje de Al era un poco mayor.

A1- Aumento 7 Kx



B1- Aumento 7 Kx

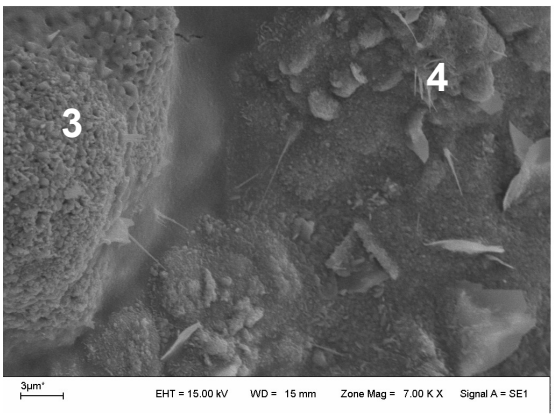
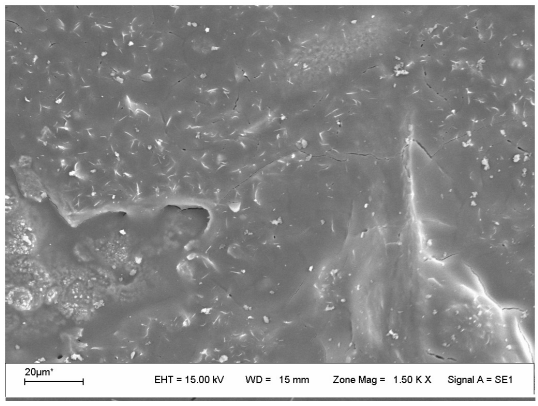


Figura 4. Microfotografías SEM en los canales de un microreactor A1 y B1, aumento de 7 Kx.

Por otro lado, la técnica de medición de SEM-EDX tiene un tamaño de muestreo de una gota de 5 µm y las hojuelas tienen un tamaño promedio de 2 µm, posiblemente la medida que se esté tomando sea general y evidentemente una sola carga de alúmina no logra un cubrimiento alto de la superficie.

El tratamiento térmico severo realizado sobre la muestra A1, a la cual llamamos B1, modifica notablemente la superficie obtenida (Figura 3). Se observan crecimientos de esferas de gran tamaño (30 µm aproximadamente) y cristales irregulares de pequeño tamaño en los alrededores. Según el análisis semicuantitativo predominó el hierro en la superficie. Las esferas presentan menor porcentaje de Fe que en las zonas con crecimiento cristalino irregular, sin embargo el porcentaje de oxígeno fue mayor en las esferas, por lo que se puede suponer que están formadas por un óxido de hierro con mayor estado de oxidación.

A2- Aumento 1,5 Kx



B2- Aumento 1,5 Kx

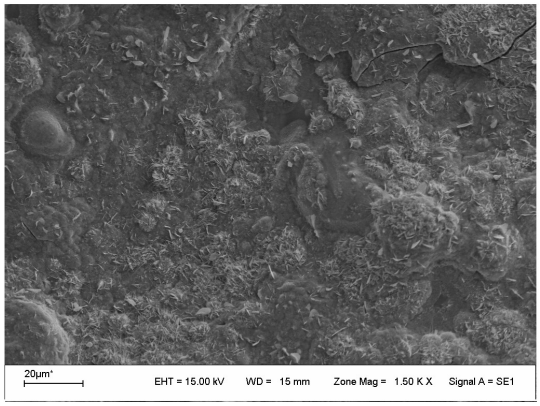
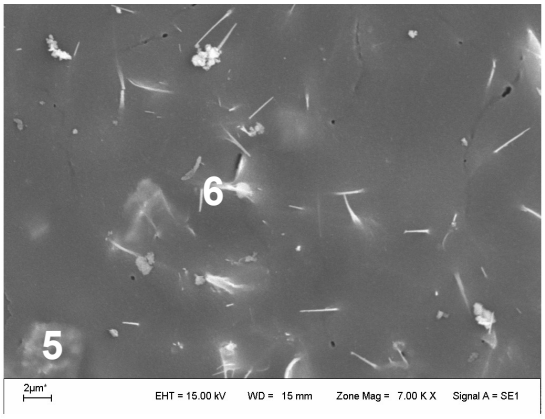


Figura 5. Microfotografías SEM en los canales de un microreactor A2 y B2, aumento de 1,5 Kx.

