



**Caracterización de los efectos corrosivos de biodiesel de palma
de aceite sobre fundición de hierro gris y recubrimientos de
carburo de niobio y carburo de vanadio.**

ARIEL AUGUSTO AMAYA AVILA

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Bogotá, Colombia

2017

Caracterización de los efectos corrosivos de biodiesel de palma de aceite sobre fundición de hierro gris y recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio.

ARIEL AUGUSTO AMAYA AVILA

Tesis de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:
Doctor en Ingeniería

Director (a):

PhD. OSCAR EDWIN PIAMBA TULCAN

Codirector

PhD. JHON JAIRO OLAYA FLORES

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería

Doctorado en ingeniería-ciencia y tecnología de materiales.

Bogotá, Colombia

2017

RESUMEN

A través de la historia la aplicación de fundiciones de hierro gris en la industria de combustibles, así como automotriz, ha sido de gran importancia para la sociedad moderna. Los materiales usados en aplicaciones como la fabricación motores han evolucionado, pero las fundiciones de hierro gris han mantenido su vigencia, debido a su durabilidad, resistencia mecánica, facilidad de maquinado y bajo costo.

Paralelamente, el contexto mundial de agotamiento de los recursos fósiles y tendencias ambientales más rigurosas, propone el uso de fuentes energéticas sustitutas a los derivados del petróleo y ambientalmente aceptables. Es así, como el biodiesel ha adquirido gran importancia a nivel mundial como combustible suplementario al diesel de origen fósil. La principal ventaja que se asocia a este combustible es su origen renovable y sus beneficios ambientales. Actualmente su aplicación se ve limitada a mezclas de combustible diesel con bajos porcentajes de biodiesel (B2, B5, B10)¹, debido a que la industria automotriz no garantiza la vida útil de sus componentes. Desde el enfoque de la ingeniería de materiales esto se debe, entre otros, a la incertidumbre relacionada a los procesos degradativos de los materiales que se encuentran en contacto a lo largo su vida útil con el biocombustible, entre los cuales encontramos frecuentemente a las fundiciones grises. Este, es un material versátil ampliamente usado en los procesos industriales de la cadena productiva del biodiesel como carcasas de bombas, válvulas, bridas, collarines, entre otros.

La limitante técnica relacionada a la incertidumbre del comportamiento de la fundición de hierro gris a largo plazo, al estar en contacto continuo con combustible biodiesel plantea una incógnita frente a la compatibilidad existente entre el par material-biodiesel, bajo diferentes condiciones térmicas. A fin de responder esta pregunta de investigación, se propone determinar los efectos corrosivos para una fundición de hierro gris comercial, sometida a ensayos de inmersión (bajo diferentes condiciones de temperatura) y corrosión electroquímica en medios no electrolíticos (biodiesel y diesel), con la finalidad de establecer

¹ En el texto se hace referencia a Biodiesel como esteres de ácidos grasos en estado puro (sin mezclar). Adicionalmente, la nomenclatura “B##” corresponde a mezclas del diesel derivado de petróleo con biodiesel, indicando con los números la fracción porcentual de biodiesel.

diferencias cualitativas y cuantitativas en los procesos corrosivos entre dos sistemas de combustible. Las fundiciones de hierro gris fueron sometidas al proceso de recubrimiento por la técnica de difusión Termoreactiva (TRD) para obtener capas duras de carburo de niobio y carburo de vanadio. El comportamiento de corrosión de los recubrimientos fue evaluado en condiciones homologas a la fundición de hierro gris a fin de establecer diferencias entre la fundición y los recubrimientos.

El análisis de las características físicas, químicas y de corrosión se realizó usando las técnicas de caracterización como microscopia óptica, microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X, pérdida de masa (ensayos gravimétricos), espectroscopia de impedancia electroquímica, espectrometría de emisión óptica entre otras.

Palabras claves: Deposición por Difusión Termo reactiva (TRD), Carburo de Vanadio (VC), Carburo de Niobio (NbC), Corrosión, Biodiesel, Recubrimientos Duros.

CONTENIDO

DEDICATORIA	1
AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN.....	5
ABSTRACT	7
CONTENIDO	9
ÍNDICE DE FIGURAS	11
ÍNDICE DE TABLAS	17
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	19
INTRODUCCIÓN.....	21
OBJETIVOS.....	29
1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES.....	31
1.1 CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL Y EL BIODIESEL	31
1.1.1 Estabilidad Oxidativa del Biodiesel.....	36
1.1.2 Estudios previos de corrosión por biodiesel	41
1.1.3 Corrosión en metales.....	48
1.1.4 Ensayo electroquímico aplicado a la determinación de corrosión por biodiesel (medios no electrolíticos)	50
1.2 FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS.....	52
1.3 RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS DEPOSITADOS POR TRD.	56
1.3.1 Insumos del Baño de Sales	61
1.3.2 Efecto de los parámetros del tratamiento.....	62
1.3.3 Mecanismo de formación de la capa.....	63
1.3.4 Reactividad del bórax como agente reductor	65
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y DE CORROSIÓN.....	67
1.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	68
1.4.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).	69
1.4.3 Difracción de rayos X (XRD).....	70
1.4.4 Espectroscopia de Electrones Auger.....	75
1.4.5 Ensayo de corrosión por inmersión estática.	76
1.4.6 Ensayo de Corrosión por Inmersión en condiciones de Oxidación Cíclica.....	77
1.4.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	78

2.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	87
2.1	PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.	87
2.1.1	<i>Preparación y caracterización de la Fundición de hierro gris.</i>	<i>89</i>
2.1.2	<i>Producción y caracterización de recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio depositados sobre fundición de hierro gris por la técnica de TRD.....</i>	<i>91</i>
2.1.2.1	<i>Características de depósito de recubrimientos duros por TRD</i>	<i>94</i>
2.1.2.2	<i>Determinación de la cinética de crecimiento de carburos por TRD.</i>	<i>97</i>
2.2	ENSAYOS DE CORROSIÓN POR INMERSIÓN ESTÁTICA Y EIS	100
2.2.1	<i>Determinación de los efectos corrosivos del diesel y biodiesel a partir del Ensayo de Inmersión estática a temperatura constante de 291K y 313K.</i>	<i>101</i>
2.2.2	<i>Determinación de los efectos corrosivos del diesel y biodiesel a partir del ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica.....</i>	<i>104</i>
2.2.3	<i>Determinación de los efectos corrosivos del diesel y biodiesel a partir del ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en medios no electrolíticos (EIS).....</i>	<i>109</i>
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	113
3.1	CARACTERIZACIÓN DE LA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS Y DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS BINARIOS DE NIOBIO Y VANADIO.....	113
3.1.1	<i>Resultados de la caracterización de la fundición de hierro gris.</i>	<i>114</i>
3.1.2	<i>Resultados de la caracterización del recubrimiento de carburo de niobio depositado sobre fundición de hierro gris por la técnica de TRD.....</i>	<i>119</i>
3.1.3	<i>Resultados de la caracterización del recubrimiento de carburo de vanadio depositado sobre fundición de hierro gris por la técnica de TRD.....</i>	<i>137</i>
3.2	EFFECTOS CORROSIVOS DEL DIESEL Y BIODIESEL POR ENSAYOS DE INMERSIÓN ESTÁTICA Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.	152
3.2.1	<i>Análisis de los efectos corrosivos por diesel y biodiesel sobre fundición de hierro gris.....</i>	<i>152</i>
3.2.2	<i>Análisis de los efectos corrosivos por diesel y biodiesel sobre carburo de niobio depositado en fundición de hierro gris por TRD.</i>	<i>168</i>
3.2.3	<i>Análisis de los efectos corrosivos por diesel y biodiesel sobre carburo de vanadio depositado en fundición de hierro gris por TRD.</i>	<i>182</i>
3.3	ANÁLISIS COMPARATIVO DE MATERIALES EVALUADOS.	195
4	CONCLUSIONES.....	204
5.	RECOMENDACIONES	209
	BIBLIOGRAFÍA	210

INTRODUCCIÓN

Las crisis de petróleo, han impulsado a los países a buscar fuentes de energía alternativas a los combustibles fósiles. Así mismo, la preocupación por el ambiente ha generado nuevas leyes y regulaciones que elevan los costos de producción y procesamiento de los combustibles convencionales, viabilizando la implementación de fuentes de energía renovables y ambientalmente correctas. Estos factores, sumados a la abundancia y diversidad de fuentes de materia prima para producir biocombustibles, en función de las condiciones ambientales, viabilidad comercial y la aptitud agrícola del suelo en cada región, han promovido la implementación acelerada de los biocombustibles en el mundo [1, 2].

En el caso particular del biocombustible biodiesel, se usan materias primas ricas en triglicéridos, como los aceites vegetales y grasa de origen animal [3].

En Colombia predomina como materia prima el uso de aceite de *Elaeis guineensis* o comúnmente conocida como palma de aceite debido a sus altos rendimiento y fácil adaptación a las condiciones geográficas. El proceso de producción del biocombustible más usado es el de transesterificación por vía metílica el cual rompe la molécula del triglicérido para obtener los esterres de ácidos grasos denominados como biodiesel [4, 5]. A pesar de su aceptación y adaptabilidad a la industria energética y a los sistemas con motores convencionales de ciclo diesel, el biodiesel desde el punto de compatibilidad posee características particulares que limitan su aplicación como combustible, entre las cuales están la auto-oxidación e higroscopicidad que para periodos prolongados de almacenamiento y transporte tienden a degradar el combustible haciéndolo más corrosivo [6, 7, 8].

El fenómeno de los biocombustibles tomó importancia a nivel mundial fundamentado en principios de independencia energética y mitigación de los efectos nocivos al medio ambiente, razón por la cual ha sido incluido en la matriz energética de varios países alrededor del mundo en mezclas con diesel, garantizando su uso y producción a largo plazo. La producción mundial de biodiesel se ha incrementado considerablemente; en 2004 fueron producidos 1166 millones de litros, pasando a 33860 millones de litros en 2014, lo

equivalente a un aumento de 1537% en 10 años [2, 9, 10]. Paralelamente se incrementó el número de plantas productoras de biodiesel y en consecuencia el uso de materiales como fundición que por contacto con el biocombustible son constantemente remplazadas por su degradación acelerada. En la aplicación automotriz, para uso en motores está restringido entre otros por su incompatibilidad, debiendo ser comercializado para el caso colombiano en mezclas con diesel B2, B5 y B10 (El valor numérico indica el porcentaje de biodiesel mezclado con diesel, así un B2 denota una mezcla de 2% de biodiesel y 98% de diesel fósil). Algunos países como Alemania permiten su comercialización en estado puro B100, pero su aplicación no es generalizada debido a la baja cantidad de resultados científicos respecto a los efectos nocivos en las diferentes partes del motor [11]. En general las políticas internas de cada país prevén el uso de biodiesel en mayores porcentajes de manera obligatoria, de 15 a 30%, entre estos se encuentran Alemania, Colombia, Brasil y Argentina principalmente [12, 13]. Colombia en la Resolución 1289 de la Presidencia de la Republica planteó una mezcla B20 para 2012, más aún se encuentra lejos de alcanzar esta meta por problemas técnicos, logísticos y comerciales teniendo solo un 10% de implementación nacional para el 2015 [5]. Este panorama evidenció una clara intención de difundir el uso masivo de este combustible, pero hace visible varios impedimentos que restringe hoy en día su uso a mezclas máximas de B10.

El proceso de producción de biodiesel más usado es la transesterificación por vía metílica como ya se mencionó, indicando el uso de metanol en el proceso. El combustible bruto obtenido de este proceso presenta un alto grado de residuos entre las cuales se destacan el metanol, catalizador, glicerina y agua residual, principalmente [14, 15]. Estos residuos son retirados parcialmente por varios procesos como son el lavado, centrifugación y deshumidificación, en los cuales se usa energía y suministros, elevando el costo de producción del biodiesel [16, 3]. Adicionalmente, durante la etapa de almacenamiento y transporte, la alta higroscopia y auto-oxidación ocasionan absorción humedad del ambiente; degradando la calidad del combustible que finalmente es usado en los vehículos tipo diesel [6, 7, 17]. La presencia de esta mezcla de combustible, aplicado en vehículos de tipo diesel

afecta directamente la capacidad resistiva y durabilidad de sus componentes, generando daños que se reflejan en elevados costos de mantenimiento [11, 18, 19].

Desde el enfoque de la ciencia de los materiales determinar los efectos corrosivos a largo plazo sobre los materiales usados en la industria de los combustibles y automotriz es considerado uno de los retos importantes a ser superados para su uso masivo a nivel comercial [6, 20].

Paralelamente al crecimiento de la producción de biodiesel; la demanda de vehículos con motor de ciclo diesel se incrementó, estimándose un aumento mundial anual de 3,5% en la década del 2010. El desarrollo de nuevas tecnologías y aplicaciones derivó en cambios significativos en la distribución de la demanda de estos vehículos, mostrando un aumento de la participación en el sector automotor que ya no está restringido a vehículos de carga pesada y transporte de pasajeros como en décadas anteriores, sino que incluyó una participación importante de vehículos utilitarios y domésticos del cual se prevé un incremento anual de 3,7% [21, 22].

En general, en el ciclo de vida del biodiesel los materiales que entran en contacto con el biocombustible se encuentran expuestos a condiciones de entorno variables tanto de presión como de temperatura, condiciones propicias para acelerar los procesos de corrosión [11]. El biodiesel entra en contacto principalmente con polímeros y metales en su ciclo de vida. Para el caso de los polímeros se ha evidenciado degradación acelerada, problema que ha sido mitigado remplazando estos componentes con polímeros más resistentes e inertes desarrollados específicamente para la aplicación [23, 17]. Los materiales metálicos han sido objeto de varias investigaciones, principalmente cobre, bronce, aluminio, zinc, aceros de bajo carbono e inoxidables, determinándose diferentes grados de degradación en función del material y como una posible solución se han evaluado los efectos protectores de diferentes tipos de aditivos anticorrosivos, pero no de recubrimientos resistentes a la corrosión [18, 24, 25]. También se ha podido establecer que, bajo condiciones de presión, alta temperatura y flujo turbulento, procesos corrosivos como picaduras y desgaste por erosión tienden a acelerarse significativamente hasta el punto de comprometer la estructura, la resistencia y la durabilidad de los componentes tanto metálicos como poliméricos [7, 26].

Bajo la anterior premisa, en la actualidad desde el punto de vista de regulación se ha utilizado la norma ASTM 130, para evaluar diferentes materiales como aleaciones ferrosas, no ferrosas y polímeros, donde se evaluó la capacidad corrosiva del biodiesel por la prueba estándar para la corrosividad de cobre a partir de productos derivados del petróleo (Norma ASTM 130-12) y ensayos de inmersión estática también conocidos como gravimétricos a temperatura ambiente en condiciones de pH neutro, contenido de agua, etanol, catalizador o glicerina inferiores a los permitidos en la norma. Especificación estándar para la mezcla de combustible biodiesel (B100) para combustibles destilados medios (ASTM 6751-15), concluyendo que el biodiesel tiende a ser más corrosivo que el diesel y que sus efectos varían de un material a otro.

Las investigaciones académicas sobre el uso de recubrimientos en aplicaciones con biodiesel han estado limitadas al rendimiento y eficiencia. Estas investigaciones realizadas hacen parte del área de ciencia de los materiales, han evaluado recubrimientos que mejoran las capacidades mecánicas resistivas y térmicas de los materiales base y consecuentemente aumenta la vida útil de las partes. Los efectos de la corrosión por biodiesel sobre recubrimientos no han sido reportados a pesar de sus ya conocidos beneficios contra la corrosión en medios salinos, abriendo la puerta a la implementación y desarrollo de nuevos estudios que vinculen la ciencia de los materiales y el uso de recubrimientos a la industria de los biocombustibles, ayudando a reducir a futuro la degradación prematura de las fundiciones y las limitantes existentes al uso de biodiesel en vehículos de ciclo diesel sin ningún tipo de restricción como sucede actualmente con los vehículos tipo FlexFuel que admite el uso de bioetanol en estado puro o en mezclas con gasolina [27, 28].

El uso de recubrimientos como elemento protector a la corrosión, ha sido ampliamente estudiado por la ciencia de los materiales, a partir de la cual se ha permitido desarrollar una serie de técnicas para recubrir materiales superficialmente entre las cuales se destacan la deposición física en fase vapor (PVD), la deposición química en fase vapor (VCD) y la deposición por difusión Termoreactiva (TRD), técnicas que aportan al sustrato una capa gruesa de un nuevo material con propiedades y composición diferente al material base. La

técnica de TRD combina las bondades de dos tratamientos superficiales, el borizado y los tratamientos termoquímicos tradicionales.

Estas 3 técnicas de depósito permiten la obtención de recubrimientos duros tanto metálicos como cerámicos de espesores inferiores a 25 μm . La técnica TRD presenta algunas ventajas comerciales frente al PVD y VCD, como son: no requerir equipos sofisticados de vacío y tener un bajo costo de proceso e insumos económicos.

Un gran número de investigaciones realizadas en la Universidad Nacional de Colombia han demostrado que los recubrimientos cerámicos de metales de transición, depositados sobre aleaciones de hierro con contenidos de carbón superiores a 0.3% wt, presentan altas tasas de crecimiento sobre estos metales, adicionalmente se observó aumento de la dureza superficial del sistema, alta resistencia al desgaste y aumento de la resistencia a la corrosión en ambientes salinos [29, 30, 31, 32]. Se concluyó en estos estudios que particularmente los recubrimientos duros como el carburo de vanadio y carburo de niobio tienden a mejorar la resistencia mecánica y química de los materiales ferrosos, especialmente aceros al carbón. A pesar de las ventajas que presentaron este tipo de recubrimientos, actualmente no se reporta en la literatura el uso de fundición de hierro gris como sustrato, haciendo necesario en esta investigación el desarrollo de una metodología que garantice el depósito del recubrimiento [20, 33, 34].

Concluyendo, los resultados obtenidos de investigaciones previas indican que el biodiesel tiende a ser más corrosivo que el diesel de origen fósil como ya se mencionó, cuando se encuentra en contacto prolongado con aleaciones ferrosas y no ferrosas en diferentes grados de magnitud [17, 35, 36]. Estudios realizados, han demostrado que el uso de recubrimientos duros reduce el impacto de medios corrosivos salinos cuando son depositados sobre diferentes sustratos ferrosos [30, 37].

Adicionalmente se pudo evidenciar que el uso de recubrimientos en aplicaciones con biodiesel, se ha enfocado principalmente en mejorar la eficiencia térmica y la resistencia al desgaste, sin contemplar los efectos corrosivos o el medio de oxidación [27] [25] [38]. Esta investigación planteó evaluar el comportamiento tanto de la fundición como de los recubrimientos duros de carburo de niobio y carburo de vanadio, depositados por la técnica

TRD sobre un sustrato de fundición de hierro gris usando como medio corrosivo combustible diesel y biodiesel, a fin de ampliar la vida útil de la fundición de hierro gris y enfocado en reducir los efectos corrosivos del biodiesel y plantearlo como una solución alternativa al uso de aditivos anticorrosivos.

Para determinar el comportamiento corrosivo de un material metálico existen diferentes técnicas como como son la evaluación de pérdida de masa por inmersión estática (gravimétrica), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), principalmente. Estas técnicas han permitido determinar parámetros cuantitativos como la velocidad de corrosión y resistencia a la polarización. Estos 2 parámetros establecen diferencias claras en condiciones homologas de ensayo, permitiendo obtener información cuantitativa útil para el análisis de los procesos corrosivos. La aplicación de diferentes técnicas de evaluación y simulación de condiciones de servicio permite controlar y verificar la influencia de las variables de estudio sobre los procesos corrosivos, permitiendo un análisis riguroso de los efectos del medio sobre el material. Así mismo, existen variaciones de los ensayos que permiten determinar los efectos de la temperatura (similares a las condiciones de servicio) como son ensayos de inmersión estática a temperatura y presión constante, de inmersión estática a temperatura y presión variable (Oxidación cíclica) y ensayos de impedancia electroquímica en medios no electrolíticos principalmente. La realización de ensayos de impedancia electroquímica en medios no electrolíticos en general se hace usando electrolitos de soporte que son adicionados al medio corrosivo evaluado a fin de mejorar su conductividad y poder obtener una respuesta eléctrica favorable, sin embargo, esto modifica la condición real del sistema e introduce una variable adicional que no puede ser cuantificada. Otra modificación comúnmente realizada en estos ensayos es el uso de pseudo-electrodos de referencia ya que los electrodos convencionales tienden a contaminarse fácilmente afectando los resultados [39, 40, 41]. En función de lo anterior esta investigación plantea desarrollar una metodología adecuada para medir la impedancia electroquímica de sistemas metal-combustible, sin el uso de electrolitos de soporte.

En resumen, la inclusión del biodiesel en la matriz energética tiende a aumentar, al igual que los sistemas de producción y uso, sin embargo, este combustible tiende a degradar las partes

fabricadas en fundición de hierro gris, disminuyendo su vida útil y aumentando los costos de mantenimiento para el usuario. Considerando las investigaciones previas y reflexionando en la importancia de determinar los efectos corrosivos del biodiesel de palma de aceite, se propuso determinarlos a partir de ensayos de inmersión estática a diferentes temperaturas y ensayos espectroscopia de impedancia electroquímica en medios no electrolíticos, para fundición de hierro gris y recubrimientos duros de carburo de niobio y carburos de vanadio como una posible alternativa frente a la degradación por corrosión que sufre el material convencional.

OBJETIVOS

GENERAL

El objetivo general de este proyecto fue caracterizar los efectos corrosivos y determinar la velocidad de corrosión del biodiesel de palma sobre una fundición de hierro gris y sobre recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio en sustrato de fundición de hierro gris, sometidos a procesos de oxidación cíclica.

ESPECÍFICOS

Para alcanzar el objetivo general se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Producir recubrimientos duros de carburo de niobio y carburo de vanadio sobre fundición de hierro gris por la técnica TRD y caracterizarlos.
- Determinar los efectos corrosivos y velocidad de corrosión por biodiesel sobre fundiciones de hierro gris usadas en camisas de motor diesel comercial, por la técnica de inmersión, espectroscopia de impedancia electroquímica y oxidación cíclica.
- Determinar los efectos corrosivos y velocidad de corrosión por biodiesel en recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio depositados en fundiciones grises por la técnica TRD, por la técnica de inmersión, espectroscopia de impedancia electroquímica y oxidación cíclica.
- Determinar la influencia de la temperatura y tipo de combustible diesel o biodiesel en los efectos corrosivos sobre fundición de hierro gris y recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio.

1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS Y ANTECEDENTES

Este capítulo abordó una descripción general de los 2 combustibles usados como medio corrosivo en esta investigación y una revisión de los estudios publicados de corrosión por biodiesel. Adicionalmente, se establecieron las características de la fundición de hierro gris y los fundamentos teóricos de producción de recubrimientos duros por la técnica de Difusión Termoreactiva (TRD).

1.1 CARACTERÍSTICAS DEL DIESEL Y EL BIODIESEL

Los hidrocarburos de origen fósil son el principal combustible usado en la era moderna. Estos se clasifican como líquidos o gaseosos, entre los cuales encontramos Parafinas, Naftenos, Olefinas, Acetilénicos y Aromáticos [42].

La principal fuente de hidrocarburos ha sido el petróleo y son obtenidos por procesos de destilación y craqueamiento térmico. Uno de los grupos de hidrocarburos más importantes son los Alcanos o conocidos comúnmente como parafinas, que están compuestos por cadenas de carbonos lineales con una formula general C_nH_{2n+2} donde n es el número de átomos de carbono. El combustible diesel usado en motores de combustión interna es una mezcla de hidrocarburos compuesta principalmente por parafina (50 a 65%), naftenos (20 a 30%) y aromáticos (10 a 30%), con una cadena de carbonos de 10 a 20 átomos [43].

La norma técnica colombiana NTC 1438 (Petróleo y sus derivados. Combustibles para motores Diesel), establece las características del combustible diesel comercializado en Colombia, las cuales son presentadas en Tabla 1. En Colombia el diesel fósil se clasifica como un combustible de bajo contenido de Azufre N2-S500 (Low Sulphur N2-S500), lo que corresponde a un porcentaje máximo de azufre de 0,05 de % en masa. La disminución del contenido de azufre se estableció como una acción para disminuir el impacto ambiental, trayendo consigo modificaciones importantes en el comportamiento del diesel y los materiales ferrosos y no ferrosos. Los efectos corrosivos producidos por el diesel son mínimos y se miden observando los efectos sobre una lámina de cobre, donde el principal agente reactivo es el azufre contenido en el combustible diesel. El azufre es un importante

agente en los efectos corrosivos generados por el combustible y al reducirlo se minimiza el efecto degradante sobre el material. Por otro lado, el azufre da propiedades lubricantes al combustible incidiendo en la tasa de desgaste de los componentes siendo necesario la aplicación de aditivos que compensen la pérdida de lubricidad [44, 45, 46].

Tabla 1. Propiedades Normativas colombianas para la calidad comercial de Diesel comercial (NTC 1438).