Al realizar una segunda impregnación (A2) la superficie mostró homogeneidad y crecimientos cristalinos tipo varillas delgadas apenas perceptibles (Figura 5).

Al analizar la composición en dos puntos estratégicos de la superficie (5 y 6 Figura 6) se encontró que sobre un tipo de esfera hay mayor cantidad de Fe mientras que las varillas presentaron un alto porcentaje de alúmina (Tabla1). Evidentemente el cubrimiento fue mejor que con una sola impregnación.

A2- Aumento 7 Kx



B2- Aumento 7 Kx

Figura 6. Microfotografías SEM en los canales de un microreactor A2 y B2, aumento de 7 Kx.

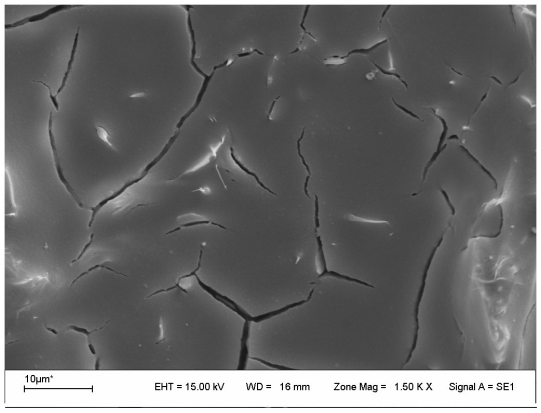
En la muestra con TTS, B2, se observó que la superficie cubierta con alúmina cambió su morfología de manera aun más severa que con una sola capa de alúmina. Se evidenció la pérdida de la superficie lisa para ser reemplazada por una superficie con esferas de diversos tamaños y zonas aledañas con crecimientos irregulares de menor tamaño. Con el análisis semicuantitativo se pudó ver que estos crecimientos son nuevamente ricos en Fe, principalmente en las esferas. Evidentemente la formación de óxidos

de Fe con dos cargas de alúmina fue imposible de detener.

Es importante remarcar que 4 cargas de alúmina serian inviable a nivel tiempo-costos. Por lo que se esperó que esta tercera carga cumpliera la función esperada. Con 3 cargas de alúmina se buscó lograr estabilidad y pasivación en la capa depositada.

Si observamos las microfotografías de A3 (Figura 7) vemos claramente que la superficie que se logró es homogénea e intuitivamente podemos apreciar un buen espesor. La superficie lisa (pto. 10), según los resultados de EDX (Tabla1) mostraron mayor proporción de aluminio que en los cristales del pto. 9 (Figura 8) donde se evidencia un porcentaje levemente mayor de Fe.

A3- Aumento 1,5 Kx



B3- Aumento 1,5 Kx

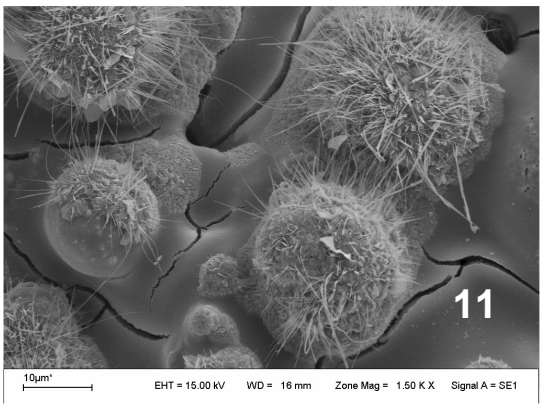
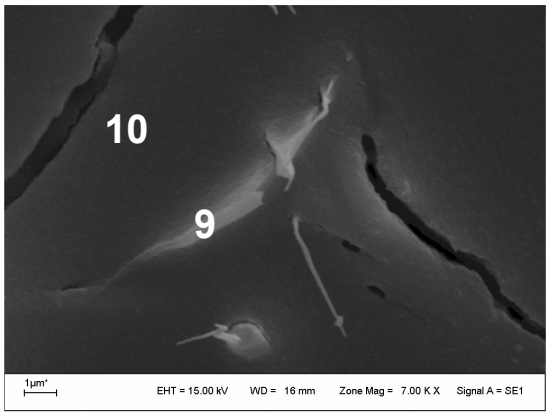


Figura 7. Microfotografías SEM en los canales de un microreactor A3 y B3, aumento de 1,5 Kx.

También se observaron grietas de no más de 500 nm de abertura que probablemente se formaron debido al secado y calcinación. Los coeficientes de dilatación lineal del acero y de la alúmina son distintos, $1.2x10^{-5}$ °C^{-1} y $5.9x10^{-6}$ °C^{-1}, respectivamente, por lo que explicaría la formación de grietas en la capa de alúmina ya que se comporta como un material cerámico.

Al realizar el TTS la superficie mostró una morfología más homogénea pero desfavorable en términos de pasivación. Se formaron esferas casi perfectas cubiertas completamente por filamentos de hasta 5 µm de largo. La capa lisa mostrada en el punto 11 presenta casi la misma composición que la obtenida en la muestra sin TTS (Tabla 1), mientras que estas esferas con filamentos son muy ricas en Fe. Probablemente, las grietas formadas por el secado y la calcinación dejan acceso al gas del tratamiento térmico severo, que reacciona abiertamente con el soporte de acero. El óxido de Fe difunde por estas grietas y crece en forma de esferas. Es interesante que la superficie alrededor de estas esferas presentaron la misma morfología y análisis cuantitativo que la muestra A3. Esto evidencia que la superficie hubiera sido perfectamente pasivada sino no se desarrollaban estas grietas.

A3- Aumento 7 Kx



B3- Aumento 7 Kx

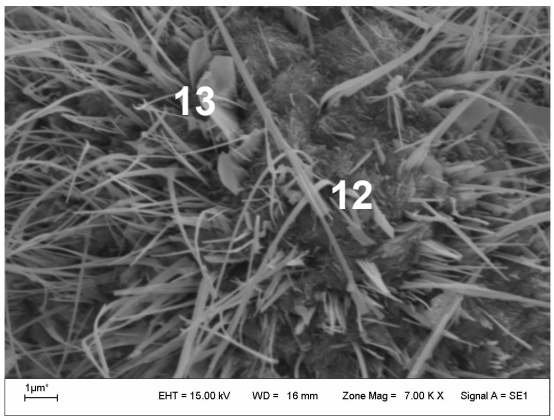


Figura 8. Microfotografías SEM en los canales de un microreactor A3 y B3, aumento de 7 Kx.

En la zona de la esfera donde se observó un crecimiento cristalino, pto. 13 (Figura 8), el porcentaje de hierro fue superior que sobre una zona sin cristales de la esfera, pto 12.

La técnica de impregnación proporcionó un perfecto anclaje del óxido de aluminio. Lamentablemente, la capa de alúmina formada no fue lo suficientemente capaz de mantenerse homogénea. Con una carga, es evidente que no fue suficiente para recubrir la superficie del soporte quien a generado una alta rugosidad por dos motivos, uno es el tratamiento mecánico para la construcción de los microcanales y el otro es el tratamiento térmico. Con dos cargas el cubrimiento fue homogéneo y no presentó grietas, pero al realizar el TTS la superficie cambió totalmente. Como ya se comentó, la alúmina en la superficie genera una capa altamente porosa y, probablemente, estos poros superan el tamaño de la molécula de oxígeno (≈3Å) dejando que difunda hacia el sustrato, lo oxide y este óxido difunda hacia la superficie. Con tres cargas el cubrimiento fue excelente pero, evidentemente, la formación de grietas en la superficie de la alúmina fue una de las grandes culpables de que la atmósfera siga corroyendo la superficie del sustrato.

Es evidente que será necesario un cambio en la técnica de deposición para evitar este agrietamiento. La variable a modificar resulta ser la forma de depositar la capa de alúmina. Uribe y col. estudiaron la deposición de una capa de alúmina empleando la técnica de pulverizado reactivo con magnetrones (RMS) sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304L como medida de protección contra el metal dusting [14]. Esta técnica tiene la capacidad de generar recubrimientos en los que se puede manipular propiedades importantes como la densidad, adherencia al sustrato, resistencia al desgaste, etc. Ellos lograron una película delgada de Cr/Al_2O_3 bien adherida al sustrato y que actúa de barrera en atmósfera reductora. Chun y col. han estudiado distintas técnicas de deposición de alúmina, como el Atmospheric plasma spray (APS) y powder plasma welding (PPW), para la protección contra el metal dusting [15]. APS es un método de proyección térmica por el que básicamente un gas de plasma caliente es utilizado para fundir un material en partículas y transferido a un sustrato, el material se solidifica para convertirse en un revestimiento. Dado que el proceso de APS se realiza generalmente en aire la capa depositada presenta defectos, como poca adherencia, alta porosidad y recubrimiento heterogéneo. El PPW es muy similar al APS y consiste básicamente en la obtención de un nuevo revestimiento mediante el proceso de plasma. Durante el proceso PPW el polvo metálico se funde en un ambiente de atmósfera de argón controlada y la transfiere al sustrato metálico. El proceso PPW conduce a una capa de alúmina más densa, más gruesa y bien adherida en comparación con la técnica de APS. La película de Cr_2O_3/Al_2O_3 lograda por PPW presenta excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, estudios en curso sobre micromonolitos muestran que este tipo de técnica es adecuada pero inaplicable a microreactores por el impedimento físico de acceder a la superficie de los canales [16].