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFICACIÓN	MÉTODO DE ENSAYO
Contenido de Azufre, máximo	% masa	0,05	ASTM D2622 ó D4294
Contenido de Aromáticos, máximo	% Vol.	35	ASTM D5186 ó D1319
Número de Cetano, mínimo	Adimensional	43	ASTM D 613
Índice de Cetano, mínimo	Adimensional	45	ASTM D976 ó D4737
Corrosión al cobre, 3h a 50°C, máximo	Clasificación	2	ASTM D130
Color ASTM, máximo		3	ASTM D1500
Residuos de C micro, máx (10%)	% masa	0,2	ASTM D4530
Gravedad API, mínimo	°API	Reportar	ASTM D4052 ó D287
Viscosidad a 40°C (Mínimo-Máximo)	mm ² /s	1,9-4,1	ASTM D445
Contenido de Agua y Sedimento, máx.	% Vol.	0,05	ASTM D1796 ó D 2709
Punto de fluidez, máximo	°C	3	ASTM D97 ó D5949
Temperatura de Obturación del filtro frío (CFPP)	°C	Reportar	ASTM D637
Punto de nube/ enturbiamiento	°C	Reportar	ASTM D2500-ISO 3015
Punto de Inflamación, mínimo	°C	52	ASTM D93
Contenido de Cenizas, máximo	% en masa	0.01	ASTM D482
Lubricidad	Micrómetros	450	ASTM D6079
Estabilidad Térmica	% reflectancia	70	ASTM D 6468
Estabilidad a la oxidación (máximo)	mg/100ml	2,5	ASTM D 2274

Como combustible alternativo al diesel fósil, puede ser usado el biodiesel de origen renovable. Este se define como una mezcla de ésteres metílicos o etílicos de ácidos grasos, obtenidos generalmente por una reacción química en la cual la molécula de los triglicéridos

se rompe separando el glicerol de los ácidos grasos que son convertidos en ésteres de ácidos grasos [3, 47]. Los triglicéridos provienen de fuentes renovables como el aceite de palma “*Elaeis guineensis*” (principal materia prima usada en Colombia, por su gran adaptabilidad y alto rendimiento). Esta división del triglicérido en esteres de ácidos grasos disminuye su viscosidad y aumenta la volatilidad obteniendo una solución (denominada como biodiesel), con características similares al diesel de origen fósil. [14, 16]. Este combustible alternativo tiene características físico químicas homólogas al diesel derivado del petróleo, razón por la cual es posible utilizarlo en motores diesel convencionales sin cambios significativos en su estructura [14, 48].

El principal proceso de división del triglicérido es la transesterificación (Ilustración 1), la cual consiste en la reacción entre un triglicérido y un alcohol en presencia de un catalizador, obteniendo ésteres de ácidos grasos y glicerina en su estado bruto. Como es una reacción reversible por la ley de equilibrio químico de Le Châtelier es necesario un exceso de alcohol para desplazar el equilibrio de la reacción en dirección a la formación de los esteres y glicerol [15, 16, 47].

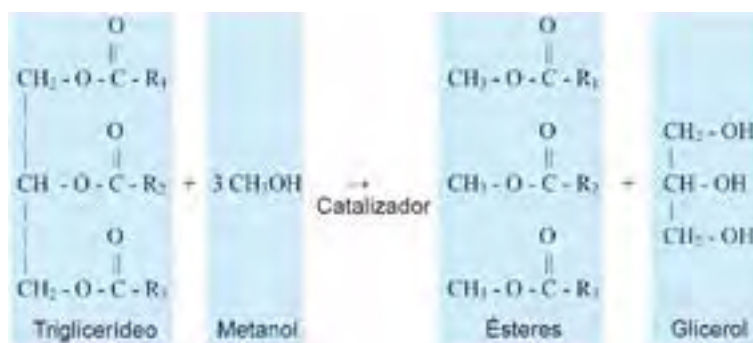


Ilustración 1. Reacción de transesterificación por vía metílica para la producción de biodiesel [49].

Existen una gran variedad de ácidos grasos, que dependiendo de su composición química pueden ser saturados o insaturados. Las características de cada materia prima varían en función de las fracciones de ácidos grasos que la componen y esto repercute en las características finales del biocombustible [1, 50]. Es así, como las propiedades del biodiesel, dependerán de la mezcla de ésteres de varios tipos ácidos grasos que lo compongan y estarán

relacionadas a las fracciones porcentuales de cada uno de estos ésteres. En el caso específico del aceite de palma está compuesto por varios tipos de ácidos grasos, siendo el de mayor proporción el ácido palmítico (ácido graso saturado de 16 carbonos) [4, 5].

El biodiesel tiene un poder calorífico levemente inferior al diesel y mayor número de cetano, así como mayor lubricidad principalmente por el grupo funcional (COOH) [51]. Este biocombustible tiende a absorber agua durante el periodo de almacenamiento y es susceptible a procesos de oxidación, especialmente en biodiesel con grandes fracciones de ésteres de ácidos linoleicos e linolénico en su composición (ésteres insaturados de 18 carbonos con 2 y 3 enlaces dobles respectivamente) [16]. El uso masivo de biodiesel enfrenta una serie de retos de tipo mecánico entre los cuales se destacan la obstrucción de los filtros, desgaste de las bombas de combustible, formación de depósitos, ruptura de los anillos de los pistones y corrosión de las partes metálicas [52]. A la par, los sistemas de inyección modernos se ven afectados por el uso de biodiesel sufriendo graves daños, debido principalmente al envejecimiento y degradación del combustible. Las principales causas de daño reportadas en el uso en motores son la formación de depósitos de productos de la degradación del combustible como gomas, adherencia de productos de polimerización, corrosión causada por ácidos grasos libres y formación de jabones [53].

Ambientalmente el biodiesel presenta algunas ventajas como la reducción de emisiones de gas carbónico, de material particulado y óxido de azufre. Adicionalmente posee propiedades lubricantes evitando la presencia de elementos como el azufre en el caso del diesel [15, 50, 54].

La regulación para el combustible biodiesel fue desarrollada en cada país donde fue permitido su uso. Dentro de las primeras normas establecidas encontramos la regulación Unión Europea EN14214 y la de Estados Unidos ASTM 6751. En Colombia los criterios de calidad del biodiesel están regulados por la resolución 182087 de diciembre de 2007, emitida por el Ministerio de ambiente, vivienda y desarrollo territorial. Así, mismo se estableció que la Norma Técnica Colombiana expedida por el Icontec es la NTC 5444 (Tabla 2).

La gran mayoría de las normas establecen como método de cuantificación de la corrosión por combustibles la Norma ASTM 130 que para el caso del biodiesel es 1A indicando el menor

grado de corrosividad. Sin embargo, esta norma no permite evaluar la acción corrosiva del biodiesel ya que este evalúa la acción de la descomposición de derivados de azufre sobre una placa de cobre (útil en combustibles de cadenas saturadas y con contenido de azufre como el diesel de origen fósil), pero para el caso del biodiesel no es representativa debido a que este no tiene azufre en su composición haciendo difícil establecer una métrica comparativa real para el biocombustible [55]. Adicionalmente, la diversidad de fuentes de materia prima establece diferencias significativas para el biodiesel de diferentes fuentes (soya, palma, girasol, entre otros), añadiendo complejidad a la evaluación de compatibilidad con los motores diesel [11].

Tabla 2. Propiedades Normativas para Biodiesel comercial (Norma técnica EN 14214 y 14213).

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFIC.	MÉTODOS DE ENSAYO
Densidad a 15 °C	Kg/m ³	860 –900	ASTM D 4052 ISO 3675
Número de cetano (mínimo)	Cetano	47	ASTM D 613 ISO 5165
Viscosidad (cinemática a 40 °C)	mm ² /s	1,9 –6,0	ASTM D 445 ISO 3104
Contenido de agua	mg/kg	500 máximo	ASTM E 203 ISO 12937
Contaminación Total	mg/kg	24 máximo	EN 12662
Punto de inflamación	°C	120 mínimo	ASTM D 93 ; ISO 2719
Corrosión lámina de cobre	Unidad	1A	ASTM D 130 ISO 2160
Estabilidad a la oxidación	Horas	6 mínimo	EN 14112
Estabilidad Térmica	% reflectancia	70 % mínimo	ASTM D 6468
Cenizas sulfatadas	% en masa	0,02 máximo	ASTM D 874 ISO 3987
Contenido de fósforo	% en masa	0,001 máximo	ASTM D 4951 ISO 14107
Destilación (PFE)	°C	max 360	ASTM D 86 ISO 3405
Número ácido	mg de KOH/g	0,5 máximo	ASTM D 664 EN 1404
Temperatura Obt. del filtro frío	°C	Reportar	ASTM D6371 EN 116
Punto de nube/ enturbiamiento	°C	Reportar	ASTM D 2500 ISO 3015
Punto de fluidez	°C	Reportar	ASTM D 97
Carbón residual	% en masa	0,3 máximo	ASTM D 4530 ISO 10370
Contenido de sodio y potasio	mg/kg	5 máximo	ASTM D 5863 EN 14108-09
Contenido de calcio y magnesio	mg/kg	5 máximo	ASTM D 5863 EN 14108-09
Contenido de Monoglicéridos	% en masa	0,8 máximo	ASTM D 6584 ISO 14105

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFIC.	MÉTODOS DE ENSAYO
Contenido de Diglicéridos	% en masa	0,2 máximo	ASTM D 6584 ISO 14105
Contenido de Triglicéridos	% en masa	0,2 máximo	ASTM D 6584 ISO 14105
Glicerina libre y total	% en masa	0,02/0,25	ASTM D 6584 ; ISO 14105-06
Contenido de metanol o etanol	% en masa	0,2 máximo	ISO 14110
Contenido de éster	% en masa	96,5 mínimo	EN 14103
Contenido de alquilester de ácido linoleico	% en masa	12 máximo	EN 14103
Índice de yodo	gr de I/100 gr	120 máximo	EN 14111

1.1.1 Estabilidad Oxidativa del Biodiesel

La estabilidad oxidativa del biodiesel, así como sus mecanismos de degradación del son homólogos a los de los triglicéridos del cual se derivan y en función de la materia prima utilizada contienen diferentes cantidades de ácidos grasos saturados e insaturados [55]. El grado de insaturación dependerá del número de enlaces dobles presentes en la cadena de carbonos, que pueden ser mono-insaturados (un enlace doble), di-insaturados (dos enlaces dobles) y tri-insaturados (tres enlaces dobles). La presencia de enlaces dobles en la cadena de un éster de ácido graso insaturado induce un alto nivel de reactividad con el oxígeno [56]. Así, un mayor número de insaturaciones hace más susceptible al biodiesel a la degradación térmica y oxidativa, formando productos que tienden a elevar su acidez y formar sedimentos insolubles nocivos para los materiales que están en contacto con el biocombustible [57, 56]. En la Tabla 3, se observan los valores de referencia de varios tipos de biodiesel en función de los ácidos grasos que lo componen y los tipos de enlaces presentes, como se observa su composición en general incluye ácidos grasos insaturados, pero es su fracción porcentual la que diferencia un biodiesel de otro; un ejemplo de esto es el biodiesel de canola el cual tiene una fracción insaturada entre el 93 y 97% lo que lo hace altamente reactivo, comparado al biodiesel de coco donde su fracción insaturada esta entre el 6 y el 10,8% siendo más estable.

Tabla 3. Valores típicos de composición de ácidos grasos para biodiesel de diferentes materias primas.

Aceite o grasa		Composición en ácidos grasos [%wt]						
Acido Graso	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3	22:1
Babasú	44-45	15-17	5,8-9	2,5-5,5	12-16	1,4-3		
Canola			4-5	1-2	55-63	20-31	9-10	1-2
Coco	44-51	13-18,5	7,5-10,5	1-3	5-8,2	1-2,6		
Maíz			7-13	2,5-3	30,5-43	39-52	1	
Algodón		0,8-1,5	22-24	2,6-5	19	50-52,5		
Linaza			6	3,2-4	13-37	5-23	26-60	
Oliva		1,3	7-18,3	1,4-3,3	55-84,5	4-19		
Palma		0,6-2,4	32-46,3	4-6,3	37-53	6-12		
Maní		0,5	6-12,5	2,5-6	37-61	13-41		1
Colza		1,5	1-4,7	1-3,5	13-38	9,5-22	1-10	40-64
Sésamo			7,2-9,2	5,8-7,7	35-46	35-48		
Soya			2,3-11	2,4-6	22-30,8	49-53	2-10,5	
Girasol			3,5-6,5	1,3-5,6	14-43	44-68,7		
Grasa animal		3,6	25-37	14-29	26-50	1-2,5		

El biodiesel usado en esta investigación fue caracterizado por el productor determinando el valor porcentual de los radicales de ácidos grasos presentes en el biocombustible. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de los rangos reportados en la literatura para el biodiesel de palma de aceite y permitieron establecer que el biodiesel estaba compuesto principalmente por Metiléster palmitato 42,5% (saturado), Oleato 40,1% (mono-insaturado) y Linoleato 10,1% (di-insaturado). También se estableció que 48,3% corresponde a esteres saturados y 51,7% a esteres insaturados (Tabla 4).

Tabla 4. Composición de Biodiesel de palma en radicales de ácidos grasos (ECODIESEL).

Metiléster	Nº enlaces	Composición (%)
Laurato	12:00	0,215
Miristato	14:00	0,922
Palmitato	16:00	42,548
Palmitoleato	16:01	0,153
Estearato	18:00	4,574

Metiléster	Nº enlaces	Composición (%)
Oleato	18:01	40,764
Linoleato	18:02	10,066
Linolenato	18:03	0,194
Eicosanato	20:01	0,382
Eicosenato	20:01	0,158
Metilésteres saturados		48,269
Metilésteres mono-insaturados		41,457
Metilésteres poli-insaturados		10,260

Algunos factores externos adicionales que propician los procesos de oxidación y degradación del biodiesel son la temperatura, la luz, presencia de metales catalíticos, peróxidos y área expuesta al contacto con el aire atmosférico (principalmente por la presencia de oxígeno atmosférico) [58, 59]. El efecto de la temperatura guarda una relación proporcional con la degradación del biocombustible, la cual se puede dar por auto-oxidación (a temperaturas menores a 373K), polimerización térmica (oxidación a temperaturas entre 473K y 573K en ausencia de oxígeno), oxidación térmica (ocurre en presencia de oxígeno a altas temperaturas) y por contacto con metales (varia de metal a metal en presencia de oxígeno disuelto) [60].

En la Tabla 5, se describieron los mecanismos de oxidación más relevantes de los ésteres de ácidos grasos, entre las cuales están las reacciones hidrolíticas, reacciones de foto-oxidación y reacciones de auto-oxidación por influencia de iones metálicos [56].

Tabla 5. Mecanismos de oxidación más relevantes de los ésteres de ácidos grasos.

Reacciones hidrolíticas

Este se da por hidrólisis de los triglicéridos formando ácidos grasos libres y glicerol, debido a la acción de enzimas como la lipasa. Este proceso también puede producirse debido a reacciones hidrolíticas no enzimáticas causadas por la influencia de altas temperaturas [61, 56].

Reacciones de Foto-Oxidación

Este mecanismo ocurre principalmente por los rayos ultravioleta (UV), donde las moléculas de $^3\text{O}_2$ (oxígeno Triplete), absorben energía lumínica, generando $^1\text{O}_2$ (oxígeno singlete) el cual es 1500 veces

más reactivo. El oxígeno singlete reacciona con los enlaces dobles de las cadenas de ácidos grasos formando hidroperóxidos por una reacción de adición que posteriormente, por degradación dan origen a ácidos, aldehídos, alcoholes entre otros [62, 56].

Reacciones de auto-oxidación

Es el principal mecanismo de oxidación del biodiesel, relacionado a la reacción del oxígeno con los ácidos grasos, siendo mayor cuando los enlaces dobles presentan geometría cis (se llama isómero cis el que tiene los hidrógenos al mismo lado) y cuando son separadas por un grupo metilo simple. Estas dos condiciones establecen diferentes velocidades de auto-oxidación del biodiesel en función su composición, número de enlaces dobles y posición de los mismos dentro de la cadena [63]

Este mecanismo se da en tres etapas [64]:

- **Iniciación.** Se forman radicales libres de ácidos grasos insaturados debido a la pérdida de un hidrógeno. El grupo metileno que separa insaturaciones múltiples (ácido linoleico e linolénico), es más reactivo que el adyacente a un único doble enlace (ácido oleico). Esto se explica ya que las cadenas de ácidos grasos di-insaturados y tri-insaturados contienen más sitios reactivos para el inicio de la auto-oxidación.
- **Propagación.** Los radicales libres son transformados en otros radicales (peróxidos) por la interacción con oxígeno atmosférico. Seguido, el radical peróxido es suficientemente reactivo para retirar un hidrógeno del ácido graso y formar un hidroperóxido con un nuevo radical libre. El nuevo radical libre reaccionará nuevamente con oxígeno generando una reacción en cadena de formación de radicales peróxidos e hidroperóxidos.
- **Terminación.** La reacción en cadena termina cuando dos radicales se enlazan entre sí formando productos más estables (productos secundarios de la oxidación).

Reacciones de auto-oxidación por influencia de iones metálicos

La presencia de iones de metales de transición acelera la oxidación debido a sus efectos catalíticos. Los aceros al carbono no son recomendables debido a la liberación de iones de Fe^{+2} . El hierro tiene varios estados de valencia, lo que afecta la velocidad de auto-oxidación. Así, a menores estados de valencia mayor velocidad de reacción con los hidroperóxidos. Adicionalmente actúan como donadores para la formación de un radical alcoxi, lo que puede ser una variación de la etapa de propagación antes mencionada [61, 55]

La degradación del biodiesel por las reacciones de auto-oxidación, dan lugar a una serie de productos de oxidación tales como peróxidos e hidroperóxidos. Durante el proceso de degradación del combustible estos productos son reconvertidos en compuestos volátiles altamente reactivos de cadena corta como aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos. Entre los

ácidos se pueden destacar el ácido fórmico, acético, propiónico y caprónico [65, 66]. La velocidad de auto oxidación varía de acuerdo a la cantidad y posición de los enlaces dobles en la molécula del ácido graso, como ya fue mencionado. Adicionalmente, estos enlaces dobles son una de las principales diferencias químicas estructurales existentes entre el diesel fósil y el biodiesel que actúa como la principal variable en los procesos corrosivos del biocombustible [16]. Otra de las propiedades a tener en cuenta en cuanto a funcionamiento del motor es el índice de acidez, ya que está directamente relacionado con el contenido de ácidos grasos libres y es considerado como una medida de la acción corrosiva del biodiesel, así a mayor contenido de ácidos grasos libres mayor efecto corrosivo [18, 67].

Otro factor de gran importancia a considerar es la presencia de agua libre en el combustible, la cual tiende a promover el crecimiento microbiano y acelerar los procesos corrosivos en los materiales, así como alterar la estructura de los metales que están en constante contacto con el biodiesel por su capacidad de disolución aportando iones metálicos al fluido maximizando la auto-oxidación como ya se mencionó [19, 68, 69, 70]. La susceptibilidad del biodiesel para facilitar la colonización de microorganismos, bacterias aeróbicas y anaeróbicas es mayor que la de su homólogo fósil, lo que incrementa las posibilidades de producción de corrosión biológica que acelera la velocidad de deterioro del material [71]. La auto-oxidación del combustible puede reconvertir el biodiesel en diferentes ácidos mono-carboxílicos responsables de mayores degradaciones del combustible que generan endurecimiento de elastómeros, aceleración de la corrosión por picadura entre otras y en algunos casos fusión de las partes móviles. Esta característica del combustible está directamente relacionada con el grado de insaturación de la materia prima en función de la cantidad de dobles enlaces presentes en la cadena carbonatada [25, 72, 59].

El biodiesel se considera químicamente estable en forma pura, pero tiende a ser más corrosivo durante su almacenamiento, transporte, y uso, debido a los procesos de degradación a través de la absorción de humedad, su oxidación microbiana, y otros contaminantes. La contaminación del biodiesel con agua debida a procesos de condensación se considera uno de los principales factores de la corrosión en los tanques de almacenamiento y ductos. El agua contiene iones corrosivos y promueve el crecimiento microbiano en la solución de

combustible biodiesel-diesel y en la interfase de biodiesel y agua, donde se hidrolizan los ésteres alquílicos y se producen ácidos grasos libres más corrosivos [73, 36].

Es importante resaltar que la presencia de iones metálicos producidos por la disolución del material metálico puede catalizar reacciones indeseables que aceleran la inestabilidad y degradación del biocombustible, así como la alta temperatura, el contacto con el aire y otros factores que afectan la calidad del combustible reduciendo la vida útil de los componentes mecánicos [35, 55].

1.1.2 Estudios previos de corrosión por biodiesel

Se puede entender por corrosión metálica el proceso en el cual un metal pasa de estado metálico a combinado (producto de corrosión), por efecto de la interacción con el medio, que puede ser de naturaleza química o electroquímica y puede estar o no asociada a esfuerzos mecánicos [55]. Este es un proceso espontáneo e irreversible, que ocurre en condiciones no controladas, siendo más frecuente el de naturaleza electroquímica, que involucra la presencia de agua y transferencia de electrones [74].

En la actualidad algunos trabajos son encontrados en la literatura evaluando la corrosión causada por biodiesel o por mezclas con diesel. Estos trabajos muestran de manera general, parámetros de corrosión evaluados a partir de análisis de microscopía superficial, ensayos ASTM 130 y gravimétricos en su gran mayoría entre los cuales se destacan autores como Fan, X., Fazal, M., Hasseb, A., Knot, G. entre otros. A continuación, se presentan una serie de investigaciones que evalúan la compatibilidad de biodiesel con diferentes materiales usados en motores diesel, empleando principalmente la norma ASTM 130 y técnicas de inmersión en estado estático. Los resultados obtenidos son variados, y abordan principalmente temas como corrosión, recubrimientos de tipo térmico y desempeño mecánico.

En términos de corrosión ha sido evaluado biodiesel de diferentes materias primas producidos en condiciones controladas de laboratorio y con porcentajes de impurezas muy bajos, las fuentes son principalmente canola, palma, soya, girasol entre otros. En estas investigaciones se utilizó como referencia diesel de origen fósil. La técnica de evaluación de

la corrosión fue el ensayo de inmersión estática, demostrando en general una mayor naturaleza corrosiva del biodiesel frente al diesel, afirmación que se basó en las siguientes evidencias:

En términos generales el biodiesel ha sido aceptado parcialmente mezclado en pequeñas proporciones con diesel para aplicaciones en motores, pero aún existen muchas preguntas respecto a su naturaleza corrosiva y degradación en condiciones de servicio, más aún cuando los vehículos con el motor tipo diesel modernos incluyen gran número de partes hechas en diferentes aleaciones ferrosas y no ferrosas. Se encontró, que, a pesar de usar materiales resistentes mecánicamente en la fabricación de estos componentes, se presenta deterioro de las piezas y sus efectos se aceleran considerablemente cuando el combustible se oxida o cuando absorbe humedad del aire como se mencionó anteriormente [75, 76, 77]. Para el caso del biodiesel derivado de aceites de soya y girasol en pruebas de larga duración, se presentaron modificaciones de consideración en el acabado superficial de piezas de acero y la pérdida de peso por corrosión en pruebas de inmersión a temperatura ambiente es mayor para el caso de biodiesel de soya y girasol que para diesel [57]. También se evidenció que existe una relación directa entre el aumento de la temperatura y la velocidad de corrosión en aceros de bajo carbono expuestos a biodiesel, así como degradación de las propiedades del combustible y formación de compuestos oxidados que aceleraron los efectos nocivos del combustible [26].

La literatura estableció que las principales causas de la proliferación de la corrosión relacionados a la calidad del biodiesel sobre metales no ferrosos como aluminio son la baja estabilidad, oxidación por formación de ácidos carboxílicos, presencia de agua libre, crecimiento microbiológico y aumento de la conductividad iónica del biodiesel. Materiales como bronce, latón, cobre, zinc, plomo, estaño, hierro y níquel, son metales que se pueden oxidar al contacto con biodiesel formando sedimentos [67, 55].

De igual manera, fue investigada la corrosión en diferentes materiales usados en la fabricación de las principales partes de la cámara de combustión, como son acero inoxidable 316, hierro fundido gris, cobre y latón a diferentes porcentajes de mezcla de biodiesel y diesel, encontrando como resultado un aumento de la corrosión proporcional al aumento del

contenido de biodiesel en la mezcla [78]. También, fue estudiada la corrosión en aluminio por biodiesel de canola a partir de técnicas electroquímicas; durante el proceso se evidencio una pequeña presencia de catalizador concluyendo que la velocidad de corrosión del aluminio depende fuertemente del nivel de impurezas en el biodiesel, originarias del proceso de transesterificación [77].

Se evidenciaron indicios de problemas de corrosión en materiales no ferrosos como aluminio y recubrimientos a base de zinc, relacionados a la baja estabilidad a la oxidación, que provoca la formación de ácidos carboxílicos, principalmente el ácido fórmico proveniente de los esteres metílicos o ácido de esteres etílicos, que atacan los metales constituyentes de los motores y sistemas de inyección electrónica [55].

En cuanto al desgaste de componentes metálicos usados en la fabricación de vehículos con biodiesel como combustible, se realizaron una serie de estudios de laboratorio, demostrando que a corto plazo el biodiesel ofrece propiedades benéficas en términos de mayor lubricidad, menor desgaste y fricción. Sin embargo, a mediano plazo la oxidación del biodiesel y las altas temperaturas afectaron negativamente las propiedades tribológicas de estos componentes mostrando mayor deterioro [18]. Para el caso del biodiesel se han estudiado detalladamente los efectos en estado puro o mezclado con diesel sobre diferentes materiales, más aún no hay claridad en sus efectos corrosivos para el caso de las fundiciones de hierro gris o sobre la aplicación de recubrimientos duros que brinden protección al sistema frente a la corrosión [7].

Pruebas de corrosión realizadas en cobre y aleaciones de bronce-plomo por ensayos estáticos de inmersión en diesel, biodiesel de palma al 50% (B50) y biodiesel de palma (B100), concluyeron que el ambiente con biodiesel es más corrosivo que con diesel, las muestras fueron analizadas por las técnicas de pérdida de peso, análisis de superficie y microscopia [11]. Adicionalmente se encontró que el cobre es más susceptible a la corrosión por biodiesel que el bronce con plomo [79]. Igualmente, se realizaron pruebas de corrosión por el ensayo de inmersión estática de larga duración en materiales usados en la fabricación de cilindros y pistones de motores diesel, usando combustibles alternativos como medio corrosivo obtenidos a partir de aceites no comestibles existentes en India como son *Jatropha*, *Pongamia*,

Salvadora y Madhuca. Logro concluirse que el biodiesel de Pongamia y Madhuca no presentaron corrosión aparente en las muestras de metal evaluadas. El biodiesel de Jatropha presentó corrosión ligera debido a la presencia de impurezas y el biodiesel de salvadora presentó alto nivel de corrosión debido la presencia de azufre. Finalmente, se observó oxidación del combustible biodiesel debido al contacto directo con los metales y a la disolución de iones metálicos [67].

Ensayos de inmersión en biodiesel de palma a temperatura ambiente (288K), fueron realizados durante 1200 h sobre fundición de hierro gris, encontrando una tasa de corrosión de 0,079 mpy y se identificó por difracción de rayos X la formación principalmente de óxidos de hierro (FeO y Fe_2O_3) en la superficie [80]. Estos resultados fueron confirmados, con el ensayo de inmersión en biodiesel a temperatura ambiente donde se evidenció la formación de FeCO_3 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, indicando que la formación de estos productos de corrosión puede ocurrir debido a la presencia de agua, oxígeno en biodiesel o a la fracción porcentual de ésteres insaturados del biodiesel [7]. Igualmente se verificó el efecto de la temperatura en un rango de 291K a 353K, bajo las mismas condiciones experimentales en aceros de bajo carbono, encontrando que la corrosión y los productos de oxidación se incrementaron con el aumento de la temperatura y en el biodiesel aumentó el contenido de agua y la degradación de sus propiedades [11, 26]. Materiales como cobre y acero al bajo carbono mostraron que los mecanismos de corrosión del biodiesel se deben principalmente a corrosión química y los productos de corrosión obtenidos son principalmente sales de ácidos grasos y óxidos metálicos. Se determinó también que cobre y hierro son catalizadores para la descomposición de biodiesel, facilitando diversas reacciones químicas [81].

Investigaciones recientes mostraron que independientemente de la materia prima usada en la producción de biodiesel este proporciona inicialmente una mejor lubricación que el diesel, pero en pruebas de larga duración pierde su lubricidad debido a su naturaleza corrosiva y oxidativa, acelerando el desgaste de las partes del motor. Su auto-oxidación, naturaleza higroscópica, mayor conductividad térmica y solvencia fueron las principales causantes del aumento de la corrosión y degradación [26, 66]. Por otra parte, el uso de diferentes mezclas de diesel y biodiesel no aumentó la temperatura o la presión de la cámara de combustión, ni

el perfil de la curva de temperatura en estado transitorio o estacionario para los componentes evaluados, en comparación con la operación con diesel puro, para la misma velocidad y par del motor. La temperatura máxima promedio registrada en el centro de la cámara de combustión para el experimento fue de 577K, con una presión máxima equivalente de 120 bares [82].

En la Tabla 6, se presentó un resumen de la literatura consultada relacionada a los efectos corrosivos de biodiesel de diferentes materias primas sobre materiales ferrosos y no ferrosos, identificando el material evaluado, el tipo de combustible, la técnica y los parámetros utilizados, así como los resultados obtenidos de forma general.

Para el caso de los ensayos de impedancia electroquímica se reportan algunos resultados donde se evalúan diferentes tipos de materia prima de biodiesel entre los que se encuentran girasol, soya, canola y maíz, obteniendo como resultado valores en el rango de los GOhm para el caso de la resistencia a la corrosión, particularmente de 5,2 GOhm para el biodiesel de maíz y de 16,5 GOhm para el caso de girasol [83]. Un estudio desarrollado por Pacifico, donde se evaluó biodiesel de soya usando electrolitos de soporte, sobre diferentes materiales metálicos, como resultado se encontró que los valores de la resistencia a la corrosión estaban al igual que el caso anterior en el rango de los GOhm, que para el caso de acero al carbono fue de 11,0 GOhm, acero inoxidable de 12,7 GOhm, aluminio de 2,1 GOhm y finalmente cobre con 1,68GOhm [8].

Tabla 6. Resumen de estudios de corrosión por biodiesel sobre diferentes materiales.

Material	Combustible	Ensayo	Resultados	Ref.
Cobre, bronce, aluminio y fundición	Diesel y Biodiesel de palma	Velocidad de corrosión a 300K por 2880h.	El biodiesel presentó mayores vel. de corrosión 0,39 a 0,11 mpy para cobre y fundición respectivamente. Se observó formación de Fe_2O_3 , $FeCO_3$, $Fe(OH)_2$ y degradación del biocombustible.	Fazal, Haseeb, Masjuki, (2012) [7]

Material	Combustible	Ensayo	Resultados	Ref.
Acero aleado con cromo	Biodiesel de palma	Desgaste y fricción a 303K, 313K, 333K y 348K.	El desgaste y la fricción decreció con la temperatura. La temperatura incrementa la formación de óxidos como Fe_3O_4 , Fe_2O_3 .	Haseeb, Sia, Fazal, Masjuki, (2011) [18]
Aceros de bajo carbono	Diesel, Biodiesel de palma (B50), Biodiesel de palma (B100)	Velocidad de corrosión (mpy), a 300K, 323K y 353K, por un periodo de 1200 h	Aumento de la corrosión con la temperatura. Mayor contenido de biodiesel aumenta la corrosión. Mayor temperatura produce mayor degradación del biocombustible.	Fazal, Haseeb, Masjuki, (2011) [26]
Cobre, aluminio y acero inoxidable	Diesel y Biodiesel de palma	Velocidad de corrosión a 353K por 1200h.	La vel. de corrosión se duplico para las muestras en contacto con biodiesel. Se obtuvieron valores de 0,58 y 0,2 mpy para cobre y aluminio respectivamente. Se evidenciaron picaduras.	Fazal, Haseeb, Masjuki, (2010) [66]
Fundición	Biodiesel de Jatropha, Pongamia, Madhuca, Salvadora y Diesel	Velocidad de corrosión (mpy), a 288K y 313K, por un periodo de 7200 h	Altas velocidades de corrosión para biodiesel con alto contenido de azufre.	Kaul, Saxena, Kumar, Negi, (2007) [67]
Acero, Inoxidable, aluminio, cobre, latón, zinc.	Biodiesel de soya	Velocidad de corrosión μm por año, a 328K, por 408h, con adición de oxígeno constante.	Zinc, latón y cobre presentan alta reactividad al combustible (19 a 12 μm por año). Aluminio, estaño y aceros presentan una baja reactividad ($> 2 \mu\text{m}$ por año).	Pacífico (2012), [55]
Acero	Diesel, biodiesel de soya y biodiesel de girasol	Pérdida de masa 60 y 115 días, a temp. ambiente.	Baja pérdida de masa en general. Mayores valores de masa perdida para los biocombustibles.	Maru, Lucchese, Legnani, (2009). [57]

Material	Combustible	Ensayo	Resultados	Ref.
Inox, Fundición, Cobre, Latón	Biodiesel de grasa animal B20 y B80	Pérdida de masa a 311K, durante 7200h de ensayo.	B80 presentó mayor porcentaje de masa perdida. Cobre, latón y fundición sufrieron corrosión. Se observó corrosión por picaduras.	Geller, Adams, Goodrum, (2008). [78]
Cobre y bronce	Biodiesel de palma B50, B100 y diesel.	Velocidad de corrosión (mpy) a 298K por 2640h.	Cobre y bronce presenta altas velocidades de corrosión comparadas con el diesel. Los iones metálicos incrementaron las tasas de corrosión	Fazal, Masjuki, Haseeb, (2010) [79]
Fundición	Biodiesel de palma	Velocidad de corrosión a temp. Amb. por 1200h	Velocidad de corrosión mayor a 0,075 mpy. Formación de Fe_2O_3	Fazal, Haseeb, Masjuki, (2011) [80]
Cobre, acero, inoxidable, aluminio	Diesel y Biodiesel de colza.	Velocidad de corrosión a 316K por 1440h.	El diesel fue menor a 0,0037 mpy. El biodiesel presentó valores de 0,02334 mpy para el cobre y el acero. Aluminio e inoxidable no mostraron diferencias.	Hua, Xu, Hu, Pan, (2012) [81]

Consecuentemente se concluyó en general, que los componentes metálicos usados en el ciclo de vida del biodiesel sufren deterioro tribológico y corrosivo. Los estudios de corrosión realizados sugirieron que el biodiesel es más corrosivo que el diesel y su efecto aumentó con la concentración de biodiesel en la mezcla y su grado de oxidación. Las aleaciones de cobre fueron más susceptibles a la corrosión que las aleaciones de hierro y de aluminio. Los recubrimientos de aleación de plomo que se utiliza para los tanques de combustible de los vehículos se vieron muy afectado por el biodiesel [11]. Adicionalmente, se verificó que independiente de la materia prima el biodiesel el contacto con materiales metálicos genera corrosión y produce degradación del biocombustible [11, 18, 75, 84].

1.1.3 Corrosión en metales

La corrosión en metales como ya se mencionó se puede definir como la interacción entre un material y el medio, que resulta en el deterioro del mismo al pasar de un estado metálico a una forma combinada (producto de corrosión). Esta interacción puede ser química o electroquímica y puede estar asociada o no a medios metálicos [85]. Los mecanismos de deterioro en los metales son procesos naturales, espontáneos e irreversibles que ocurren en general en condiciones no controlables y se presentan como una pérdida de material real, ya sea por disolución (corrosión) o por la formación de una película o capa no metálica (oxidación) [86]. En el proceso de disolución, el material que interacciona disuelve iones en el medio reflejado en una pérdida constante de material. En el proceso de oxidación, el metal reacciona con el medio formando un disgregado superficial que puede ser nombrado como óxido. El proceso de formación de estos óxidos es conocido como pasivación donde la capa formada cumple una función protectora que minimiza los procesos de disolución. No obstante, esta capa pasivante tiende a saturarse o removerse por el mismo medio de corrosión lo que conlleva a que el material reaccione nuevamente con el medio corrosivo permitiendo que se produzcan nuevos productos de corrosión, proceso conocido con el nombre de activación [87].

En general los mecanismos de corrosión en metales se pueden clasificar en varios tipos ya sea basado en su morfología, en su mecanismo de ataque o por el medio. A continuación, se presenta la clasificación morfológica de los mecanismos de corrosión [86] [87]:

- Corrosión uniforme: Se presenta como un adelgazamiento uniforme superficial de un metal sin ningún tipo de ataque localizado. Este tipo de corrosión no penetra en el interior del material, su daño no es profundo. El ejemplo más conocido es la oxidación del acero de bajo y medio carbono al aire libre.
- Corrosión Galvánica: Esta se produce cuando dos metales con diferentes potenciales electroquímicos o con diferentes tendencias a corroerse están en contacto metal con metal en un electrolito corrosivo.

- Erosión- Corrosión: es una forma de corrosión localizada combinada con el daño mecánico. Se produce en medios líquidos donde el fluido se encuentra en movimiento formando zonas o regiones de superficie rugosa o picada. Esta ocurre siempre que la presión local en un campo de flujo cae por debajo de un cierto valor crítico.
- Corrosión por hendiduras: Es causada por el depósito de un elemento externo reactivo sobre una superficie metálica o por la existencia de huecos, lagunas o cavidades entre superficies adyacentes donde se acumulan pequeños volúmenes de solución estancada. Una condición importante es la formación de una celda de aireación diferencial para que se produzca la corrosión por grieta. Este fenómeno limita el uso de los aceros en las industrias con ambiente marino, química y petroquímica.
- Corrosión por picadura: La mayor parte de la superficie permanece sin atacar. Es una forma de corrosión donde áreas pequeñas se corroen preferentemente, dando paso a la formación de cavidades o pozos, provocando una falla por la penetración con sólo un pequeño porcentaje de pérdida de peso de toda la estructura. Los metales que forman películas pasivas, tales como aluminio y aceros, son más susceptibles a esta forma de corrosión. Es un tipo importante de corrosión en la industria de procesos químicos. La naturaleza destructiva de las picaduras se destaca porque por lo general todo el sistema debe ser reemplazado.
- Corrosión con desgaste: es un fenómeno de desgaste que se produce entre dos superficies de contacto sometidas a movimiento relativo cíclico de amplitud extremadamente pequeña de las vibraciones. El desgaste aparece como hoyos o surcos rodeados de productos de corrosión. El desgaste del material suele ir acompañado de la corrosión en un ambiente corrosivo. Se presenta en piezas atornilladas, componentes de motor y otras maquinarias.
- Corrosión por disolución selectiva: En este tipo de corrosión donde uno o más constituyentes de una aleación de solución sólida se filtra selectivamente, dejando atrás una matriz porosa y débil. Se destacan dos fenómenos que se presentan comúnmente y que son conocidos como corrosión gráfica de fundiciones de hierro y dezincificación de latones. En la descincación, el Zinc se filtra fuera del latón,

dejando una matriz de cobre. En la corrosión grafitica de las fundiciones de hierro, el hierro se corroe y deja atrás una matriz de grafito.

- Corrosión Intergranular: Se refiere a la corrosión preferencial a lo largo de los bordes de grano de la estructura de un material. Los granos son cristales por lo general en una escala microscópica, que constituyen la microestructura del metal y aleaciones.
- Fatiga por Corrosión: La fatiga por corrosión es un proceso en el que aparecen prematuramente fracturas en un metal por fatiga en condiciones simultáneas de corrosión y carga cíclica a niveles de tensión inferiores a los de diseño. Un material sometido a estrés cíclico combinado con un ambiente corrosivo, reduce considerablemente la resistencia límite del material.
- Corrosión Bajo tensión: Es la falla de un metal como resultado de la acción conjunta de estrés y ataques químicos. Es un fenómeno asociado a la combinación de la resistencia a esfuerzos de tracción estática, el medio ambiente y en algunos sistemas, a condiciones metalúrgicas. Estas conducen a la falla de un componente debido a la iniciación y propagación acelerada de grietas finas.

1.1.4 Ensayo electroquímico aplicado a la determinación de corrosión por biodiesel (medios no electrolíticos)

La espectroscopia de impedancia electroquímica no es una técnica comúnmente usada en medios no acuosos (o medios no electrolíticos). Esta técnica se ha reportado en la literatura principalmente para determinar la compatibilidad del bioetanol con los materiales usados en motores de combustión interna [52]. Las principales dificultades de usar esta técnica en medios orgánicos como el bioetanol y el biodiesel es su alta resistividad que entorpece las medidas electroquímicas por la caída óhmica (resistencia de la solución al paso de corriente eléctrica), la degradación de los medios orgánicos causada por la inestabilidad química y la absorción de agua. Adicionalmente, el uso de electrolitos de soporte para mejorar la conductividad del combustible que tiende a acelerar la degradación del material, así como el uso de electrodos de referencia inadecuados por ser diseñados para medios acuosos terminan distorsionando los resultados obtenidos a partir de esta técnica [88].

La evaluación de la corrosión de un fluido no acuoso a partir de técnicas electroquímicas es difícil como ya se mencionó, debido a la alta resistividad (baja conductividad) del medio lo que imposibilita cerrar el circuito para determinar los parámetros cuantitativos de corrosión [55]. Sin embargo, esta técnica es de gran importancia para caracterizar los mecanismos de corrosión en metales donde el principal mecanismo de corrosión es electroquímico. En la literatura se encuentra poca información sobre estas técnicas en medios no acuosos. Investigaciones reportadas muestran el uso de diferentes modificaciones de la celda electroquímica convencional como la adición de electrolitos de soporte (adición de un elemento conductor que disminuye la resistividad del medio permitiendo el flujo de electrones), uso de configuraciones de las celdas electroquímicas usando micro electrodos y electrodos próximos a fin de minimizar la resistencia del sistema y posibilitar la medición de la señal de intensidad de corriente y potencial [89].

Investigaciones previas usando aluminio como material de evaluación en medios de biodiesel conteniendo diferentes concentraciones de impurezas y contaminantes (actuando como electrolito de soporte) determinaron los efectos corrosivos usando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica con un arreglo convencional de tres electrodos (E. Ref. Ag/AgCl y E. Aux. de platino), con un área de evaluación de $0,282 \text{ cm}^2$ (Área de contacto entre el metal y el combustible). Se evaluó un rango de frecuencia entre 100 KHz – 2 mHz con señal de perturbación en potencial de 10 mV [77]. Los resultados obtenidos fueron fuertemente influenciados por el material de soporte, siendo más una medida de la calidad del combustible que de los parámetros de corrosión del sistema [55].

Aceros al bajo carbono también fueron evaluados por técnicas electroquímicas usando como medio biodiesel y diesel. Se usó una configuración de sistema de dos electrodos de acero al carbono enfrentados con distancia de separación pequeña, el primero se usó como electrodo de referencia conectado al electrodo auxiliar y el otro como electrodo de trabajo. Sin embargo, la conductividad era tan baja que no se determinó ningún parámetro de corrosión [76].

Adicionalmente, otros estudios realizados en 2008, usaron celdas electrolíticas de tres electrodos para medir la corrosividad del etanol con electrodos de acero inoxidable 316 como

electrodo de quase-referencia y auxiliar, así como AISI 1020 como electrodo de trabajo. Se realizó un barrido de frecuencias entre 100kHz a 10mHz, posterior a 1 h de estabilización. Los resultados mostraron que la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica es adecuada para medios con metanol, observándose dos arcos capacitivos, el primero en la región de altas frecuencias asociado al comportamiento capacitivo/resistivo de los medios orgánicos y el segundo a bajas frecuencias asociado a los procesos corrosivos sobre el metal [90].

1.2 FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS.

El material usado para la fabricación componentes industriales, así como autopartes es principalmente fundición de hierro gris. Estas aleaciones ferrosas tienen contenidos de carbono total superiores a 2,5% y 1 a 3% de silicio [91, 82, 92, 93].

Las fundiciones son ampliamente usadas en la fabricación de diferentes piezas a lo largo de la cadena de producción y uso del biodiesel, debido a su bajo costo, amplio rango de sus propiedades, facilidad de maquinado, versatilidad de producción de piezas grandes y pequeñas de alta complejidad; características suficientes para los requerimientos generales de la industria [93, 94, 95]. Las fundiciones son principalmente aleaciones de hierro y carbono combinado y en forma de grafito. Cuando se somete a altas temperaturas bajo condiciones oxidantes, se somete rápidamente a la corrosión y formación de escamas en la superficie [96, 97].

Las aleaciones de fundición de hierro gris han dominado el mercado de materiales para fabricación de bloques de motores debido a su resistencia y bajo costo. Las fundiciones usadas en este tipo de aplicaciones son perlíticas, producto de la transformación eutécticoide, esta consta de placas laminares de ferrita- α y cementita alternadas (Ilustración 2). Posee mayor dureza y resistencia a la tracción que la ferrita, pero menor ductilidad. La dureza y la resistencia a la tracción en la perlita depende principalmente de la separación interlaminar, y la relación será inversamente proporcional, a menor distancia interlaminar mayor dureza [93, 98]. El porcentaje de carbón combinado refleja la presencia de perlita, que para el caso de las fundiciones grises se encuentre entre el 0,5 al 0,9%wt [33, 99].

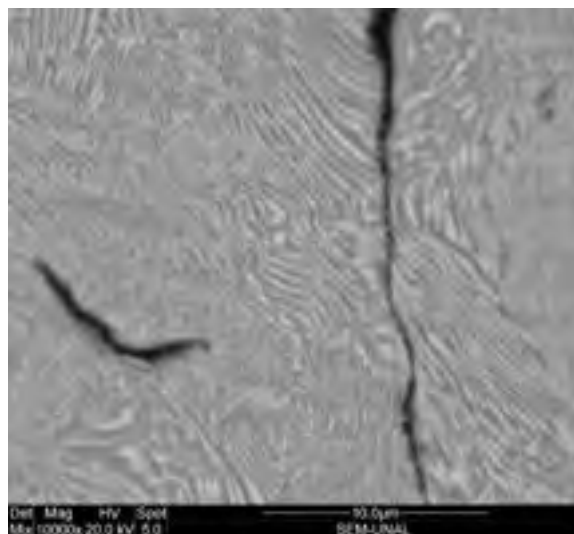


Ilustración 2. Micrografía SEM de Fundición de hierro gris con estructura perlítica a 1000x.

La composición química de la fundición de hierro gris se puede dividir en tres grupos, como son los elementos principales (carbono, silicio y hierro), elementos menores (se relacionan con la solidificación) y elementos aleantes (afectan a la microestructura y/o las propiedades del material). Los elementos principales componen un sistema ternario de aleación típico de la fundición gris, el cual presenta solidificación eutéctica y transformación eutécticoide en su conformación. El silicio y el fósforo dan a la fundición un alto potencial grafitizante, necesario para la formación de los grafitos laminares. El impacto de algunos aleantes como el silicio y el fósforo que reaccionan con el carbono, aumentando su contenido básico es tenido en cuenta a través de la relación de carbono equivalente [33, 94, 100, 101].

Otra parte fundamental en la caracterización de las fundiciones es el grafito, que, en función de la forma, el tamaño, la cantidad y distribución determina las propiedades mecánicas y físicas de la fundición gris. Existen cinco distribuciones de grafito laminar denominados por la letra A hasta E [93, 102, 103] (Tabla 7 e Ilustración 3).

Tabla 7. Clasificación de los grafitos presentes en fundición de hierro gris en función de la distribución según la Norma técnica ASTM A247-2010.

Tipo	Distribución.
A	Distribución uniforme, orientación aleatoria.
B	Distribución en forma de rosetas.
C	Laminas superpuestas, orientación aleatoria
D	Segregación interdendrítica, orientación aleatoria.
E	Segregación interdendrítica, orientación ordenada.

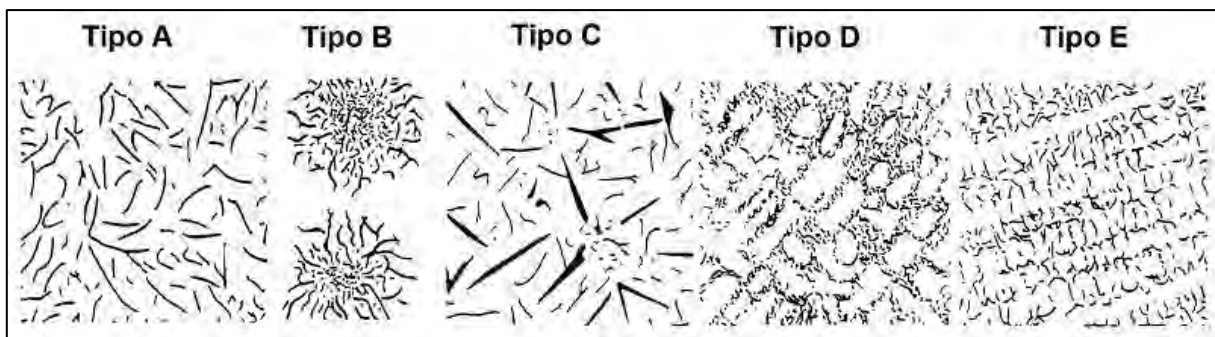


Ilustración 3. Clasificación ilustrada de los Grafitos presentes en fundiciones de hierro gris en función de la distribución (ASTM A247).

Igualmente, los tamaños de grafito laminar, se clasifican en 8 tipos de menor a mayor y se denotan por los números enteros de 1 a 8. Los grafitos de mayor tamaño se asocian a fundiciones con alto carbono equivalente y velocidades de enfriamiento lento. Fundiciones hipoeutécticas sometidas a una rápida solidificación generalmente tienen grafitos cortos y pequeños. Fundiciones con grafitos laminares largos son usados en aplicaciones que requieren alta conductividad térmica y capacidad de amortiguación y cortos cuando se precisan máximas propiedades de resistencia a la tracción y un acabado superficial fino [102, 104].

Otra clasificación usada por la ASM (American Society for Metal), para fundiciones grises con aplicaciones automotriz se da en función de la dureza del material medida en escala Britnell, denominando un determinado grado para un rango de dureza y microestructura específico [93] (Tabla 8).

Tabla 8. Clasificación de fundiciones de hierro gris en función de la dureza y su estructura [93].