2. Conclusiones

Algunas aleaciones son susceptibles al ataque por metal dusting, pero en cierta medida esto acurre en plazos largos de tiempo (10.000 hs). Una solución al problema es la deposición de alúmina como generador de una capa pasiva. Luego de estudiar la deposición de alúmina por el método de impregnación y realizando hasta 3 cargas se concluyó que el método de impregnación presenta una serie de ventajas. Como ventaja este método proporciona una capa de alúmina homogénea y muy bien adherida al sustrato principalmente con tres cargas. Las desventajas están relacionadas con la posterior fase del TTS. Aquí, la superficie presenta grietas por efecto del secado y calcinación que dejan un fácil acceso del oxígeno a la superficie del acero. Este reacciona con la superficie del sustrato dejando que el Fe migre hacia la superficie. La migración del hierro desde la superficie no permite afirmar que en los tiempos de TTS ensayados se haya alcanzado el equilibrio de fases en la superficie. Por ello y a la luz de ensayos a mayores tiempos de TTS y evaluaciones catalíticas con etanol a alta temperatura, se discutirá la estabilización de la película formada por la capa rugosa obtenida por corrosión y la alúmina impregnada como pasivante que será objeto de futuros trabajos.

3. Agradecimientos

Los Autores agradecen el financiamiento de este trabajo a la Universidad Nacional de San Luis, al CONICET, a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica y al Laboratorio de

Microscopía Electrónica y Microanálisis (LABMEM)

4. Referencias

1. F. Durán, B. P. Barbero, L. E. Cadús, *Catalysis Letter* 141 (2011) 1786–1795.
2. F.G. Durán, L.E. Cadús, *XIX Congreso Argentino de Catálisis, VIII Congreso de Catálisis del Mercosur*, 2015.
3. J. Q. Zhang, and D.J. Young, *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 29 (2009) 262-276.
4. P. Szákalos, "Mechanisms of Metal Dusting". Estocolmo : Royal Institutte of Technology, 2004. ISBN 91-7283-713-6.
5. A. Rouaix-Vande Put, K. A. Unocic , M. P. Brady, B.A. Pint, *Corrosion Science* 92 (2015) 58–68.
6. H. J. Grabke, I. Wolf, *Solid State Communications*. Elsevier, 1985. Vol. 54, 1.
7. K. Koski, J. Hölsä, P. Juliet, *Surface and Coatings Technology*, 116, 119 (1999) 716-720.
8. J. Zahl Albertsen, Metallografiske undersö kelseravhög-temperatur korrosions reaktioner i ulike nikkel baserte legeringar, Diploma Thesis, NTNU, Trondheim, 2003.
9. T.A. Nijhuis, A.E.W. Beers, T. Vergunst, I. Hoek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Catal. Rev*. 43 (2001)345-380.
10. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, J. *Eur. Ceram. Soc*. 20 (2000) 815-824.
11. C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, *J. Mater. Sci*. 35 (2000) 951-960.
12. M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catal. Today 69* (2001) 307-314.
13. F. N. Agüero, A. Scian, B. P. Barbero, L. E. Cadús, *Catal today* 133(2008)493-501.
14. E. Uribe, O. Salas, D. Melo-Maximo, J. Oseguera, L. Melo-Maximo, P. Miranda, A. Murillo, XII Encuentro Participación de la mujer en la Ciencia, 2015, p. 1-5.
15. C.M. Chun, T.A. Ramanarayanan*, Corrosion Science* 51 (2009) 2770–2776.
16. H. Ageorges, H. Gong, L. Cadús, 7th Les Rencontres Internationales sur la Projection Thermique, Limoges, France, 9th-11th December 2015.