Grado	Rango de Dureza	Impresión de Dureza	Estructura
G1800	HB 187 max	4,4 BID min	Ferrítica-Perlítica
G2500	HB 170 – 229	4,6 – 4,0 BID	Perlítica- Ferrítica
G3000	HB 187 – 241	4,4 – 3,9 BID	Perlítica
G3500	HB 207 – 255	4,2 – 3,8 BID	Perlítica
G4000	HB 217 – 269	4,1 – 3,7 BID	Perlítica

Las fundiciones de grado bajo como la G1800 son usadas en aplicaciones donde se someten a esfuerzos y requerimientos de resistencia mínimos, a diferencia de la G3500 que es usada en bloques de motores de trabajo pesado, pistones y cilindros [91]. En general los motores diesel usan camisas del mismo material con el cual está fabricado el bloque [95]. Siendo la fundición un material de interés y comúnmente usado en aplicaciones para biodiesel su comportamiento corrosivo no es tan evidente a simple vista ya que es posible que no se observe evidencia de corrosión superficial y hasta podría aparentar que no se ha corroído, ya que sus dimensiones parecen estar sustancialmente sin cambios. El comportamiento de la fundición se explica en función de su microestructura, ya que esta contiene varios componentes resistentes a la corrosión en su microestructura que están en gran parte o completamente ausentes en la microestructura de otros metales. Los micro-constituyentes resistentes a la corrosión son el grafito, el fosforo eutéctico y en menor medida el carburo de hierro. Cuando el hierro fundido se corroe sin formar depósitos de productos de corrosión, se deja un esqueleto que comprende escamas de carburo o grafito endurecidas. Este esqueleto de resistencia mecánica mucho menor a la estructura original, conserva sin embargo una resistencia suficiente para soportar una erosión moderada y puede conservar bastante bien el contorno original del material dando la apariencia de no haber sido afectada como ya se mencionó. Los grafitos laminares gruesos son generalmente menos resistentes que los grafitos finos y son afectados considerablemente en soluciones acidas (como sería el caso del biodiesel degradado rico en ácidos grasos libres), reteniendo los productos de corrosión. La corrosión ambiental no representa un riesgo importante para las fundiciones. La corrosión por agua depende de la concentración y tipo de impurezas disueltas, especialmente de su

contenido de oxígeno. El agua de mar corroe la fundición a velocidades de 0,05-0,1 mpy y el agua dulce a 0,01-0,1 mpy [95, 96]. La corrosión sobre fundiciones en ambientes industriales se puede dar en medios ácidos o alcalinos. Frente a ácidos minerales diluidos no presenta resistencia útil. En soluciones ácidas al 0,001%, se pueden observar tasas de corrosión de 0,25 mpy, no en tanto puede ser superior en presencia de aire atmosférico. En el caso de ácidos orgánicos diluidos se observó el mismo comportamiento que con los ácidos minerales y adicionalmente, la velocidad de corrosión aumenta con la cantidad de oxígeno atmosférico presente, temperatura y velocidad del fluido. Las soluciones alcalinas no representan un riesgo a temperaturas inferiores a 353K, sin embargo, temperaturas superiores y altas concentraciones aumentan abruptamente la tasa de corrosión y dan lugar a aparición de picaduras. Finalmente, la corrosión por soluciones salinas dependerá de los iones presentes, un ejemplo claro son los cloruros, los cuales son peligrosos debido a la capacidad de los aniones para penetrar las barreras protectoras de los productos de corrosión (capas pasivantes de óxidos). Las sales que se hidrolizan para dar una solución ácida como por ejemplo sales ácidas fuertes de aluminio, hierro y, en menor medida de calcio, dan soluciones que pueden ser muy corrosivas para el hierro fundido, en particular si están bien aireadas. Cuando además hay sales oxidantes en estas soluciones ácidas, puede crearse un sistema particularmente peligroso, debido a la combinación de carácter oxidante y ácido [96]. Estas evidencias permiten establecer que las fundiciones presentan desventajas considerables en ambientes corrosivos y que su resistencia a la corrosión es menor comparada con otros metales usados en la industria de los combustibles.

1.3 RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS DEPOSITADOS POR TRD.

En general los recubrimientos duros mejoran la resistencia mecánica y química del sustrato, así como la vida útil de las piezas mecánicas expuestas a ambientes corrosivos, adicionalmente presentan otros beneficios indirectos en el desempeño del motor [27, 28]. Por este motivo se presenta una revisión sobre recubrimientos, aplicaciones y sus efectos. En 2008 el investigador Hasimoglu, con el objetivo de evaluar el uso y rendimiento de motores de ciclo diesel convencionales con biodiesel de girasol como combustible, realizaron pruebas

con diesel y biodiesel en condiciones homologas, posteriormente se produjo un recubrimiento de barrera térmica de circonio estabilizado con itrio y se hizo el mismo procedimiento de pruebas. Como resultado encontraron que el recubrimiento térmico incrementó la potencia y el par en función del aumento de la temperatura de los gases a la entrada de la turbina. Adicionalmente, se evidencio que disminuyó el consumo específico y la combustión fue completa, aumentó el rendimiento térmico, disminuyó la viscosidad y hubo disminución de las obstrucciones en el sistema inyector. Consecuentemente, se afirmó que el uso de motores con recubrimiento térmico mejoró las características de combustión del biodiesel, ya que al aumentar la temperatura de entrada y de salida de la cámara de combustión, parte de la energía calórica es transmitida al biodiesel en toda la línea de admisión disminuyendo la viscosidad del combustible y posibilitando su uso sin precalentamiento con el efecto secundario de aumento de la eficiencia [28]. Otras pruebas se realizaron en un motor diesel con recubrimiento térmico Superni-90 en el sistema de combustión, usando como combustibles aceites brutos de *Jatropha* y *Pongamia*, mostraron mayor rendimiento del motor, disminución de los NOx y gases de escape, aumento de la temperatura de escape, y afirman que estas materias primas pueden ser usadas como combustible en este tipo de motores, validando la hipótesis propuesta que el uso de recubrimientos mejoraría la compatibilidad al usar biodiesel y reduciría los costos de mantenimiento [38].

Se afirmó inicialmente que en general las altas temperaturas de operación en ambientes corrosivos tendieron a acelerar los procesos de oxidación y corrosión. Aunque estos fenómenos no fueron evitados, fue posible controlarlos con desarrollo de nuevos materiales o el uso de recubrimientos que protegieron la superficie del sustrato como es el caso de los polímeros donde se han desarrollado materiales específicos para aplicaciones con biocombustibles [105]. Estos nuevos materiales minimizaron la degradación de los sustratos y aumentaron así la vida útil de los componentes retardando el proceso de oxidación mediante el control cinético de las reacciones producidas por la interacción entre el medio agresivo y la superficie del material. Los recubrimientos dieron propiedades adicionales al sistema capa-sustrato, así el material base o sustrato, pudo actuar como soporte mecánico o aportar

características específicas (resistencia mecánica, propiedades térmicas, polarización magnética); mientras que el recubrimiento ofreció propiedades diferentes y por lo general superiores al sustrato sobre el cual se depositó [34, 86]. Así, de acuerdo a las condiciones del medio de operación al cual se encuentra expuesto un material existen diferentes grados de ataque corrosivo y en respuesta es posible desarrollar materiales o recubrimientos que permiten la formación de protecciones que mejoran las características de operación [97, 100]. Un método comúnmente usado para la producción de recubrimientos es el de difusión termoreactiva (TRD). Los recubrimientos por TRD se producen por la interdifusión entre el material del recubrimiento y el sustrato. La difusión hacia el interior se presenta cuando la actividad del material del recubrimiento es más alta. Sin embargo, el proceso de difusión desde el sustrato hacia la superficie se produce cuando la actividad del material del recubrimiento es menor [34]. Estos recubrimientos son depositados, mediante el calentamiento del sustrato, el cual debe estar en contacto con el material formador del recubrimiento.

El proceso de deposición por difusión Termoreactiva (TRD) es un proceso de recubrimiento con materiales duros donde se forman en general capas de carburo resistentes al desgaste y ataque químico. Capas de carburos, libres de poros y continuas pueden ser depositadas sobre aceros que contengan porcentajes de carbono mayores al 0,3%wt, logrando valores de dureza próximos a 3000 HV [105, 106]. En este proceso el carbono del sustrato se difunde hacia el exterior depositándose en la superficie, en una capa con un elemento externo formador de carburo como niobio, vanadio o cromo entre otros. El carbón difundido desde el sustrato reacciona químicamente con los elementos formadores de carburos debido a pequeñas energías libres de formación y el recubrimiento depositado produce una capa densa y metalúrgicamente unida sobre la superficie del sustrato. Este proceso se diferencia de los métodos de cementación y carburización convencional en los que el carbón es un elemento que se difunde a través del sustrato para endurecerlo; en el caso del TRD se produce intencionalmente una capa superficial por acumulación, a partir de una reacción química donde se forman los carburos, obteniendo recubrimientos con espesores de aproximadamente 5 a 15 micrómetros, con aplicaciones similares a los recubrimientos producidos por

deposición química de vapor y los de deposición física de vapor comprendidos dentro del mismo rango de espesores de capa (Menores de 25 μm) [107]. El vanadio y niobio son utilizados como un elemento menor de aleación para fundición de hierro gris. Estos tienen un efecto significativo en la dureza y la resistencia de las aleaciones hierro-carbono. Se ha reportado que su uso como aleantes menores mejoran la resistencia mecánica o se mantiene incluso después del recocido, lo que es una ventaja mecánica significativa [93, 94, 104]. En la Ilustración 4, se muestra la imagen del recubrimiento de carburo de niobio obtenido experimentalmente a 8000x aumentos el cual presentó un espesor aproximado de 12,87 μm .



Ilustración 4. Micrografía SEM a 8000x de un recubrimiento de carburo de niobio depositado por TRD, sobre fundición gris a 1273K por 4 h.

Los recubrimientos de aleaciones duras de carburo formados por el proceso de TRD son depositados en aceros mediante el proceso de baño de sales, el cual se desarrolló en Japón y se conoció como proceso de difusión Toyota. Este proceso usa sales fundidas con adiciones de elementos formadores de carburos como niobio y vanadio, que se combinan con el carbono del sustrato para producir capas duras de aleaciones de carburo. El crecimiento de la capa depende de la difusión del carbono desde el sustrato, lo que hace necesario una temperatura relativamente alta de 1073K a 1523K, para lograr tasas eficientes de recubrimiento. El tiempo de inmersión puede variar de 0,5 a 10 horas hasta lograr el espesor

de capa deseado para una aplicación determinada. Para lograr el endurecimiento del sustrato es adecuado realizar un enfriamiento rápido en un medio líquido que puede ser salmuera o aceite [107, 108].

El procedimiento es sencillo, inicialmente se precalienta el sustrato para minimizar la distorsión y reducir el tiempo del proceso, luego se sumerge en el baño que debe estar a una temperatura superior a la de austenización del sustrato, finalmente pasado el tiempo de depósito las muestras recubiertas son retiradas del baño de sales, enfriadas por el método seleccionado, tratadas para liberar los esfuerzos residuales y hacer la limpieza superficial del material obtenido (Ilustración 5). Los reactivos usados en el baño de sales están generalmente particulados. En el caso de los elementos formadores de carburos, estos son generalmente ferroaleaciones que deben encontrarse en un estado activo para poderse combinar con el carbono del sustrato. Estos reactivos son disueltos homogéneamente en la sal fundida a la temperatura de proceso con sus respectivos agentes reductores, tales como carburo de boro o aluminio. Los sustratos usados deben contener como mínimo 0,3% wt de carbono, como es el caso de aceros, hierros fundidos, aleaciones de cobalto, carburos cementados, cermet y cerámica de carburo [105, 107, 108].



Ilustración 5. Diagrama descriptivo típico de temperatura contra tiempo de un proceso de depósito por TRD.

En general los carburos de niobio y carburos de vanadio han evidenciado una alta dureza superficial, resistencia al desgaste y a la corrosión. La dureza de los carburos obtenidos por la técnica de TRD se iguala a la obtenida por carburos de Titanio a partir de procesos de

deposición química de vapor y deposición física de vapor. Similar comportamiento es obtenido en el caso del desgaste donde no se generan daños superficiales aparentes. El coeficiente de fricción se encuentra entre los menores obtenidos para diferentes tipos de recubrimientos, influyendo directamente en una menor tasa de desgaste del material. Finalmente, la resistencia a la corrosión y a la exfoliación es mayor [107, 30]. En la actualidad la producción de recubrimientos duros de carburos binarios sobre fundiciones de hierro gris por la técnica de TRD no ha sido investigada y en virtud de sus ventajas evidenciadas sobre los aceros se propone la evaluación de carburos de niobio y carburos de vanadio obtenidos por TRD en aplicaciones con biodiesel.

1.3.1 Insumos del Baño de Sales

El baño de sales es un componente fundamental en la producción de recubrimientos por TRD, debido a que es el medio protector en el cual ocurre el proceso de difusión. Para la preparación del baño de sales del proceso TRD se utilizan como insumos, bórax como la sal principal, ferroaleaciones de niobio y vanadio como elementos formadores de carburos y aluminio como agente reductor. A continuación, se describen las características de cada uno de estos elementos.

El bórax también llamado borato de sodio o tetra-borato de sodio es un cristal blanco y suave que se disuelve fácilmente en agua. Esta sal tiene una densidad (decahidratado) de $1,73 \text{ g/cm}^3$, un punto de fusión a 994K y peso específico de 2376 Kg/m³. Para el baño de sales se usó bórax decahidratado ($\text{Na}_2\text{O } 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) el cual paso a anhidro ($\text{Na}_2\text{O } 2\text{B}_2\text{O}_3$), al ser calentado por encima de 723K [106].

El ferro-vanadio es una aleación de hierro y vanadio, con un contenido que oscila entre un 78 y un 85%, utilizada fundamentalmente en la fabricación de aceros que contienen vanadio. El punto de fusión del ferro-vanadio oscila entre 1794K y 1855K. Es importante que el contenido de carbono de la ferroaleación sea el más bajo posible para que la única fuente de carbono sea el sustrato que va a ser recubierto [30].

El ferro-niobio es una aleación compuesta por hierro y niobio con un contenido que oscila entre un 60 y un 70%, siendo el contenido en niobio el que define el producto. Es un sólido

metálico de color gris plateado, inoloro y posee una temperatura de fusión de 2173K y posee una densidad de 8 g/cm³ [30].

El aluminio es usado como agente reductor adicional que se encarga de reducir el bórax y evitar que se oxide el metal de transición aportado y favorecer la formación de los carburos deseados, debido a que se ha encontrado que a 1273K el elemento formador de carburo se oxida con gran rapidez y se forma oxido del metal agregado en la ferroaleación (vanadio o niobio), por lo tanto, no es posible obtener una capa de carburo [109].

1.3.2 Efecto de los parámetros del tratamiento

El proceso TRD involucra diferentes parámetros que afectan la tasa de crecimiento de recubrimiento. Esta se encuentra determinada por el número de átomos de carbono que pueden ser suministrados al recubrimiento desde el sustrato por difusión y por el exceso de elementos formadores de carburo (EFC) para combinar con los átomos de carbono suministrados por el sustrato. Por lo tanto, la tasa de crecimiento del recubrimiento está determinada por parámetros que afectan sólo a la cantidad de EFC requerido para el recubrimiento como son la temperatura, tiempo, tipo de sustrato y tipo de recubrimiento [107, 109].

Temperatura del baño de sales y tiempo de inmersión: La temperatura está directamente relacionado al espesor de capa y tienden a ser proporcionales. El efecto de la temperatura y el tiempo de tratamiento sobre el espesor de la capa pueden ser expresados mediante la relación de Arrhenius como se muestra en la Ecuación 1 [30]:

Ecuación 1. Ecuacion de Arrhenius aplicada al crecimineto de recubrimientos

$$K = \frac{d^2}{t} = K_0 * e^{\frac{-Q}{RT}}$$

Donde K es el coeficiente de difusión del carbón en el recubrimiento (cm²/s), d es el espesor de la capa (cm), t es el tiempo (s), K₀ es el factor de frecuencia (constante pre-exponencial), Q la energía de activación (167,47 – 209,34 KJ/mol), R la constante de los gases (8,314 J/mol.K) y T (K) es la temperatura absoluta. La anterior ecuación muestra una relacional

exponencial entre el coeficiente de difusión del carbón en el carburo y la temperatura, así como una relación cuadrática entre el espesor de capa y el tiempo de tratamiento. Expresando el cuadrado del espesor de capa en función del tiempo de tratamiento se observó una relación lineal directa donde la pendiente estará definida por el coeficiente de difusión y la cual se incrementó en función de la temperatura [109].

Tipo de sustrato. La relación entre el tipo de sustrato y la capa obtenida no está completamente definida aun, sin embargo, se pueden inferir que el espesor de la capa obtenida tiende a ser mayor en cuanto mayor sea la cantidad de carbono que posea el material utilizado como sustrato [106, 30].

Tipo de carburo. El factor que define la formación de cualquier tipo de compuesto en la superficie de un metal está determinado por las energías libres de formación. Las reacciones con energía libre de Gibbs negativa ocurrirán de manera espontánea formando el carburo de acuerdo a la segunda ley de la termodinámica, por otro lado, si la energía libre de Gibbs es nula entonces la reacción se encuentra en equilibrio y no habrá formación de la capa de carburo y finalmente si la energía libre es positiva no hay posibilidad de que la reacción se dé de manera natural como en el caso anterior [107].

1.3.3 Mecanismo de formación de la capa.

Cuando el sustrato con carbono disuelto en la matriz entra en contacto con el bórax, los EFC y los elementos reductores a la temperatura adecuada, el carbono se difunde y se combina químicamente con los elementos formadores de carburo presentes en el medio obteniendo capas superficiales de carburos. Esto sucede cuando las energías libres de formación del respectivo carburo son negativas como ya se mencionó (Ilustración 6) [106, 110].



Ilustración 6. Diagrama descriptivo de los mecanismos de formación de la capa de carburo de niobio.

Las capas de carburos se logran al disolver el elemento formador de carburo en el Bórax a la temperatura de proceso. Los átomos de los EFC son producidos por la reacción de reducción del reactivo (aluminio) y a continuación se combinan con los átomos de carbono difundidos desde el sustrato, que se encuentran en la superficie para formar una capa de carburo superficial que empieza su crecimiento. La capa continua su crecimiento a medida que el carbono llega a la superficie para reaccionar con los átomos del elemento formador de carburo [109].

El crecimiento de la capa de carburo está restringido por tres condiciones fundamentales:

1. La energía de activación para la creación de los carburos de metales de transición debe ser mucho menor que la energía de activación para la difusión del carbono.
2. El coeficiente de difusión del carbono en la capa depositada debe ser menor que en la cementita para el caso específico de una fundición con matriz perlítica.
3. El coeficiente de difusión del carbono en la capa depositada debe ser menor que el de los EFC en la sal de bórax fundida.

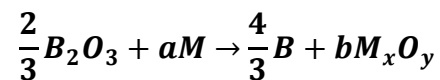
Estas condiciones permitieron prever que la velocidad de crecimiento de la capa de carburo está completamente controlada por la difusión de los átomos de carbono en la capa de carburo y por la difusión de los átomos del metal (EFC) en el carburo [12].

1.3.4 Reactividad del bórax como agente reductor

El uso de Bórax como la sal de baño para el proceso de TRD tuvo varias ventajas, como su capacidad para disolver óxidos, gran estabilidad térmica, bajo costo, bajo nivel evaporación y de emisión de gases contaminantes [25].

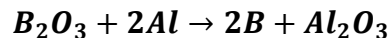
Las reacciones que ocurren en el proceso de TRD pueden ser explicadas a partir de la energía libre de formación de los óxidos y carburos que tienden a establecerse durante el tratamiento. La capacidad de un metal para reducir el bórax se analiza mediante la reacción mostrada en la Ecuación 2 [30]:

Ecuación 2. Determinación de la reacción de oxidación-reducción de un metal en el baño de borax.



Donde M representa el metal agregado al baño de bórax fundido. En los casos en que esta reacción sea termodinámicamente posible a la temperatura de tratamiento, el óxido de boro se reduce y el metal agregado al baño de sales se oxida, dejando átomos de boro libre en la mezcla que se combina con el Fe del sustrato, formando sobre su superficie una capa de boruro de hierro (FeB, Fe₂B). Un ejemplo de esta reacción se da cuando el metal agregado al baño de sales es aluminio a una temperatura de proceso de 1273K:

Ecuación 3. Reducción de aluminio en baño de borax.



A partir de la reacción de óxido reducción planteada en la Ecuación 2, es posible determinar la energía libre de Gibbs de dicha reacción. Para el caso del aluminio se determinó la energía libre de la reacción en la Ecuación 4. Tenemos que la energía de formación del Al₂O₃ es de -203 Kcal y la del B₂O₃ es de -154 Kcal, debido a una menor energía de formación del Al₂O₃ el resultado de la reacción será negativo, por tanto, la reacción se da de forma espontánea.

Ecuación 4. Determinación de la energía libre de Gibbs para la reacción de óxido-reducción de aluminio y borax.

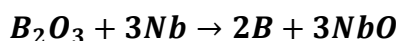
$$\Delta G_{1273K} = \left(0_{[2B]} + (-203_{[Al_2O_3]}) \right) - \left(-154_{[B_2O_3]} - 0_{[2Al]} \right) = -49 \text{ Kcal}$$

La energía libre de la reacción es de -49 Kcal, por lo que la reacción se dará de forma espontánea y es termodinámicamente posible la reacción ya que tiene una energía libre de formación negativa ($\Delta G < 0$) y se permitiría la reducción del B_2O_3 , así como la formación de capas de Boruro de hierro sobre el sustrato por la reacción del boro liberado con el hierro del sustrato.

Cuando esta reacción no es termodinámicamente posible el bórax no es reducido y por tanto el sustrato no es afectado por la formación de capas de boruro de hierro, por el contrario, el metal (EFC) agregado queda libre de oxidación y se favorece la formación del carburo como es el caso del niobio y vanadio. Las reacciones de óxido reducción de estos 2 metales son presentados en la Ecuación 5 y Ecuación 7, respectivamente.

A continuación, se determinó la energía libre de formación para el niobio (Ecuación 6) y para el vanadio (Ecuación 8), así como su capacidad de reducir el bórax:

Ecuación 5. Reacción de formación de óxidos de niobio en un baño de borax.



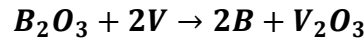
A partir de la reacción de óxido-reducción del niobio en un baño de bórax se determinó la energía libre de formación del óxido de niobio en la Ecuación 6. Se encontró que para una energía libre de formación del NbO a 1273K de -144Kcal y para el B_2O_3 de -154Kcal la energía libre de la reacción es positiva (10 Kcal), indicando que no es posible que suceda de forma espontánea.

Ecuación 6. Energía libre de Gibbs para la formación de óxidos de niobio.

$$\Delta G_{1273K} = \left(0_{[2B]} + (-144_{[NbO]}) \right) - \left(-154_{[B_2O_3]} - 0_{[3Nb]} \right) = 10 \text{ Kcal}$$

En la Ecuación 7, se presenta la reacción de óxido-reducción para el caso del vanadio:

Ecuación 7. Reaccion de formación de óxidos de vanadio en un baño de borax.



A partir de la anterior ecuación, se determinó la energía libre de la reacción en función de la energía libre de los compuestos B_2O_3 de -154Kcal y V_2O_3 de -146Kcal, donde se encontró que el valor obtenido fue positivo (8Kcal), indicando nuevamente que la formación de los óxidos de vanadio no se da de manera espontánea Ecuación 8:

Ecuación 8. Energía libre de Gibbs para la formación de óxidos de vanadio.

$$\Delta G_{1273K} = \left(0_{[2B]} + (-146_{[V_2O_3]}) \right) - \left(-154_{[B_2O_3]} - 0_{[2B]} \right) = 8 \text{ Kcal}$$

Se estableció entonces que en los dos casos se obtuvieron energías libres positivas por lo que la reacción de oxidación no ocurrirá, por tanto, basados en las leyes de la termodinámica el niobio o el vanadio estará libre en el baño de sales y se combinará con el carbono disuelto difundido desde la matriz del sustrato dando lugar a la formación del respectivo carburo [106].

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y DE CORROSIÓN.

Para caracterizar los materiales evaluados y determinar los efectos corrosivos se usaron las técnicas de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, pérdida de masa por inmersión estática, pérdida de masa e condición de oxidación cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. A continuación, se realizó una descripción teórica de cada una de las técnicas empleadas.

1.4.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, a partir de imágenes de alta resolución con información morfológica del material analizado. Las principales ventajas del SEM son la alta resolución (aproximadamente hasta 100Å dependiendo del equipo de medición), gran profundidad de campo que permite imágenes tridimensionales y facilidad de preparación de las muestras [111, 112].

El microscopio electrónico de barrido puede estar equipado con diversos detectores, como un detector de electrones secundarios para imágenes de alta resolución (SEI), un detector de electrones retrodispersados para observar la topografía de la superficie (BEI) o un detector de energía dispersiva (EDS) que permite detectar los rayos X generados por la muestra y realizar el análisis químico elemental y determinar de distribución de elementos ya sea a lo largo de un perfil o sobre la superficie [113].

A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra. La versatilidad del microscopio electrónico de barrido para el estudio de sólidos proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con el sólido. Las interacciones de un sólido con un haz de electrones se pueden dividir en dos categorías: la primera son las interacciones elásticas que afectan a las trayectorias de los electrones en el haz sin que se alteren significativamente sus energías y la segunda las interacciones inelásticas, que resultan de transferir al sólido una parte o toda la energía de los electrones. En la Ilustración 7, se observa como el sólido excitado emite electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X y a veces fotones de longitud de onda larga (catodoluminiscencia). La señal de electrones secundarios proporciona una imagen más real de la superficie que se esté estudiando. Se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV. La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV y en su mayoría emergen del haz incidente que rebota en el material después de diferentes

interacciones. La intensidad de la señal de los electrones retrodispersados, depende del número atómico (Z) del material (a mayor número atómico mayor intensidad), lo que permite distinguir fases de un material de diferente composición química [30, 113].

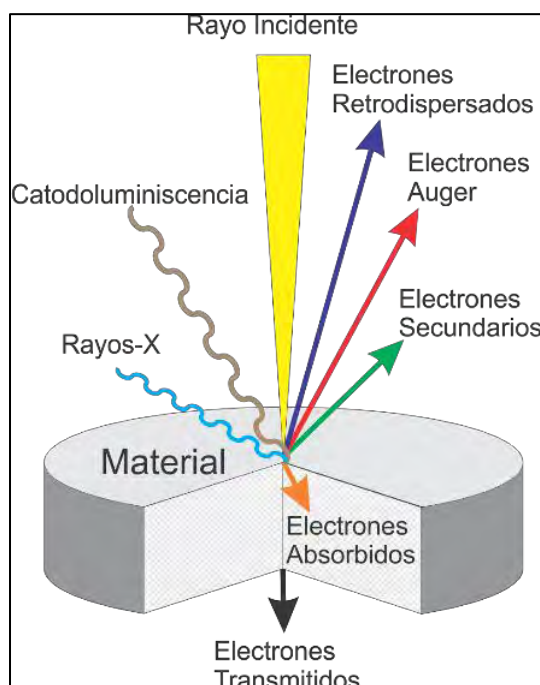


Ilustración 7. Interacción del haz incidente de electrones con la muestra.

1.4.2 Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X (EDS).

La mayoría de los microscopios electrónicos de barrido (SEM), cuentan espectrómetros para realizar análisis químicos elementales, uno de los más utilizados es el espectrómetro de energía de dispersión (EDS). La espectroscopia de energía dispersiva de rayos X es una variante de la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, que se basa en la investigación de una muestra a través de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia, el análisis de rayos X emitidos por la materia en respuesta a ser bombardeada con partículas cargadas. En reposo, un átomo dentro de la muestra en su estado fundamental (o no excitado) contiene electrones en niveles discretos de energía o capas de electrones ligados al núcleo, para estimular la emisión de rayos X característicos en una muestra, un haz de alta energía

de partículas o un haz de rayos X, se centra en la muestra en estudio [111]. El haz incidente puede excitar un electrón en una capa interior, expulsándolo de su nivel de energía generando un hueco en ese nivel. Un electrón de una capa exterior, de mayor energía, llena ese agujero y la diferencia de energía es emitida en forma de rayos X. La energía de los rayos X emitida depende de la diferencia de los niveles en los que ocurrió la transición siendo única para cada elemento, permitiendo su identificación química. Este espectrómetro se fundamenta en la teoría de bandas de energía de los materiales. Esta técnica permite determinar la presencia de todos los elementos a partir del carbono ya que la energía emitida es suficiente para ser detectada por el equipo [111].

El análisis EDS, se realizó con una micro-sonda EDS usando voltaje de 10kV y una fuente de electrones secundarios. El análisis EDS fue usado en esta investigación para determinar la composición elemental en varios puntos de los recubrimientos duros y para establecer un perfil de composición que permitió definir los procesos de difusión y un mapeo para determinar la homogeneidad y la distribución de los elementos químicos en el recubrimiento.

1.4.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X (XRD), es una técnica experimental no destructiva ampliamente usada en la caracterización de materiales cristalinos en la que fotones actúan como partículas de masa nula en reposo y libres de carga eléctrica, interactúan con la materia de manera “suave”, lo que permite determinar fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientaciones cristalinas, tamaño de cristalito, tensiones residuales y micro deformaciones. En la Ilustración 8, se observa un difractómetro de rayos X. [111]



Ilustración 8. Equipo de difracción de rayos XPert Pro PANalytical.

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con alta energía y longitudes de onda muy cortas del orden de espacios interatómicos de los sólidos cristalinos. Cuando un haz de rayos-X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo se dispersará en todas las direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ion que está dentro del camino del haz. Estos rayos son difractados a diferentes ángulos y llegan a un detector que se encarga de medir su intensidad. Para entender el principio físico se deben considerar las condiciones necesarias para la difracción de rayos-X en un arreglo periódico de átomos (sistemas cristalinos). Al tomar dos planos de átomos A-A' y B-B', como se muestra en la Ilustración 9, que poseen los mismos índices de Miller h, k y l , y que están separados por la distancia interplanar $d_{(hkl)}$ y asumiendo que un haz de rayos-X de longitud de onda λ , paralelo, monocromático y coherente (en fase) incide en estos dos planos con un ángulo θ , dos rayos de este haz (1 y 2), serán dispersados por los átomos P y Q. Debido a esto ocurrirá lo que se denomina una interferencia constructiva entre los rayos dispersados (1' y 2') a un ángulo θ de los planos y esto solo sucederá si y solo si la diferencia de la longitud del camino recorrido entre 1-P-1' y 2-Q-2' es igual a un número entero “n” de longitudes de onda cumpliéndose la relación conocida como la Ley de Bragg [111, 114].

Ecuación 9. Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} * \text{sen}\theta$$

Donde

λ : Longitud de onda de la radiación

n : Diferencia de camino recorrido por haces de rayos X adyacentes.

d_{hkl} : Espaciado atómico interplanar adyacentes, función directa de los índices de Miller.

θ : Ángulo de incidencia de la radiación con respecto al plano.

Para que la ley de Bragg se cumpla y una familia de planos cristalográficos difracte produciendo una interferencia constructiva, la diferencia del camino recorrido por ondas dispersadas debe ser necesariamente un múltiplo entero de la longitud de onda [114].

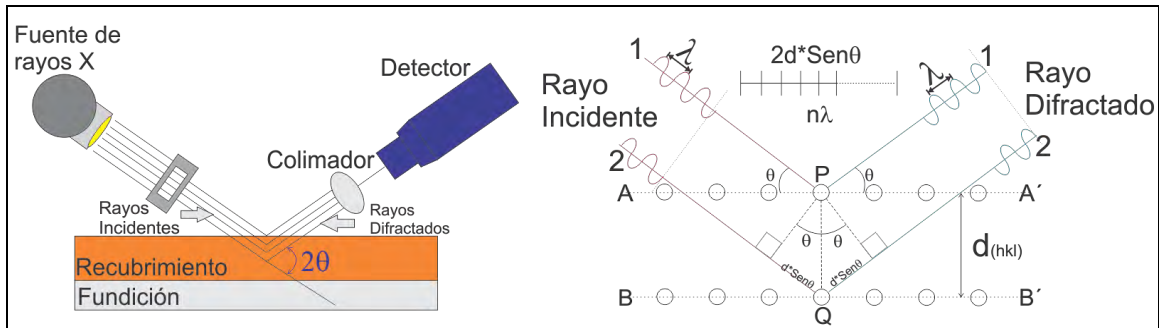


Ilustración 9. Diagrama del principio físico para la obtención de una interferencia constructiva en un patrón de rayos X

El patrón que arroja el experimento es representado generalmente en un plano cartesiano donde en el eje horizontal se ubica el ángulo 2θ y en el eje vertical la intensidad de los picos de difracción en unidades adimensionales de cuentas por segundo (cps). La Ilustración 10, permite observar un patrón de difracción correspondiente a la fundición de hierro gris y a un recubrimiento de carburo de niobio.

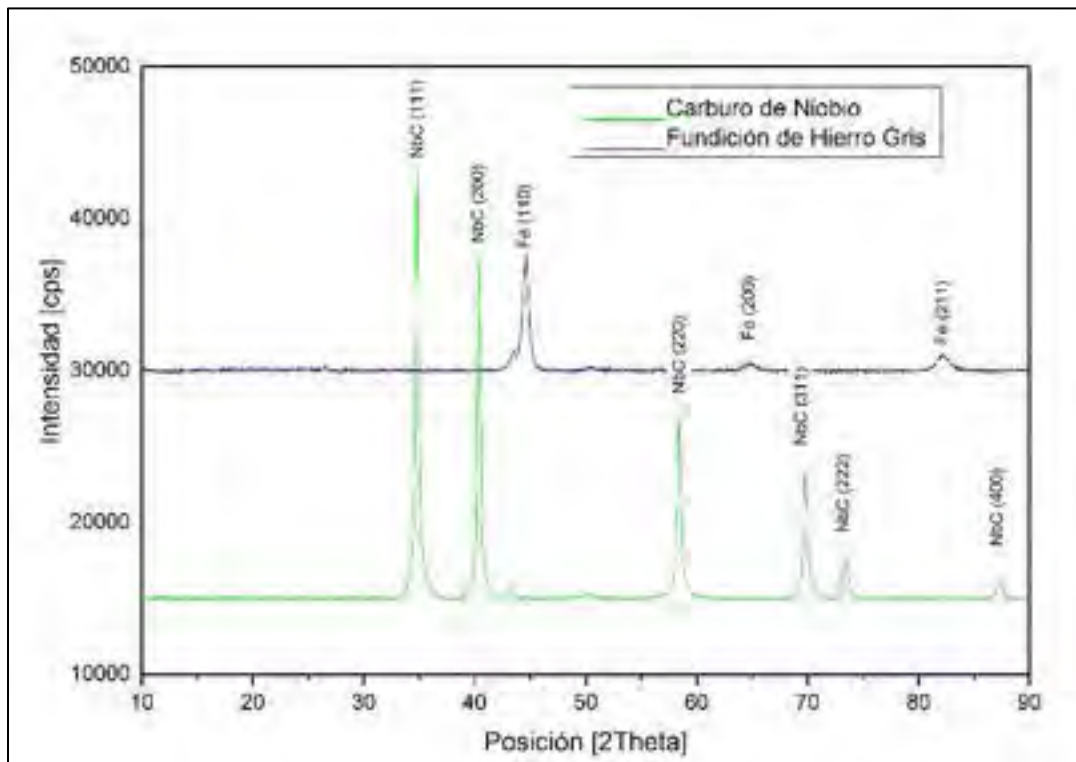


Ilustración 10. Difractograma de rayos X de Fundición de hierro gris y recubrimiento de NbC depositado por TRD.

Las zonas del patrón de difracción que presentan picos corresponden a valores de 2θ que cumplen con la ley de Bragg para la longitud de onda dada. Entre más alta sea la intensidad del pico en un plano atómico, mayor será la orientación del material en ese plano [111].

Independientemente que se encuentre en estado puro o formando parte de un compuesto, cada sustancia que cumpla con la ley de Bragg produce siempre interferencias constructivas y un diagrama de difracción característico. Este es el principio básico del análisis químico por técnicas de difracción. Este análisis puede realizarse en forma cualitativa, identificando a que sustancia o sustancias corresponden los diagramas de difracción o cuantitativo debido a que las intensidades de las líneas de difracción de cada fase son proporcionales a la fracción en volumen de esa fase presente en la muestra. La identificación de las fases se realizó por análisis comparativo de fichas preexistentes reunidas en bases de datos como el PDF (Powder

Diffraction File) que para 2004 contenía la información de más de sesenta mil sustancias entre elementos, aleaciones y compuestos.

Adicionalmente, a partir de la difracción de rayos x es posible determinar mediciones micro estructurales cuantitativas como el tamaño promedio del cristalito y las microdeformaciones. Numerosos procedimientos han sido desarrollados con este fin, estos procedimientos están sintetizados en detalle en la norma ASTM E112. En el presente estudio se hizo uso de los difractogramas de rayos X a partir del método de Williamson Hall con la ecuación de Debye-Scherrer (Ecuación 10), donde el ancho medio del pico experimental $\beta_{\text{Experimental}}$ (FWHM), es una función del ancho medio de pico del tamaño cristalito β_{Size} , del ancho medio de pico de las deformaciones β_{Strain} , y del ancho medio de pico debido al equipo β_{Inst} [30]:

Ecuación 10. Ecuación de Debye-Scherrer.

$$\beta_{\text{Experimental}}^2 = \beta_{\text{SIZE}}^2 + \beta_{\text{STRAIN}}^2 + (\beta_{\text{inst}})^2$$

$$(\beta_{\text{Experimental}})^2 = \left(\frac{k\lambda}{D * \cos\theta} \right)^2 + \left(4\varepsilon \frac{\text{Sen}\theta}{\cos\theta} \right)^2 + (\beta_{\text{inst}})^2$$

Donde $\beta_{\text{experimental}}$ es al ancho medio del pico obtenido experimentalmente (FWHM), β_{size} es la fracción del ensanchamiento debido al tamaño de cristalito, β_{strain} la fracción del ensanchamiento debido a las microdeformaciones, D es el tamaño del cristalito, λ la longitud de onda de la radiación K alfa del cobre (0,1541 nm), K es una constante (0,94), θ es el ángulo de Bragg, ε es la microdeformación y β_{Inst} es el ensanchamiento del pico debido al equipo (ancho instrumental de 1,939E-4). En la Ecuación 11 es reescrita la función de Debye-Scherrer como una función dependiente del ángulo θ , mediante un proceso de simplificación simple se determinó una constante $A=k\lambda/D$ que permitió calcular el tamaño del cristalito, una constante $B= 4\varepsilon$ de donde se obtuvo la micro deformación y se reemplazó el valor de β_{Inst}^2 por 3,67E-8, valor que es una constante específica para cada equipo [30].

Ecuación 11. Ecuación de Debye-Scherrer modificada.

$$y(\theta) = \left(\frac{A}{\cos\theta} \right)^2 + \left(B \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \right)^2 + 3,76E - 8$$

En esta investigación, las fases presentes, el tamaño del cristalito, las microdeformaciones y la presencia de productos de corrosión fueron caracterizados utilizando difracción de rayos X.

1.4.4 Espectroscopia de Electrones Auger

La técnica de la Espectroscopia de Electrones Auger o AES (Auger Electron Spectroscopy), consiste en la ionización de un átomo del cual es expulsado un electrón de sus capas de energía interiores, así los electrones que se encuentran en niveles más altos de energía tienden a llenar el hueco dejado a menor energía pero no hay emisión de fotón, sino que la diferencia de energía pasa a un electrón de una tercera capa, y al hacerlo se emite un electrón de esta capa dejando al átomo doblemente ionizado, ya que hay la emisión de un electrón de más. Ahora bien, la energía del proceso de desexcitación no se emite en forma de radiación, sino que se transfiere a otro electrón que sale del átomo y se denomina electrón Auger [115]. Mientras el fotón emitido en el proceso radiactivo tiene una energía exactamente igual a la diferencia de energías de los niveles entre los que se hace el salto del electrón, en el caso Auger el tercer electrón se lleva esta diferencia de energía como energía cinética (electroemisión). Como las transferencias de energía se hicieron entre niveles electrónicos bien definidos, los electrones Auger llevan información de los niveles energéticos, información que es usada para la identificación de los elementos químicos presentes en la muestra (Ilustración 11) [116]. Esta técnica fue usada para determinar la composición química elemental y la concentración de cada recubrimiento.

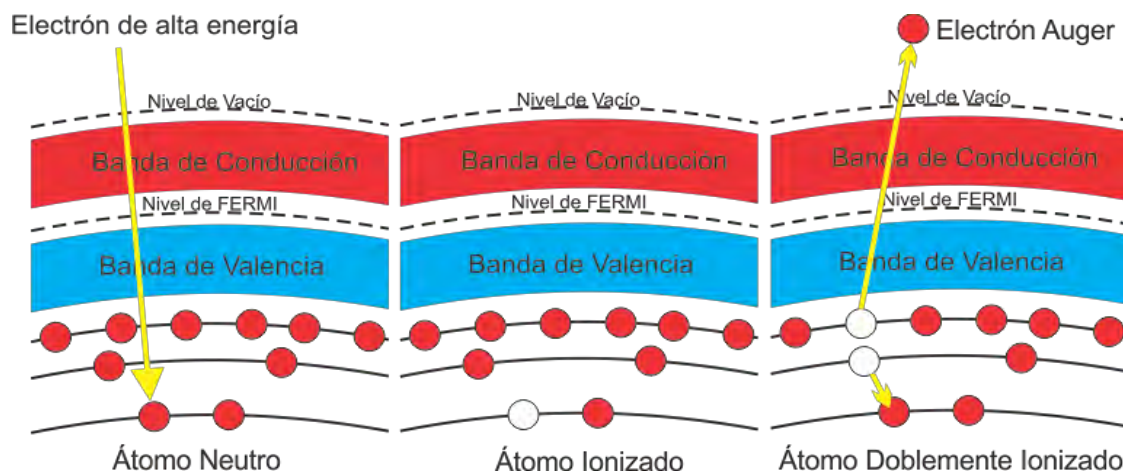


Ilustración 11. Diagrama del proceso de AES. Doble ionización de un átomo por electroemisión de un electrón Auger.

1.4.5 Ensayo de corrosión por inmersión estática.

Los ensayos de inmersión estática son conocidos también como ensayos gravimétricos, en el área de la ciencia de los materiales son usados para la caracterización de la corrosión, con la cual se puede determinar la velocidad de avance de los procesos de oxidación y corrosión sobre los materiales. Los ensayos de inmersión estática se destacan por su fácil preparación permitiendo establecer una variación con respecto al tiempo en ambientes corrosivos específicos y no está limitada a un tipo de material específico, como en el caso de la impedancia electroquímica que requiere que el material sea conductor. Este ensayo se describe en la norma ASTM G31-72, especificando el método de cálculo de la velocidad de corrosión. Adicionalmente esta técnica permite evidenciar formas de corrosión y hacer seguimiento a su evolución en el tiempo [39, 40]. Su metodología se fundamenta en el cálculo de la pérdida de peso de un material debido a la corrosión. De tal forma que para conocer la velocidad de corrosión por la técnica gravimétrica se debe tener en cuenta un área de interacción geoméricamente regular (para determinar el área de contacto con el electrolito), libre de elementos extraños como grasa, impurezas o productos de corrosión y finalmente el peso debe ser registrado al iniciar la exposición al medio corrosivo, como al finalizar la prueba (posterior al proceso de limpieza) [87].

La velocidad de corrosión puede ser calculada a partir de la Ecuación 12 propuesta en la norma ASTM G31-72:

Ecuación 12. Determinación de la velocidad de corrosión.

$$Velocidad\ de\ Corrosi\acute{o}n(mpy) = \frac{Peso\ Perdido\ (g) * 3,45 \times 10^6}{\acute{A}rea\ Expuesta\ (cm^2) * Densidad(g/cm^3) * Tiempo\ (h)}$$

Donde la velocidad de corrosión está dada en milésimas de pulgada por año (mpy), la pérdida de peso es dada en gramos, el área de exposición del material con el medio corrosivo se expresa en cm², la densidad del material evaluado se dio en gramos por cm³, el tiempo se dio en horas, la constante 3,45x10⁶ es un factor de conversión tomado de la norma para obtener unidades de mpy [40]. La velocidad de corrosión es un parámetro intrínseco del sistema material combustible que permitió establecer un resultado cuantitativo de evaluación para los diferentes sistemas comparados.

1.4.6 Ensayo de Corrosión por Inmersión en condiciones de Oxidación Cíclica.

La técnica de corrosión en condición de oxidación cíclica para determinar la corrosión a altas temperaturas es ampliamente aceptada para replicar condiciones de funcionamiento de máquinas térmicas como el caso de reactores de proceso y motores diesel. Inicialmente fueron usadas pruebas de corrosión convencionales en todas las áreas de ingeniería, principalmente la automotriz (Método de prueba de Niebla Salina ASTM B117), pero sus resultados no tenían correlación con los efectos de la corrosión en condiciones reales y presentaban variaciones amplias con los resultados en campo. Esto permitió la estandarización de los ensayos de oxidación cíclica. Principalmente la oxidación cíclica somete el material a ciclos de calentamiento y enfriamiento, lo que genera una expansión térmica irregular entre el óxido y el metal, ocasionando tensiones térmicas, causa primaria de la degradación del material. Estas pruebas son generalmente realizadas en ambientes secos o con vapor, lo que facilita la toma de peso continua [34]. Adicionalmente esta prueba ofrece ventajas de reproductibilidad, aceleración de la degradación de los materiales y de los mecanismos corrosivos [34, 117]. Este método presenta como principal ventaja incluir la

temperatura como una variable independiente de proceso que suministra energía a las reacciones químicas y a los procesos difusivos entre el material y el medio [118, 119]. En general, pruebas a temperaturas de 473K a 523K son realizadas en ciclos largos para determinar la resistencia a la descamación, y pruebas a temperaturas arriba de 523K, demuestran resultados para ciclos cortos revelando el crecimiento relativo de las capas de óxido y de corrosión [117].

Las condiciones de servicio en general de las fundiciones de hierro gris sometidas a altas temperaturas obedecen a etapas de calentamiento y enfriamiento periódicos (cíclicas) y se ha determinado que tanto la pérdida de material como la tasa de crecimiento del óxido son fundamentales en la determinación del consumo del metal [27, 82]. Esta técnica es una variación de la técnica de inmersión, donde el material evaluado es sometido a ciclos constantes de calentamiento y enfriamiento durante un tiempo determinado, donde se induce estrés térmico debido a los cambios de temperatura y presión en un medio corrosivo. La evaluación cuantitativa es igual al ensayo de inmersión estática a temperatura constante y se fundamenta en la norma ASTM G31-72. Esta técnica permite establecer la velocidad de corrosión bajo condiciones de estrés térmico, dando como resultado un parámetro cuantitativo comparable con los otros sistemas planteados y estableciendo la influencia de los ciclos en los procesos corrosivos.

1.4.7 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se encuentra estandarizada por la norma ASTM G3-89. Esta técnica es una de las herramientas experimentales principales no destructivas (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), para determinar el comportamiento electroquímico de una interfase electrólito-electrodo de trabajo; esto significa que permite el estudio de las reacciones químicas que tienen lugar y que involucran transferencias electrónicas. Esta técnica se fundamenta en la aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico (AC) de amplitud constante, que varía su frecuencia en un rango que va desde los mHz hasta los MHz, aplicado a un electrodo de trabajo (metal en corrosión) y obteniendo una respuesta analizada en términos de una corriente senoidal que

puede estar o no en fase con el respectivo voltaje aplicado. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica, utilizado en circuitos de corriente alterna. [81]. El espectro de impedancia obtenido experimentalmente, se logra por el paso de un flujo de corriente a través de los diferentes elementos del sistema electroquímico, obteniendo una respuesta en impedancia (Z) y ángulo de desfase (ϕ) característicos [30, 120].

Teniendo la amplitud del potencial eléctrico aplicado, la intensidad de carga de respuesta y el desfase es fácil a través de la ley de Ohm estudiar las impedancias Z del sistema electroquímico. Es así como la intensidad de carga y el potencial aplicado van a tener la misma frecuencia, pero diferente magnitud y fase como se indica en la Ecuación 13.

Ecuación 13. Impedancia electroquímica en función del potencial y la intensidad de carga.

$$Z = \frac{\vec{E}_0}{\vec{I}_0} = \frac{E_0 * \text{sen}(\omega * t)}{I_0 * \text{sen}(\omega * t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega * t)}{\text{sen}(\omega * t + \phi)}$$

Donde E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad de carga, ω es la frecuencia angular, t es el tiempo y ϕ es el ángulo de desfase, de este modo la impedancia puede ser expresada en función de una magnitud Z_0 y el ángulo de desfase ϕ .

La impedancia es un número complejo que puede ser representado en el plano cartesiano o polar (Ecuación 14). En el plano cartesiano en el eje X se representa la parte real de la impedancia ($a * \cos\phi$) representada por Z' (de donde se puede determinar la conductancia G), y en el eje Y se representa la parte imaginaria de la impedancia ($b * \sin\phi$) representado por Z'' (relacionada a la capacitancia C) [121]. Generalmente, existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos, en el primero se grafica el módulo de la impedancia en el eje vertical izquierdo contra el logaritmo de la frecuencia en el eje horizontal y sobre la misma grafica en el eje vertical derecho se grafica el ángulo de desfase (entre las señales de voltaje y corriente) en contra el logaritmo de la frecuencia (a esta representación gráfica se le conoce como diagrama de Bode) y en la segunda forma se grafica la parte compleja de la impedancia en el eje vertical, es decir, su parte imaginaria Z'' en función de su parte real Z' que se grafica en el eje horizontal (conocido como Diagrama de

Nyquist) [74]. El diagrama de Bode permite determinar el comportamiento del sistema electroquímico en función de la frecuencia y el diagrama de Nyquist da información cualitativa de los valores de resistencia de la disolución, así como de la resistencia del sistema en función de la forma que adoptan los espectros (Ilustración 12).

Ecuación 14. Relación de la impedancia entre el plano cartesiano y polar.

$$\begin{aligned} \text{Cartesiano} \rightarrow \vec{Z} &= a * \cos(\phi) + b * \text{sen}(\phi)i = \frac{1}{G} - \frac{1}{\omega * C} * i \\ \text{Polares} \rightarrow |Z| &= \sqrt{a^2 + b^2} \rightarrow \phi = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \end{aligned}$$

La interpretación de los espectros de impedancia obtenidos se puede realizar de dos maneras, la primera por análisis gráfico a partir de los diagramas de Nyquist y de Bode y el segundo por ajuste de los datos obtenidos a circuitos eléctricos equivalentes.

El análisis gráfico permite obtener parámetros relacionados con la cinética de corrosión de un material en un medio dado. El diagrama de Nyquist permite estimar el valor de la resistencia de la disolución (R_s), como el límite a alta frecuencia del eje real de la impedancia y la suma de la resistencia tanto de polarización como de disolución, así como el límite de la parte real a bajas frecuencias. Finalmente, la capacitancia del sistema (C_d), puede ser estimada usando el valor de la frecuencia, para el máximo valor de la parte imaginaria de la impedancia (cima del semicírculo del diagrama de Nyquist) y del valor de la resistencia a la polarización (R_p) como se indica en la Ecuación 15.

Ecuación 15. Determinación de la capacitancia a partir del análisis gráfico y la ecuación de frecuencia angular (ω).

$$\omega = 2\pi f_{(Z''_{max})} = \frac{1}{R_p * C_d} \xrightarrow{\text{despejando } C_d} C_d = \frac{1}{2\pi f_{(Z''_{max})} * R_p}$$

En el diagrama de Nyquist, cada punto representa el valor de impedancia para el sistema electroquímico a una frecuencia específica, donde las frecuencias bajas se encuentran a la

derecha del diagrama y las frecuencias altas al lado izquierdo del mismo. En sistemas electroquímicos reales más complejos, a diferencia del circuito simple de Randles representado por un semicírculo de radio $(R_s + R_p)/2$, se puede formar un arco de círculo con su centro ubicado debajo del eje real (eje horizontal), lo cual ha sido atribuido a la rugosidad y falta de homogeneidad de la superficie del electrodo de trabajo. Estos defectos superficiales son considerados a partir de componentes conocidos elementos de fase constante CPE, estos son usados para tener en cuenta el desfase independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente. En la Ecuación 16, se describe la manera como es determinado el valor de la impedancia de un elemento de fase constante (CPE).

Ecuación 16. Impedancia en función del elemento de fase constante.

$$Z(\omega) = Z_0 * (i * \omega)^n$$

Donde $Z(\omega)$ es el módulo de impedancia del CPE, Z_0 es el valor del CPE, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo del valor del coeficiente n el CPE puede representar una resistencia ($n=0$), una capacitancia ($n=1$), una inductancia ($n=-1$), o una impedancia de Warburg ($n=0,5$), permitiendo que los datos experimentales tengan un buen ajuste. El coeficiente de idealidad n , está directamente relacionado a la rugosidad superficial, siendo ambos términos inversamente proporcionales [120].

El análisis a partir de los diagramas de Bode, permite detectar regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como la resistencia de la disolución o la resistencia a la polarización en el caso más básico, regiones en las que se observa que la pendiente de la gráfica del módulo de la impedancia $|Z|$ vs el logaritmo de la frecuencia es igual a cero y regiones que son dominadas por elementos capacitivos caracterizados por una pendiente de valor -1. En el gráfico de ángulo de desfase vs logaritmo de la frecuencia es posible determinar la frecuencia para el pico máximo de desfase entre los elementos resistivos y los capacitivos (Ilustración 12).

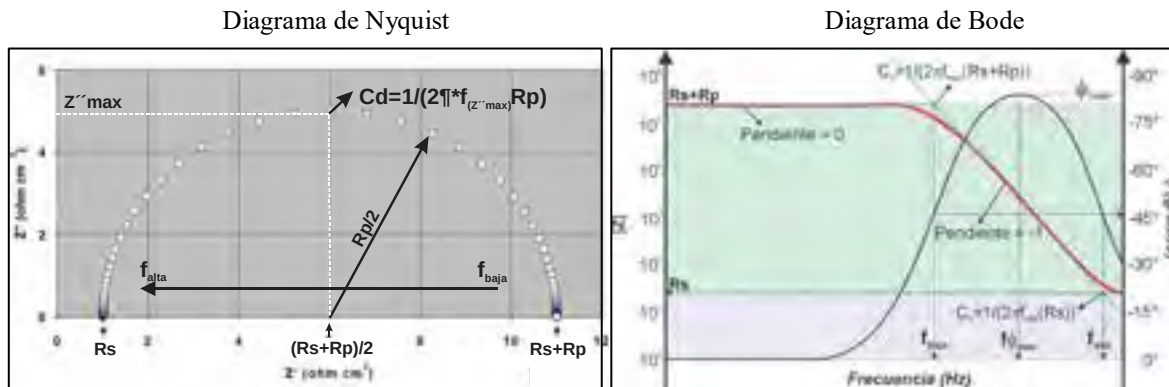


Ilustración 12. Representación de los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos para el circuito simple equivalente de Randles a partir del ensayo de EIS.

El análisis por ajuste a circuitos eléctricos equivalentes requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste adecuadamente a los datos experimentales. En este análisis suelen existir varias configuraciones de circuito que pueden reproducir con gran precisión un sistema real, pero es importante seleccionar circuitos que puedan tener una explicación física clara del fenómeno. Cada uno de los elementos que hacen parte del circuito equivalente propuesto, están relacionados tanto con la resistencia de la disolución, la resistencia a la polarización (resistencia a la corrosión) y la capacitancia de la doble capa de Helmholtz, como en el análisis gráfico. La combinación de estos elementos pasivos dio la misma respuesta en todo el rango de frecuencias de una celda de corrosión. La resistencia de la disolución se dio a altas frecuencias y la cinética de la reacción se observó a bajas frecuencias como ya se mencionó [82]. Algunos diagramas de impedancia, resultan ser muy similares, a la función de transferencia o de impedancia de circuitos eléctricos de corriente alterna, por esta razón se suele estudiar cualquier sistema electrolítico a través de circuitos equivalentes donde aparecen resistencias que actúan como limitantes de movilidad iónica a través de los electrolitos o de los metales, capacitores como elementos acumuladores de carga en zonas específicas del sistema, inductores que se asocian a la formación de capas pasivas en la superficie del metal analizado [83], elementos de fase constante CPE (se usan en lugar de capacitancias debido a que pueden comportarse como resistencia, inductor, capacitor o como

pseudocapacitor) y elementos de Warburg que se incluyen para tener en cuenta limitaciones de paso de corriente a través de la interfase correspondientes a la difusión de los iones en la superficie del metal, o a través de capas pasivas, productos de corrosión o recubrimientos aislantes.

Uno de los circuitos más básicos es el de Randles describe un circuito eléctrico que simula la interfase electroquímica de un material metálico inmerso en una solución acuosa. En este circuito se observa la resistencia a la polarización R_p , que corresponde a la resistencia a ceder electrones del metal evaluado (resistencia a la oxidación); un condensador (C_d) que aparece como consecuencia de la redistribución de carga en la solución en la interfase metal-electrolito (capacitancia de la doble capa de Helmholtz); y R_s representa la resistencia al movimiento de iones a través del electrolito (resistencia de la disolución) [122, 123] (Ilustración 13). La impedancia teórica del circuito Randles puede ser determinada a partir de la Ecuación 17. Los parámetros de resistencia en circuitos eléctricos equivalentes más complejos, compuestos por más de una resistencia asociadas a varias capas del electrodo de trabajo, la resistencia a la polarización será igual a la suma de las resistencias que componen el circuito.

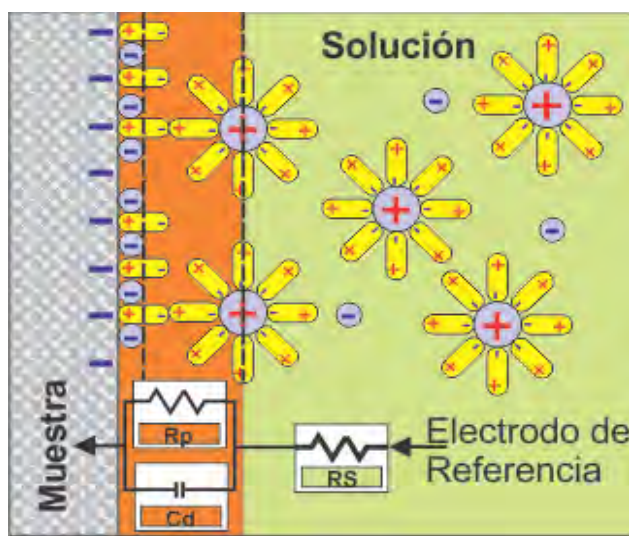


Ilustración 13. Representación gráfica del circuito equivalente de Randles en un sistema electrolito-metal.

La función de impedancia teórica para el circuito Randles en función de la frecuencia angular está dada por la Ecuación 17 como ya se mencionó. Esta ecuación relaciona la resistencia de la solución (R_s), resistencia a la polarización (R_p) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}).

Ecuación 17. Determinación de la impedancia Teórica para circuito Randles.

$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + (i * \omega * C_{dl})}$$

Esta función genera una respuesta de corriente, para cada voltaje a una frecuencia dada, resultando un espectro de impedancias (diagrama de bode) con los parámetros que pueden ser investigados en ella, junto con el diagrama de Nyquist que se obtuvo de manera simultánea durante el ensayo [122].

La instrumentación electrónica básica, que permite obtener los espectros de impedancia, esta explicada detalladamente en la norma ASTM G3-89, tanto para el montaje experimental de la celda, como para la geometría de los electrodos (Ilustración 14), sin embargo, no es aplicable a medios altamente resistivos como es el caso de los combustibles, debido a la dificultad de los equipos a detectar las señales por la baja conductividad iónica de los electrolitos. En algunos casos han sido adicionados a los combustibles electrolitos de soporte mejorando la conductividad de la disolución, pero como fue mencionado anteriormente los resultados fueron un reflejo aproximado de la acción del combustible sobre el material [55]. Una celda electroquímica tradicional presenta una geometría de 3 electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar). En 2012 la investigadora Pacifico afirmó que esta geometría permite evaluar la calidad del combustible en relación a los métodos de purificación y la presencia de impurezas (contaminantes, agua, alcohol, catalizador) [55], pero debido a su baja conductividad no es posible evaluar la corrosión sobre el metal ya que los resultados no varían en función del electrodo de trabajo y adicionalmente los electrodos de referencia diseñados para medios acuosos no son adecuados para medios altamente resistivos (Ilustración 14) [77].

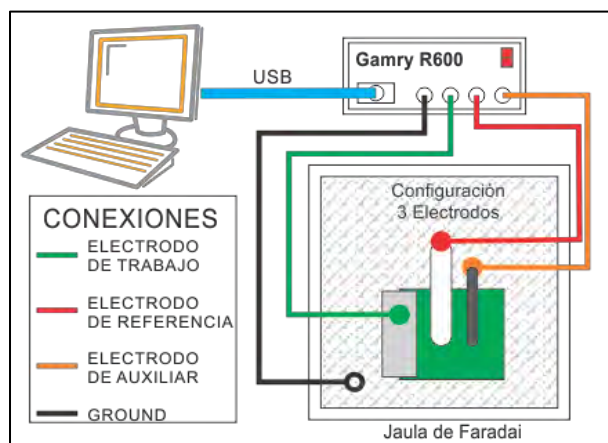


Ilustración 14. Instrumentación electrónica básica del Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica usando 3 electrodos.

Otro tipo de geometrías de 2 electrodos gemelos han sido usadas para medir impedancia en medios altamente resistivos, estos electrodos son idénticos en composición y están dispuestos enfrentados en forma paralela con una separación pequeña (menor a 2 mm), donde uno de los electrodos actúa como referencia (en cortocircuito al electrodo auxiliar), y el otro como electrodo de trabajo completando el circuito (Ilustración 15). Este tipo de geometría presentó mejores resultados, medidas más estables y menores tiempos de estabilización sin necesidad del uso de electrolitos soporte, sin embargo, la falta de electrodo de referencia no permite establecer un sistema de comparación adecuado para diferentes materiales limitando la técnica [55].

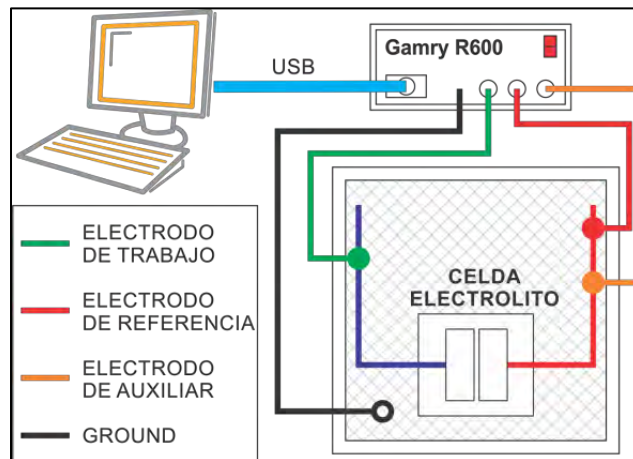


Ilustración 15. Instrumentación electrónica para el Ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica usando 2 electrodos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo tuvo como objetivo ilustrar el curso de investigación que se desarrolló, las técnicas que se utilizaron y la información obtenida para cumplir los objetivos propuestos. La fase experimental se desarrolló en 2 etapas como se muestra en el diagrama de flujo resumido (Ilustración 16). La primera etapa comprendió preparación y caracterización de materiales a fin de cumplir con el primer objetivo específico de esta investigación que fue producir y caracterizar los recubrimientos. La segunda etapa comprendió el desarrollo de los ensayos de corrosión en combustible diesel y biodiesel, para los tres materiales evaluados tanto por la técnica de inmersión bajo diferentes condiciones de temperatura, así como de espectroscopia de impedancia electroquímica cumpliendo con los otros objetivos planteados.

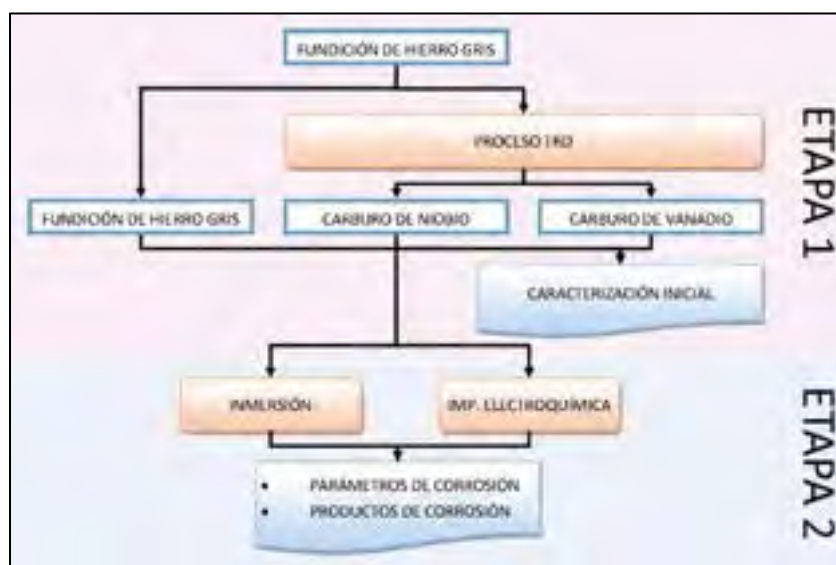


Ilustración 16. Diagrama de flujo resumido del desarrollo experimental para la caracterización y determinación de los efectos corrosivos del diesel y el biodiesel.

2.1 PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.

Para la realización de esta etapa se utilizó fundición de hierro gris inicialmente, ésta fue obtenida de una camisa de cilindro de motor diesel, a partir de la cual se extrajeron muestras

cuadradas de material de 4cm² de área de exposición y un espesor de aproximadamente 0,7 cm. Las muestras de fundición fueron caracterizadas a fin de conocer los parámetros iniciales del material y verificar las condiciones para el proceso TRD. Teniendo definidos los parámetros de depósito se procedió a realizar la producción de los recubrimientos duros sobre la fundición tomando como variable el tiempo de depósito y la temperatura de proceso. Finalmente se realizó la caracterización de los recubrimientos evaluando, composición química, cinética de crecimiento, parámetros cristalográficos y propiedades mecánicas (dureza y desgaste). Este proceso se realizó para obtener las muestras a ser oxidadas y a fin de conocer las características iniciales de los recubrimientos de carburo a ser evaluados con las técnicas de corrosión. En la Ilustración 17, se presenta el diagrama de proceso general para la producción y caracterización de los recubrimientos, aclarando que la cinética de crecimiento se evaluó únicamente para los carburos ya no era objetivo de esta investigación producir la fundición de hierro gris.

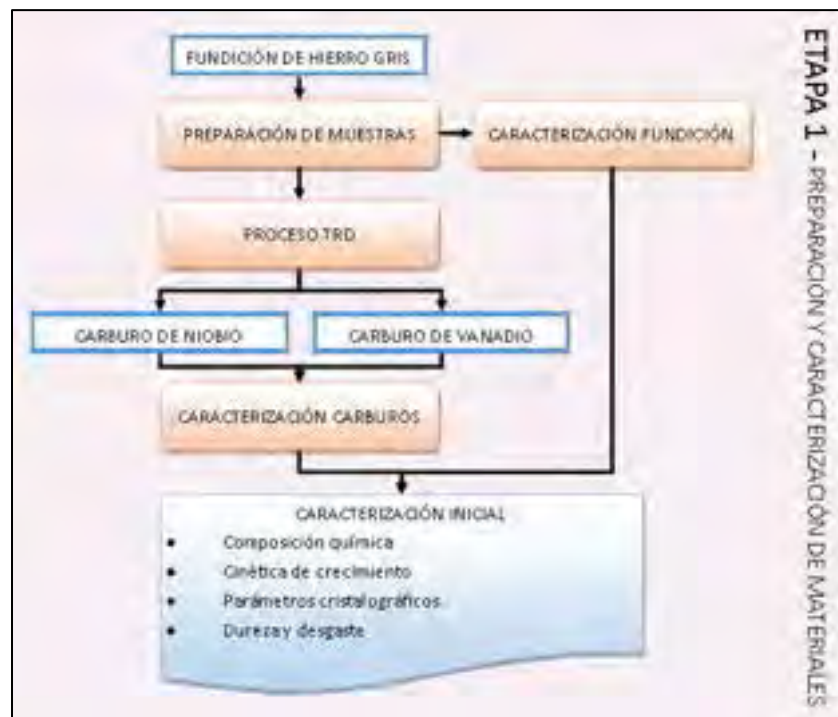


Ilustración 17. Diagrama del proceso producción y caracterización de la fundición de hierro gris y de los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio.

Los combustibles tanto diesel como biodiesel usados en esta investigación fueron obtenidos de productores directos avalados por el Ministerio de minas y energía y en con concordancia cumplieron a cabalidad con los estándares de calidad establecidos en la norma NTC 1438 para el diesel (Tabla 1) y la norma NTC 5444 para el biodiesel (Tabla 2). El biodiesel usado en esta investigación fue suministrado por la empresa Ecodiesel S.A., caracterizado según Norma técnica colombiana 5444 y entregado directamente desde la planta ubicada en la ciudad de Barrancabermeja. Los estándares de calidad fueron verificados en los laboratorios de la empresa acreditado con el numero 11LAB057 de la ONAC (Organización Nacional de acreditación de Colombia). En la Tabla 9, se presentan los resultados obtenidos para el biodiesel de palma obtenido por ruta metílica.

Tabla 9. Propiedades del Biodiesel de palma de aceite producido por ECODIESEL S.A.

Ensayo	Método	Especificación	Norma
Viscosidad Cinemática	Físico	4460 mm ² /s	ASTM D445-14e2
Contenido de metanol	Cromatográfico	0,18%	EN 14110:2003
Contenido de ésteres metílicos	Cromatográfico	98,8%	EN14103:2003 Erratum 2009
Contenido de Glicerina libre y total.	Cromatográfico	0,018%/0,22%	ASTM D6584:13e1
Contenido de Agua	Titulación	0,497%	UNE-EN-ISO 12937:2001 Erratum 2008
Contaminación Total	Gravimétrico	21,4 mg/kg	EN 12662:2008
Numero Acido	Titulación	0,32 mg KOH/g	ASTM D664:11 Método B.
Densidad	Físico	879 kg/m ³	ASTM D4052:11

2.1.1 Preparación y caracterización de la Fundición de hierro gris.

Para el desarrollo de la investigación se usaron camisas de motor diesel de 17 cm de diámetro interior y 32 cm de altura. Se usó una cortadora de disco con sistema de refrigeración para no alterar las características microestructurales del material (Ilustración 18). Las muestras de fundición fueron sometidas a procesos de desbaste y rectificación hasta lograr secciones rectangulares definidas de 2 cm por 2 cm de área superficial y 0,7 cm de espesor. El 70% de

las muestras de fundición (aproximadamente 200 unidades) fueron recubiertas en igual proporción con carburos de niobio y carburos de vanadio, a fin de realizar la caracterización y los ensayos propuestos.

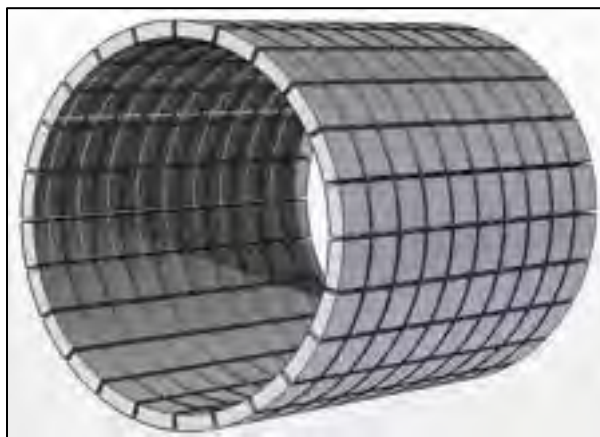


Ilustración 18. Diseño de corte. a) Distribución muestras, b) muestra de 2 x 2 cm.

Para la producción de los recubrimientos las muestras obtenidas fueron desbastadas y pulidas hasta papel abrasivo con tamaño de grano 400, acabado superficial necesario para lograr la adherencia de los carburos [30]. Para la caracterización de la fundición y sus ensayos de corrosión se realizó desgaste abrasivo hasta papel grano 1500 y posteriormente pulido con suspensión de Alúmina para obtener un acabado superficial libre de rayado.

Finalmente se realizó una limpieza de las muestras por ultrasonido con acetona inicialmente, Isopropanol y agua des-ionizada por separado durante 18 minutos [2].

El procedimiento realizado para la preparación y caracterización de la fundición se presenta en la Ilustración 19. Muestras de fundición con acabado especular fueron usadas para el análisis metalográfico, usando microscopia óptica y electrónica de barrido, a fin de determinar la micro estructura de la matriz e identificar los tipos de grafitos presentes (para revelar la micro estructura se usó ataque químico con Ácido Nítrico al 5% NITAL). La composición química elemental se determinó a partir de espectrometría de emisión óptica por fuente de arco-chispa (Espectrómetro Baird-Spectrovac 1000). Las fases cristalográficas se determinaron con la técnica difracción de rayos X con un difractómetro X-PertPro

Panalitcal Powder de alta energía. La potencia usada para los ensayos fue de 1200W (40 kV y 30 mA) y una fuente de Rayos X de CuK α ($\lambda=0,15406$ nm). Se usó una configuración estándar Bragg-Brentano para todos los ensayos con paso 0.02°, tiempo por paso de 20s y una rejilla de 20mm. El parámetro de barrido 2 Theta fue de 35 a 100° para la fundición de hierro gris. La dureza se determinó usando un microdurómetro Leco M400-G2 sobre la matriz perlítica de la fundición. Finalmente se usó un tribómetro CETR-UMT-2-110 para determinar los parámetros de desgaste por la técnica Ball-on-disk.



Ilustración 19. Diagrama de flujo detallado usado en la caracterización inicial de la fundición de hierro gris.

2.1.2 Producción y caracterización de recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio depositados sobre fundición de hierro gris por la técnica de TRD

En general, en la producción de recubrimientos es importante conocer inicialmente la cinética de crecimiento, para así poder establecer la temperatura y tiempo de proceso eficientes. Fue así como en esta investigación para determinar la cinética de crecimiento de los recubrimientos, se realizaron tratamientos a 3 temperaturas (con diferencias de 50 K), 3 tiempos de proceso (con diferencia de 2 h) y composición del baño de sales constante (las características de los insumos de baños de sales se mencionan en el numeral 1.3.1). Este

diseño adicionalmente permitió establecer el tiempo y la temperatura de depósito de los recubrimientos que fueron usados para los ensayos de corrosión en función de su homogeneidad, espesor, tiempo mínimo y temperatura mínima (se establecieron estos parámetros de selección, ya que son las condiciones deseables para procesos industriales donde se debe hacer uso racional y eficiente de los recursos). La caracterización de los carburos binarios se realizó a partir de las siguientes técnicas analíticas:

- Para determinar la composición elemental de los carburos se usó espectroscopia de electrones Auger con un equipo Omicron Nano Tech el cual está equipado con una fuente coaxial de electrones y un analizador cilíndrico de energía (CMA-100). El diámetro del haz de electrones sobre la muestra fue en todo caso menor a $0,5\ \mu\text{m}$ y la resolución en energía del CMA fue inferior a 0,5%. Los espectros Auger se obtuvieron haciendo incidir sobre la muestra un haz de electrones de 3 keV de energía y una corriente medida en la muestra menor a $0,1\ \mu\text{A}$.
- Para determinar las fases cristalográficas presentes la técnica usada fue difracción de rayos X en un equipo X-PertPro Panalitical Powder de alta energía. La potencia usada para los ensayos fue de 1200W (40 kV y 30 mA) y una fuente de Rayos X de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,15406\ \text{nm}$). Se usó una configuración estándar Bragg-Brentano para todos los ensayos con paso 0.02° , tiempo por paso de 20s y una rejilla de 20mm. El parámetro de barrido 2 Theta fue de 35 a 100° el carburo de vanadio y de 25 a 100 para el carburo de niobio.
- La cinética de crecimiento se determinó con ayuda de microscopia óptica con un equipo referencia Leco 500 y el software Leco IA32 (Image Analysis System), con una magnificación máxima de 2000 aumentos, microscopia electrónica de barrido con un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 con presión de alto vacío de 3×10^{-7} torr y un voltaje de 30kV y en un Microscopio SEM-FEG (microscopio electrónico de barrido con cañón de electrones de emisión de campo), marca TESCAN-MIRA3 con presión de alto vacío de 1×10^{-7} torr y un voltaje de 30 KV y espectroscopia de energía dispersiva con una micro-sonda EDS usando voltaje de 10kV.

- La dureza se determinó con un microdurómetro Leco M400-G2y el desgaste fue determinado con un tribómetro CETR-UMT-2-110 por el método de Ball on disk a velocidad constante con una carga perpendicular a la superficie de 400 g (3924 N), durante 600 s.

El procedimiento realizado para la producción y caracterización de los carburos binarios se presenta en la Ilustración 20.

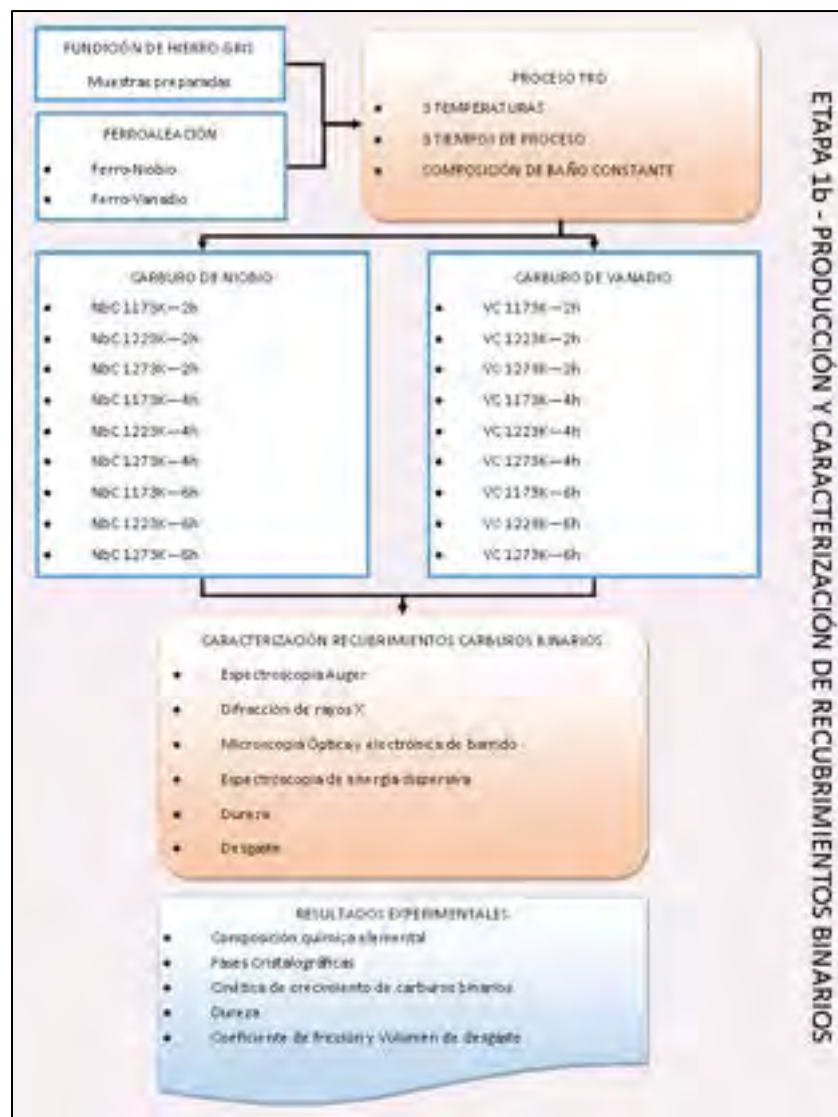


Ilustración 20. Diagrama de flujo detallado usado para la producción y caracterización de los carburos binarios.

Para el procedimiento de depósito por la técnica TRD se usaron dos hornos eléctricos. En el primero se realizó el precalentamiento de los sustratos y en el segundo se realizó el baño de bórax. Los sustratos se precalentaron desde la temperatura de 291 ± 2 K hasta 623K por un periodo de 40 minutos.

El tratamiento TRD se realizó en un baño de sales compuesto por bórax, elementos formadores de carburos (EFC) y aluminio como agente reductor, como ya se mencionó en el numeral 1.3.1. de este documento.

Fue necesario usar crisoles resistentes a la corrosión ya que el óxido de boro a altas temperaturas es altamente corrosivo. Por esta razón se trabajó con un acero inoxidable AISI 304 por ser un material de fácil acceso en el mercado y buen comportamiento en este tipo de procesos. Para evitar la sensibilización del AISI 304 y corrosión intergranular (fenómenos que ocurren cuando el material es calentado lentamente entre 673 y 1173K), se llevó el horno a la temperatura de 1173K, y se introdujo el crisol a esa temperatura. Después de dicha secuencia se fundió el bórax dentro del crisol. Al fundir la totalidad del bórax requerido para el tratamiento se agregaron los elementos formadores de carburos y el agente reductor y se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor establecido para el depósito.

El bórax se empleó como medio en el cual se dieron las reacciones químicas. Se tomó especial cuidado para que las piezas sometidas al proceso TRD, quedaran completamente sumergidas en el baño de sales, ya que la parte de la pieza que quede fuera del baño sufre un proceso de corrosión severa como ya fue mencionado. A continuación, se describen los parámetros de depósito utilizados para el proceso de TRD.

2.1.2.1 Características de depósito de recubrimientos duros por TRD

Inicialmente las muestras a recubrir fueron sujetadas a un porta muestras para facilitar su manipulación. El baño se diseñó para obtener 8 piezas recubiertas por proceso (Ilustración 21), a partir de 300 gr de baño que ocupaba un volumen aproximado de 225 cm^3 . Se verificó que las muestras tuvieran una separación mínima a cualquier otro metal de 5 mm (ya sea al soporte, crisol u otras muestras), evitando así la interferencia o pérdida excesiva de carbono

desde la fundición por difusión, adicionalmente se evidencio experimentalmente que en áreas de contacto entre diferentes muestras o metales no se forma la capa de carburo, razón de la importancia de que cada muestra este completamente separada del resto de metales.

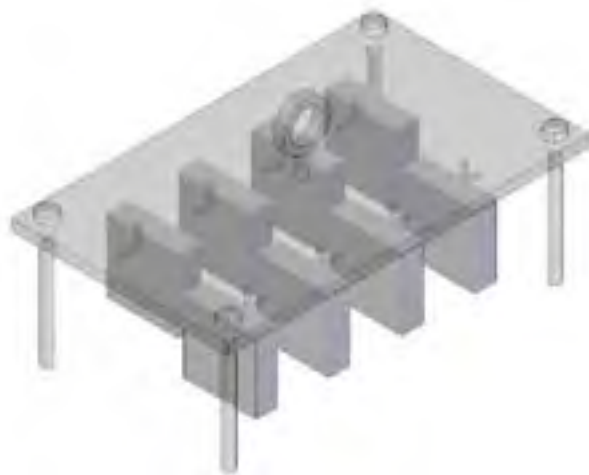


Ilustración 21. Montaje y disposición de sustratos en el porta muestras de acero inoxidable usado en el proceso de depósito por TRD.

El bórax anhidro correspondió al 81% de la masa del baño. La sal fue fundida a 1173K y se agregó la ferroaleación correspondiendo a 16% del baño y finalmente 3% de aluminio como agente reductor. El baño total se mezcló hasta obtener una mezcla uniforme y estable. Los sustratos fueron sumergidos cuidadosamente en el baño a la temperatura de proceso, garantizando que el nivel del baño cubriera completamente las muestras a ser recubiertas. Cualquier metal que se encuentre fuera del baño de bórax se ve gravemente afectado por los vapores producidos del baño mezclado con el oxígeno atmosférico, evidenciado en experimentalmente en el acero inoxidable del soporte que era corroído rápidamente (Ilustración 22).

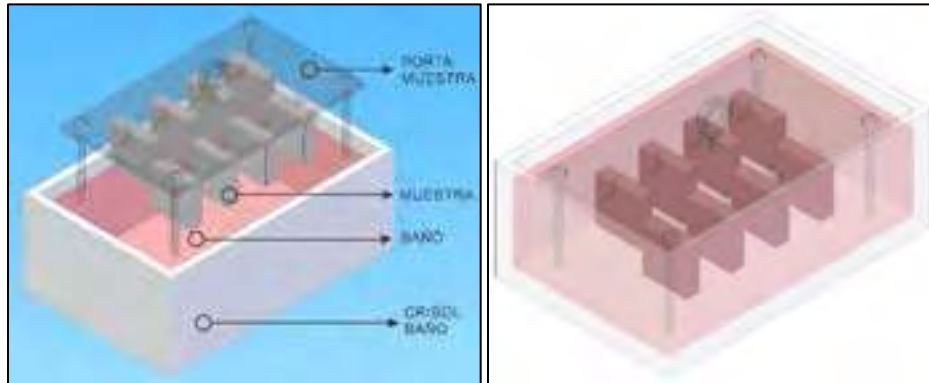


Ilustración 22. Diagrama de disposición del porta muestras en el baño de bórax para el depósito por TRD.

Terminado el tiempo del baño, las muestras recubiertas fueron rápidamente removidas del baño de sales, enfriándolas en rápidamente en salmuera hasta alcanzar la temperatura ambiente (291 ± 2 K). Posteriormente fue retirado el exceso de sales en un baño con agua a 373K y se finalizó con un proceso de revenido simple a una temperatura de 523K, para liberar los esfuerzos residuales. Se realizó primero la limpieza para evitar que a la temperatura de revenido hubiera interferencia por la presencia de bórax residual en la superficie del recubrimiento (Ilustración 23).



Ilustración 23. Diagrama de proceso en función de la temperatura y el tiempo usado en el proceso de depósito por TRD.

2.1.2.2 Determinación de la cinética de crecimiento de carburos por TRD.

A fin de establecer la temperatura y tiempo de depósito de los recubrimientos a ser oxidados y determinar la cinética de crecimiento de los recubrimientos sobre la fundición de hierro gris se realizaron una serie de depósitos para 2h, 4h y 6h, así como a diferentes temperaturas de depósito (1173K, 1223K y 1273K), y con composiciones de baño constantes para cada EFC utilizado. En la Tabla 10, se observa la distribución de los tratamientos realizados, identificando cada tratamiento con el metal de transición (EFC), el tiempo de tratamiento y la temperatura de proceso (Ej. Nb-2-1173, carburo de niobio a 2h y 1173K):

Tabla 10. Diseño experimental para determinar los parámetros de crecimiento de capa en función de las variables de depósito para recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio.

Muestra	Composición química del baño	Temperatura	Tiempo
carburo de niobio			
Nb-2-1173	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1173K	2h
Nb-4-1173	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1173K	4h
Nb-6-1173	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1173K	6h
Nb-2-1223	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1223K	2h
Nb-4-1223	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1223K	4h
Nb-6-1223	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1223K	6h
Nb-2-1273	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1273K	2h
Nb-4-1273	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1273K	4h
Nb-6-1273	16% Fe-Nb, 3% Al, Bórax (bal)	1273K	6h
Carburo de vanadio			
V-2-1173	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1173K	2h
V-4-1173	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1173K	4h
V-6-1173	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1173K	6h
V-2-1223	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1223K	2h
V-4-1223	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1223K	4h
V-6-1223	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1223K	6h
V-2-1273	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1273K	2h
V-4-1273	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1273K	4h
V-6-1273	16% Fe-V, 3% Al, Bórax (bal)	1273K	6h

Para cada uno de los tratamientos planteados se obtuvieron 8 muestras recubiertas por cada baño realizado. Las muestras obtenidas fueron cortadas sobre sus ejes principales permitiendo evaluar el espesor sobre dos direcciones perpendiculares a la dirección de

crecimiento. Se usó una cortadora de disco con sistema de refrigeración a bajas revoluciones, para evitar altas temperaturas que afectaran la estructura del material. Posteriormente, fueron encapsuladas en baquelita protectora de bordes y pulidas hasta alcanzar un acabado especular. Para la determinación del espesor de capa fue usado un microscopio óptico referencia Leco 500 y el software Leco IA32 (Image Analysis System), con una magnificación de 2000 aumentos. Se tomaron un número mínimo de 10 medidas perpendiculares a la superficie del recubrimiento (el número de medidas vario en función de la irregularidad de la superficie externa del recubrimiento). Para cada uno de los tratamientos se utilizó el criterio de Chauvenet para la exclusión de datos atípicos (se basa en cuánto difiere el valor atípico de la media de la serie de datos evaluada y utilizando la función de distribución normal para determinar la probabilidad de que el dato atípico sea obtenido, multiplica por el número de datos de la serie. Si el resultado fue inferior a 0,5; el dato atípico es descartado) y así obtener los valores promedio de espesor de capa y su desviación estándar. Posterior a la medición y teniendo un valor promedio de espesor de capa para cada tratamiento realizado y asumiendo que la tasa de difusión del carbono en la capa que se está formando controla la velocidad de crecimiento y que la capa crece perpendicular a la superficie de la fundición, fue posible usar la ecuación de Arrhenius mencionada en el numeral 1.3.2, para a partir de la teoría cinética clásica determinar el espesor de capa en función de la temperatura y el tiempo con la Ecuación 18:

Ecuación 18. Relación de crecimiento entre el espesor de capa, y el tiempo de tratamiento.

$$d^2 = K * t$$

Donde d fue el espesor del recubrimiento (cm), K el coeficiente de difusión del carbono en los recubrimientos (cm^2/s), y t el tiempo (s) de tratamiento. A partir de la teoría clásica fue posible determinar el valor del coeficiente de difusión K, como la relación entre el factor de frecuencia (constante pre-exponencial K_0), la energía de activación, y la temperatura de proceso, la cual se observa en la Ecuación 19 [124, 125]:

Ecuación 19. Ecuación de Arrhenius para la difusión en función de la temperatura y la energía de activación.

$$K = K_0 * e^{\frac{-Q}{RT}}$$

Donde K_0 fue el factor de frecuencia (constante pre-exponencial en cm^2/s), Q la energía de activación (J/mol), R la constante de los gases (8,314 J/mol.K) y T la temperatura absoluta de proceso. A fin de transformar la relación especial anterior en una relación lineal, los dos lados de la ecuación son multiplicados por el logaritmo y simplificando se obtiene la Ecuación 20:

Ecuación 20. Linealización de la ecuación de Arrhenius expresada en como logaritmos naturales.

$$\ln K = -\frac{Q}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln K_0$$

Al reordenar la Ecuación 20 como una función lineal y graficar los valores obtenidos del coeficiente de difusión (K) para las temperaturas evaluadas, se pudo establecer que la variable independiente fue ($1/T$), la variable dependiente fue ($\ln K$) la pendiente estuvo dada por $-Q/R$ y el intercepto con el eje vertical se dio por el logaritmo natural de K_0 . A partir de estas relaciones se logró obtener la energía de activación (Q) y el factor de frecuencia (K_0) para el proceso de TRD (Ecuación 21).

Ecuación 21. Linealización de la función de Arrhenius.

$$y(x) = -m(x) + b \rightarrow \ln K = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln K_0$$

Reemplazando esta información en la Ecuación 18 y despejando la raíz cuadrada se pudo obtener una expresión para calcular el espesor del recubrimiento (μm) para una temperatura absoluta en kelvin y en un tiempo en segundos determinado (Ecuación 22):

Ecuación 22. Determinación del espesor de capa a partir de la función de Arrhenius.

$$x = \sqrt{K_0 * e^{\frac{-Q}{RT}} * (t)}$$

A partir de la energía de activación y el factor de frecuencia se pudo establecer la cinética de crecimiento del material. Estos valores son constantes para cada carburo y permitieron seleccionar un tratamiento en función de la temperatura y tiempo de proceso para obtener un espesor de capa determinado.

La finalidad de esta etapa fue establecer las características iniciales de las fundiciones y de los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio, que posteriormente fueron evaluados mediante 2 técnicas de corrosión. Durante la caracterización de los 3 materiales se determinó la composición química elemental, microestructura, rugosidad y desgaste. Estos resultados permitieron establecer diferencias concretas con su estado pos-corrosión, a fin de establecer una métrica de medición y poder definir cuál de los recubrimientos evaluados presentó mejor comportamiento. A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de cinética de crecimiento (mostrados en el numeral 3.1.2 para el carburo de niobio y 3.1.3 para el carburo de vanadio) y teniendo en cuenta los criterios de selección espesores mínimos de 10µm, homogeneidad superficial y eficiencia de los recursos antes mencionados; para la realización de los ensayos de corrosión se hicieron depósitos de carburos de niobio a 1223K por 4h y para los carburos de vanadio se realizaron a 1223K por 6h.

2.2 ENSAYOS DE CORROSIÓN POR INMERSIÓN ESTÁTICA Y EIS

En esta investigación se determinó la velocidad de corrosión a diferentes temperaturas con los combustibles diesel y biodiesel de palma sobre la fundición de hierro gris, el recubrimiento de carburo de niobio y el recubrimiento de carburo de vanadio. Se usó la técnica de inmersión estática a temperatura constante de 291K y 313K, así como la inmersión estática en condición de Oxidación Cíclica a temperatura variable 291-473 K (la velocidad de corrosión se determinó en unidades de milésimas de pulgada por año, mpy).

Adicionalmente, se determinó la resistencia a la polarización (resistencia a la corrosión), en función del tiempo, a partir de ensayos de corrosión por espectroscopia de impedancia electroquímica a temperatura ambiente ($291\pm 2K$) usando una celda electroquímica modificada con configuración de tres electrodos. En la Ilustración 24, se describe el procedimiento general realizado para la etapa de los ensayos de corrosión.

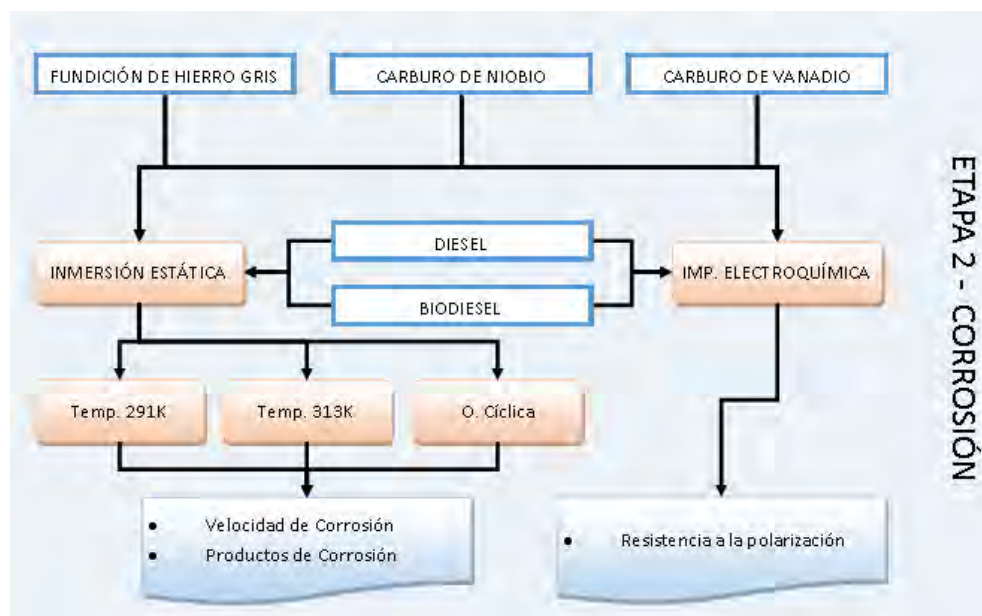


Ilustración 24. Diagrama de flujo resumido de los ensayos de corrosión por inmersión estática y EIS.

2.2.1 Determinación de los efectos corrosivos del diesel y biodiesel a partir del Ensayo de Inmersión estática a temperatura constante de 291K y 313K.

Los ensayos de inmersión estática se desarrollaron evaluando la pérdida de masa de donde se calculó la velocidad de corrosión, los productos de corrosión por la técnica de difracción de rayos X y los efectos corrosivos con ayuda de la microscopía electrónica de barrido SEM, siguiendo el procedimiento planteado en la Ilustración 25. El tiempo de ensayo fue de 1320h (55 días), controlando las condiciones de temperatura y restringiendo la entrada de oxígeno atmosférico.

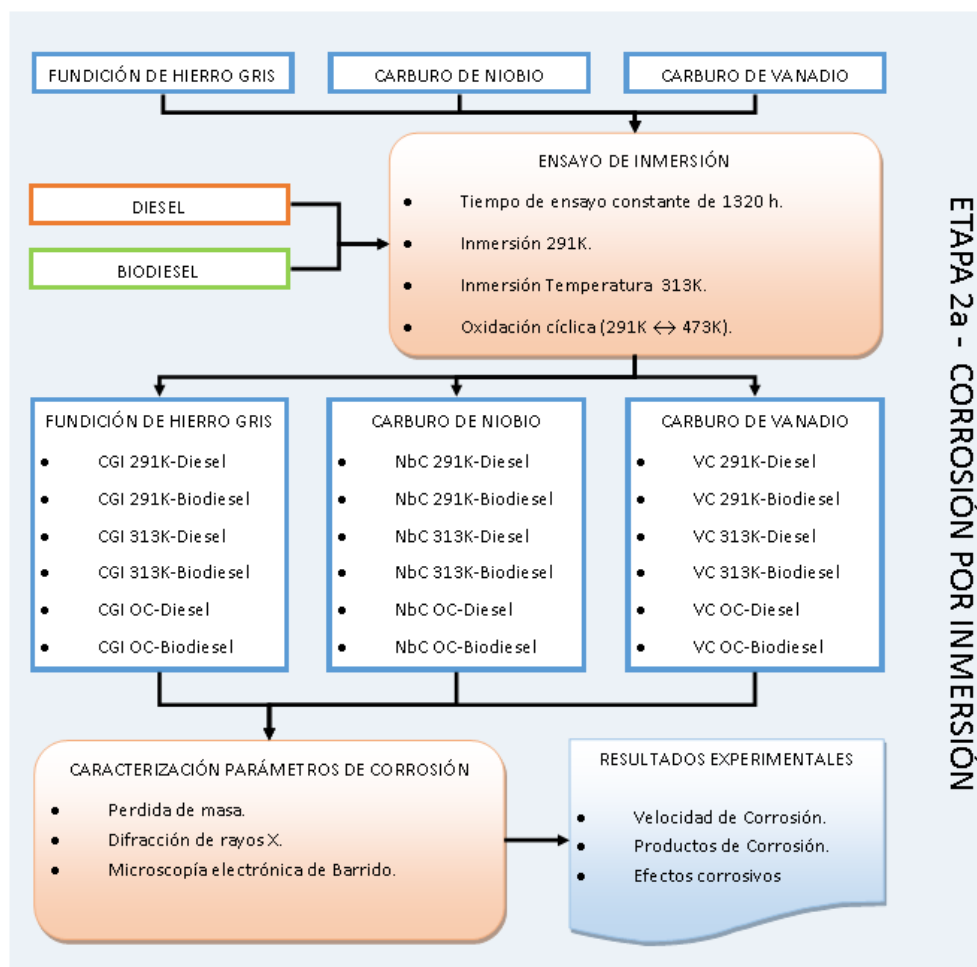


Ilustración 25. Diagrama de flujo detallado de los ensayos de inmersión estática por diesel y biodiesel.

Para la realización de los ensayos de inmersión estática a temperatura constante, inicialmente fueron seleccionadas aleatoriamente 4 muestras de fundición de hierro gris, carburo de niobio y carburo de vanadio, por cada temperatura y por cada combustible. El área superficial de cada muestra evaluada fue determinada con un tornillo micrométrico marca Mitutoyo con una resolución de 0,001mm. Inicialmente, se realizó una limpieza mecánica por ultrasonido con tres tipos de solventes diferentes durante un periodo de 18 min, garantizando una superficie libre de impurezas. Posteriormente, se procedió a introducir las muestras en un deshumidificador por un periodo de 2 h para impedir la presencia de humedad. Se evitó la manipulación excesiva y contaminación de las muestras usando guantes y pinzas metálicas

durante todo el proceso. Las muestras fueron pesadas en una balanza analítica de marca Sartorius Referencia BP211, con una resolución de 0,00001mg, tomando un mínimo de 5 mediciones por cada muestra.

Los ensayos de inmersión estática se llevaron a cabo en recipientes herméticos de vidrio color ámbar con capacidad volumétrica de 50 ml. Las muestras fueron introducidas en los recipientes herméticos individualmente y el volumen restante fue completado con el combustible diesel o biodiesel de palma, verificando que la muestra quedara completamente cubierta y restringiendo la presencia de aire o moléculas de agua atmosféricas al interior del recipiente, garantizando que los procesos oxidativos presentes fueran únicamente debido a las características del combustible y reduciendo los efectos de la foto-oxidación y la auto oxidación por presencia de oxígeno o de agua de origen atmosférico.

Los recipientes usados para cada temperatura de evaluación fueron almacenados por separado, para el caso del tratamiento a 291K se introdujeron en un deshumidificador en un contenedor oscuro y para el caso del tratamiento de 313K, fueron almacenados igualmente en un deshumidificador en un contenedor oscuro a temperatura regulada.

Como ya se mencionó el ensayo se realizó por un periodo de 1320 h (55 días). Al finalizar el tiempo de prueba las muestras fueron retiradas y se separó aleatoriamente una muestra de cada tratamiento para determinar la composición de los óxidos presentes. Las muestras restantes de cada tratamiento fueron sometidas a limpieza química por ultrasonido en una solución de ácido hidrocórico y cloruro de estaño para remover los productos de corrosión, según norma ASTM G1-03 [126] y se introdujeron en un deshumidificador por 2 h para retirar los residuos del proceso de limpieza.

Finalmente, se determinó el peso de las muestras en igual número de repeticiones del proceso inicial. La pérdida de peso y velocidad de corrosión fueron calculadas de acuerdo al procedimiento de la norma ASTM G31-72 (Ecuación 23).

Ecuación 23. Velocidad de Corrosión en milésimas de pulgada por año.

$$\text{Velocidad de Corrosión [mpy]} = \left(\frac{\text{Peso Perdido [g]} * 3345\text{E}10}{\text{Área expuesta [cm}^2\text{]} * \text{Densidad [g/cm}^3\text{]} * \text{Tiempo [h]}} \right)$$

En la Tabla 14, se presenta el diseño de experimento realizado para el ensayo de inmersión a 291K. Para el ensayo de inmersión estática a temperatura constante de 313K se usó el mismo diseño experimental y el mismo procedimiento de medición y calculo.

Tabla 11. Diseño experimental detallado para ensayo de inmersión a 291K.

Material	Temp.	Combustible	# Muestra	Nomenclatura	
Fundición de hierro	291K	Diesel	Muestra 1	F118D	
			Muestra 2	F218D	
			Muestra 3	F318D	
			Muestra 4	F418D	
		Biodiesel	Muestra 1	F118B	
			Muestra 2	F218B	
			Muestra 3	F318B	
			Muestra 4	F418B	
Carburo de niobio		Diesel	Muestra 1	N118D	
			Muestra 2	N218D	
			Muestra 3	N318D	
			Muestra 4	N418D	
			Biodiesel	Muestra 1	N118B
				Muestra 2	N218B
				Muestra 3	N318B
				Muestra 4	N418B
Carburo de vanadio		Diesel	Muestra 1	V118D	
			Muestra 2	V218D	
			Muestra 3	V318D	
			Muestra 4	V418D	
		Biodiesel	Muestra 1	V118B	
			Muestra 2	V218B	
			Muestra 3	V318B	
			Muestra 4	V418B	

2.2.2 Determinación de los efectos corrosivos del diesel y biodiesel a partir del ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica.

Para la realización del ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica (denominado con las siglas OC), las muestras fueron seleccionadas y preparadas en las

mismas condiciones que los tratamientos de inmersión a temperatura constante mencionados en el aparte anterior. Así mismo, se realizó el proceso de determinación de área superficial, toma de peso, densidad y memorias de cálculo de acuerdo a la norma ASTM G31-72 [39]. Para el desarrollo del experimento se construyó un horno invertido automático de fabricación propia con temperatura máxima de 1273K, con variaciones de temperatura de $\pm 3\text{K}$, con volumen del compartimento de calentamiento de $0,018\text{ m}^3$ y otro compartimento para donde se realizó el proceso de enfriamiento por convección forzada (Ilustración 26).

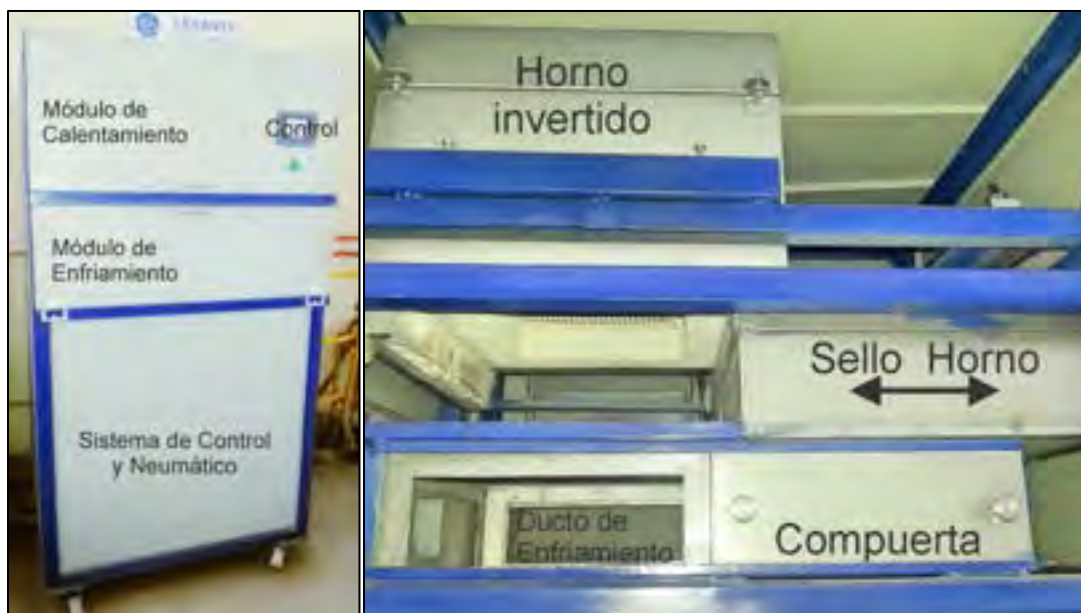


Ilustración 26. Horno automático de fabricación propia usado en los ensayos de inmersión estática en condición de oxidación cíclica.

El control del horno permitió establecer el número de ciclos de ensayo y los parámetros de tiempo y temperatura para un número determinado de ciclos. Para el desarrollo del experimento, el término “ciclo”, hizo referencia a una etapa de calentamiento seguida por una etapa de enfriamiento. Para la primera etapa de calentamiento, el horno fue programado para encenderse con el sello térmico en posición de cerrado, hasta alcanzar la temperatura experimental. Al alcanzar la temperatura el sello se desplazó a la derecha abriendo el horno y permitiendo que la bandeja de muestras se deslizara adentro del mismo. El contador de

tiempo de la etapa de calentamiento solo inició cuando los sensores de temperatura al interior del horno indicaron la temperatura programada. Terminado el tiempo de calentamiento la bandeja de muestras descendió a la cámara de enfriamiento y el sello se movió a la izquierda cerrando el horno evitando un descenso brusco en la temperatura y maximizando su eficiencia energética (Ilustración 27a). Con las muestras en la posición de enfriamiento y el horno cerrado se encendieron los ventiladores que impulsaron un flujo de aire a una velocidad media de 10 m/s hasta que alcanzó la temperatura programada y cumplió el tiempo programado para esta etapa (Ilustración 27b).

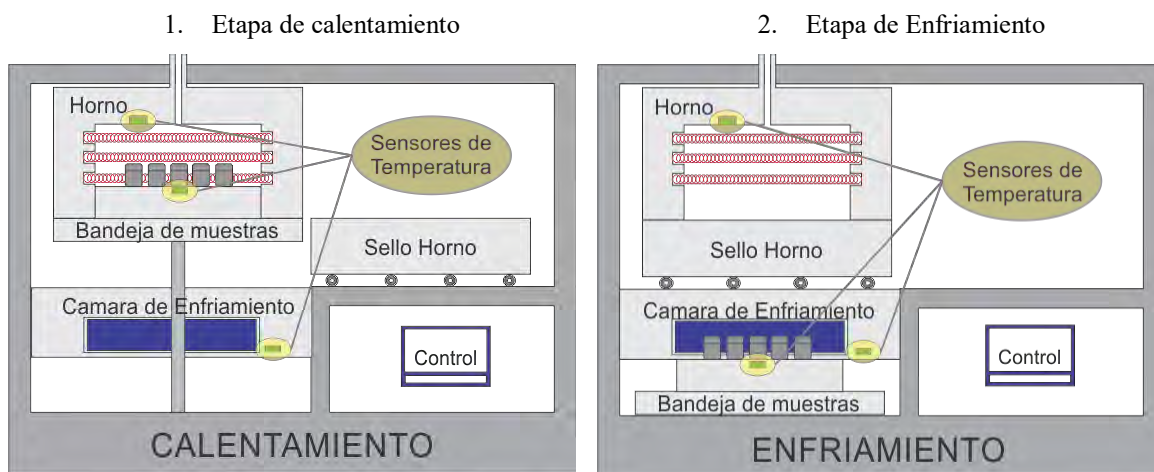


Ilustración 27. Diagrama de funcionamiento básico del horno usado en el ensayo de oxidación cíclica.

La temperatura para la etapa de calentamiento se estableció en 473K, en función de la capacidad térmica del biodiesel y para evitar los procesos de polimerización térmica, garantizando la integridad del combustible durante la totalidad del ensayo. Cada ciclo consto de una etapa de calentamiento de 60 minutos y una de enfriamiento de 30 minutos a 291K y se estimó el tiempo de la rampa de calentamiento y enfriamiento en 15 minutos, para un tiempo de ciclo de 90 minutos (Ilustración 28). El experimento consto de 880 ciclos, lo que equivale a 1320 horas de ensayo (55 días), mismo tiempo evaluado para los ensayos de inmersión estática a temperatura constante.

Adicionalmente se realizó el ensayo de seguimiento de variación de masa por unidad de área en condición de OC siguiendo el procedimiento planteado por Bolívar (2007), para 350 ciclos (525h), tomando el peso cada 50 ciclos (75h) a fin de determinar el comportamiento en el crecimiento de los óxidos. Esta técnica es usada para ensayos donde el medio oxidante es aire atmosférico o vapor de agua y por esto los óxidos crecen inalterados en la superficie mostrando pendientes positivas continuas, haciendo posible la comparación entre los tratamientos evaluados. En esta investigación esta técnica se ve limitada debido al medio corrosivo líquido, ya que para la toma de peso fue necesario realizar limpieza por ultrasonido en isopropanol y acetona para remover completamente el combustible y esto altero directamente la cuantificación de la cantidad de óxido depositado sobre la superficie modificando completamente la tendencia del comportamiento. Sin embargo, permitió inferir conclusiones de la adherencia de los óxidos, reactividad de las superficies evaluadas y comportamiento de corrosión.

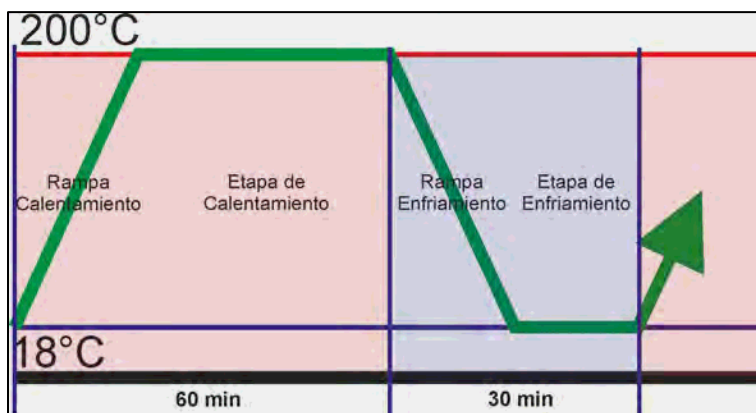


Ilustración 28. Diagrama de temperatura de las etapas de calentamiento y enfriamiento usados en el ensayo de Oxidación Cíclica.

Cada muestra de material fue dispuesta en un contenedor hermético independiente de acero inoxidable 304. Fue necesario utilizar este material para los contenedores para garantizar su integridad en cambios de temperatura bruscos y altas presiones. El contenedor se diseñó con un sello hermético para soportar la presión y evitar la pérdida de combustible durante el

experimento. Para garantizar la hermeticidad se usaron 2 sellos mecánicos uno de polímero (nitrilo) y otro metálico de cobre. Las muestras fueron dispuestas dentro del contenedor y el volumen restante fue completado con combustible (Ilustración 29).

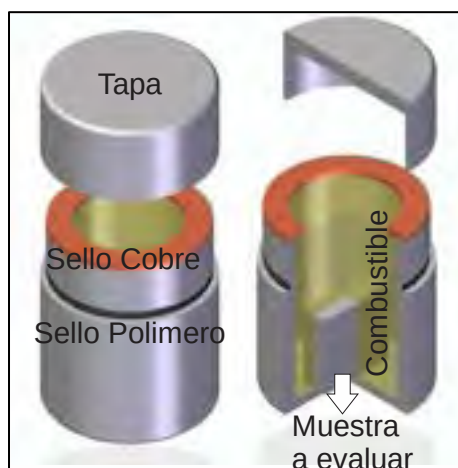


Ilustración 29. Contenedor hermético de acero inoxidable 304 y sellos mecánicos diseñados para el ensayo de Oxidación cíclica.

El ensayo inmersión estática en condición de oxidación cíclica usó el mismo diseño experimental planteado para los ensayos de inmersión estática a temperatura constante. Terminado el ensayo cada una de las muestras de los materiales evaluados fueron retiradas y se separó aleatoriamente una muestra de cada tratamiento para determinar la composición de los óxidos presentes. Las muestras restantes de cada tratamiento fueron sometidas a limpieza química por ultrasonido en una solución de ácido hidrocórico y cloruro de estaño para remover los productos de corrosión, según norma ASTM G1-03 [126] y se introdujeron en un deshumidificador por 2 h para retirar los residuos del proceso de limpieza y paso seguido se midió el peso, valor con el cual se determinó el peso perdido durante el ensayo y finalmente se calculó la velocidad de corrosión bajo condiciones de oxidación cíclica. Los productos de corrosión fueron determinados por la técnica de difracción de rayos X y los efectos corrosivos con ayuda de la microscopia electrónica de barrido SEM.

2.2.3 Determinación de los efectos corrosivos del diesel y biodiesel a partir del ensayo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en medios no electrolíticos (EIS).

Los ensayos de EIS fueron realizados con un potenciostato marca Gamry Reference 600. La celda electroquímica tradicional fue modificada a fin de reducir la resistividad del combustible, fue así como basados en las leyes de la física eléctrica, se pudo establecer que, haciendo el símil a un capacitor de placas paralelas, una menor distancia entre el ánodo y el cátodo sumada a una mayor área de transferencia de carga, reduciría la resistencia óhmica del medio, aumentando la probabilidad del flujo de carga desde el electrodo auxiliar hasta el electrodo de trabajo. En función de esto se diseñó una celda que permitiera mayor área de exposición y menor distancia entre electrodos. Adicionalmente, se evaluaron técnicas electroquímicas usadas en el área de suelos y concretos donde comúnmente usan varillas de diferentes metales como pseudoelectrodo de referencia como alternativa a los electrodos de referencia para medios acuosos. La configuración usada fue una celda de tres electrodos, usando como referencia un pseudoelectrodo de plata (Ag) y como electrodo auxiliar grafito electrolítico del mismo tamaño que el electrodo de trabajo [85, 127]. El electrodo de trabajo y el auxiliar tenían un área superficial de 2cm*2cm. El pseudoelectrodo de referencia usado fue un alambre de plata (Ag) de 0,5 mm de diámetro, el cual fue insertado en un O-ring de material viton resistente a la degradación por diesel y biodiesel, usado como separador de los electrodos de trabajo y auxiliar (Ilustración 30). El O-ring usado tenía un diámetro interno de 1cm, permitiendo un área de exposición de 78,54mm² (área de evaluación).



Ilustración 30. Diseño de electrodos para ensayo EIS en medios no electroquímicos con configuración de 3 electrodos.

Los electrodos fueron unidos a través de láminas de acrílico y pernos de acero inoxidable en sus vértices, lo que hizo que la separación entre los electrodos fuera de 1,5mm. La cavidad formada entre los electrodos por la separación del O-ring fue llenada con combustible con ayuda de una jeringa de aguja fina. Otra jeringa (sistema de Alivio), fue ubicada en la parte superior para permitir la salida del aire en el proceso de llenado, manteniendo un exceso de biodiesel que permitió hacer la verificación periódica de la presencia de combustible al interior del montaje. Las placas acrílicas fueron perforadas en su centro y se introdujeron pernos de acero inoxidable de 2mm en contacto con los electrodos de trabajo y auxiliar cerrando el circuito del montaje (Ilustración 31). La celda electroquímica de 3 electrodos modificada fue introducida dentro de una jaula de Faraday para anular el efecto de los campos externos y el ruido en las mediciones (Ilustración 32).

Se desarrollaron varios ensayos para verificar la estabilidad de los combustibles evaluado a partir del potencial de circuito abierto y la estabilidad de las mediciones para el rango de frecuencias barrido a partir del voltaje utilizado. La estabilidad del fluido se verificó midiendo el potencial de circuito abierto durante un periodo de 120 minutos, a partir del momento de la realización del montaje para los dos combustibles usados, obteniendo como

resultado un tiempo medio de estabilización para el diesel de 53 min y para el biodiesel de 62 minutos. Se optó por usar un tiempo de estabilización de 70 minutos, a partir del cual se inició la contabilización del tiempo de ensayo, en la cual se observó una variación media del potencial de circuito abierto de $\pm 0,3\text{mV}$. Finalmente se realizaron mediciones para 10mV, 30mV, 100mV, 200mV, 500mV y 1000mV, se encontró que para voltajes superiores a 200mV el diagrama de Nyquist y Bode permanecía constante para los diferentes montajes previamente realizados, tomando este valor como parámetro estándar para todas las pruebas de EIS y evitar trabajar en los límites de funcionamiento del equipo.

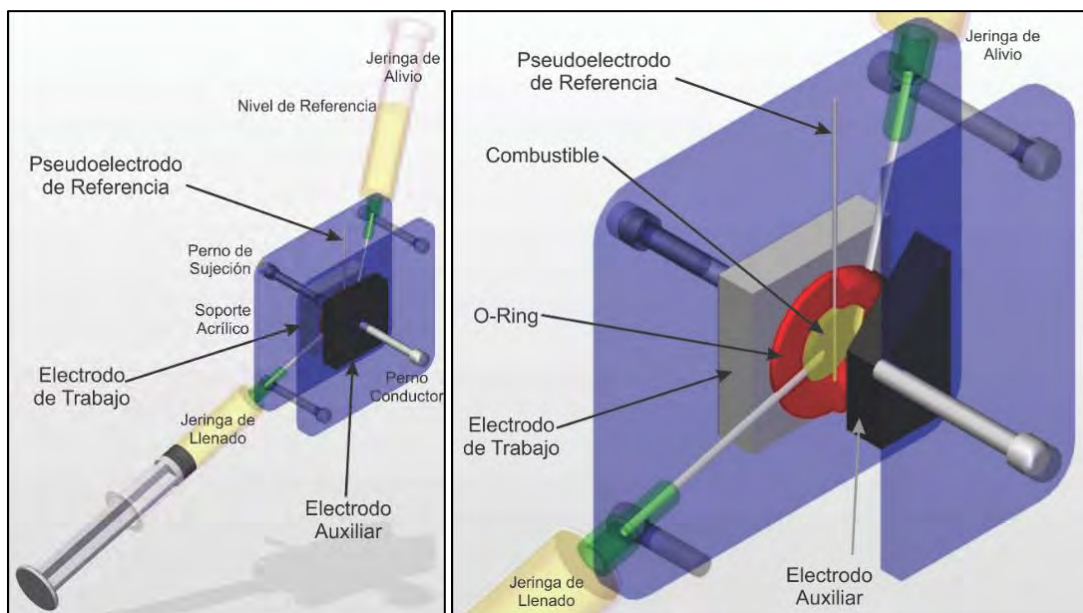


Ilustración 31. Diseño de celda para corrosión electroquímica en medios no electrolíticos, en configuración de 3 electrodos. a) montaje completo, b) detalle de electrodos.

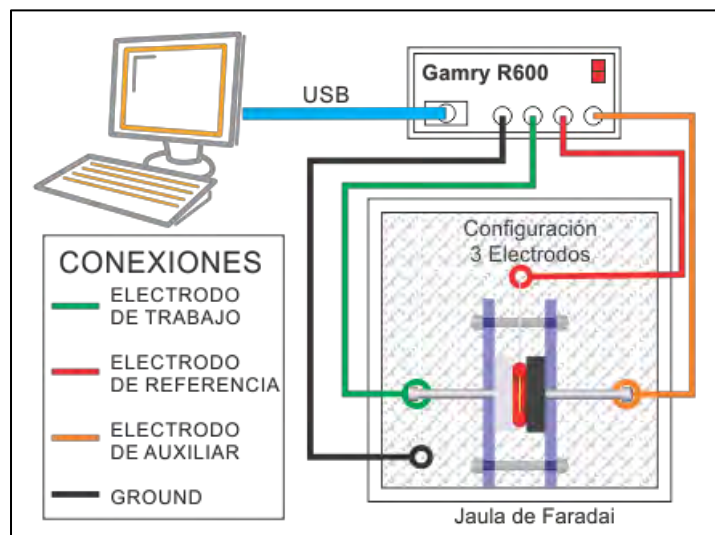


Ilustración 32. Instrumentación electrónica básica del circuito eléctrico usada para el experimento de corrosión electroquímica por EIS en medios no electrolíticos.

Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente ($291 \pm 1\text{K}$), tomando lecturas a 1h, 24h (1 día), 48h (2 días) y 144h (6 días). El área de trabajo fue de $78,54\text{mm}^2$. El potencial AC usado fue de 200 mV con un barrido en frecuencia desde 0,01 Hz hasta 1 MHz trabajando con 10 puntos/década. La adquisición de datos se realizó con el software Gamry Instruments - Framework y el módulo EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy System. El análisis de los diagramas de impedancia se realizó con el software Gamry Instruments – Echem Analyst.

Esta técnica dio como resultado valores cuantitativos como el de resistencia a la polarización en función del tiempo y al igual que la inmersión establece parámetros de comparación entre los diferentes sistemas planteados en esta investigación y de esta manera tener argumentos para establecer que sistema presenta mayor resistencia a la corrosión en ambientes combustibles. Así, para evaluar la capacidad del material, tanto en el sustrato como en el recubrimiento se tomó el valor de la resistencia de la doble capa para el caso del circuito simple o la suma de las resistencias para el caso de circuitos compuestos con más de una componente RC, como el valor de la resistencia a la polarización R_p del sistema [128].

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los análisis y resultados obtenidos en el desarrollo de esta investigación. Inicialmente se presenta la caracterización de la fundición de hierro gris y los 2 recubrimientos de carburos binarios evaluados, abarcando aspectos generales como composición, estructura cristalina, dureza y desgaste. Adicionalmente, la caracterización permitió establecer los parámetros de referencia para los ensayos de corrosión. Los ensayos de corrosión se realizaron sobre la fundición de hierro gris comercial, el recubrimiento de carburo de niobio a 1223k por 4h y el recubrimiento de carburo de vanadio a 1223K por 6h, ya que estas configuraciones produjeron recubrimientos uniformes, homogéneos y con espesores de capa en el rango de los 10 μ m. El análisis fue desarrollado en bloque por cada material evaluado permitiendo establecer diferencias objetivas frente a las ventajas de los recubrimientos.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS Y DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS BINARIOS DE NIOBIO Y VANADIO.

La fundición de hierro gris y los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio fueron caracterizados a fin de conocer sus propiedades mecánicas básicas y su resistencia a la corrosión. Dentro del estudio de las propiedades de los recubrimientos duros obtenidos en esta investigación y con el fin de clasificarlos dentro de la gran gama de recubrimientos y técnicas de obtención existentes, fue importante inicialmente caracterizar cada capa obtenida respecto a su composición química, estructura cristalina y velocidad de crecimiento. Estas características permitieron obtener una visión clara de los sistemas recubrimiento-sustrato, y verificar su aplicabilidad en la industria. Teniendo en cuenta lo anterior, se plantean y discuten a continuación los diferentes resultados obtenidos para la fundición de hierro gris como referencia y los recubrimientos de carburos de niobio y de vanadio cuyas capas fueron producidas mediante la técnica de Deposición por Difusión Termoreactiva (TRD). Se produjeron una serie de recubrimientos por la técnica de TRD para ajustar la técnica de

depósito, a fin de garantizar capas continuas y homogéneas de los recubrimientos. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

3.1.1 Resultados de la caracterización de la fundición de hierro gris.

Cómo material base se utilizó fundición de hierro gris de una camisa de motor de ciclo diesel marca Caterpillar (Ilustración 33). Las camisas mostraron un material estandarizado, homogéneo y libre de imperfecciones macroscópicas. El uso de una camisa de cilindro de una marca reconocida garantizó procesos de producción estandarizados, calidad y homogeneidad del material ensayado.



Ilustración 33. Camisa comercial serie 3126 para motor diesel NPH.

Se determinó la densidad experimental del material que presentó un valor medio de 7,05 g/cm³, similar al reportado en el numeral X1 de la norma ASTM-G1 de 7,2g/cm³ [21]. La composición química del material usado, fue determinada con ayuda de un espectrómetro de emisión óptica (Baird-Spectrovac 1000), observando un 93,41% de hierro, 3,45% de carbono, 1,66% de silicio y Manganeso al 0,66% (Ilustración 34).

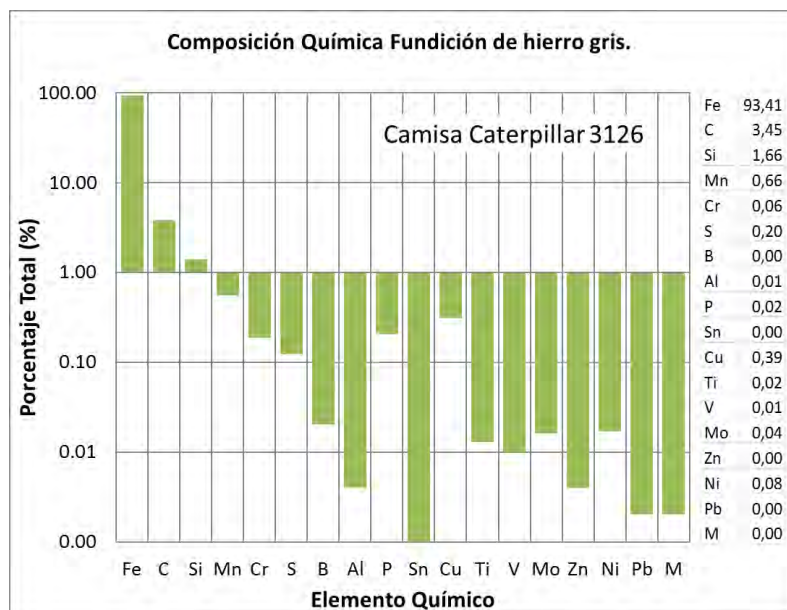


Ilustración 34. Composición química de fundición de hierro gris determinada por la técnica OES.

De acuerdo a la norma ASTM A48M-03 el material usado se clasificó como fundición Clase 30 por su predominancia de perlita, con grafitos laminares con distribución aleatoria tipo A y tamaño número 5 [91].

Finalmente se procedió al revelado de la microestructura por ataque químico con nital, observando claramente la presencia de láminas intercaladas de Ferrita α y Cementita, estructura que correspondió a una matriz perlítica con una distancia interlaminar aproximada de $0,3\mu\text{m}$ y espesores de cada fase similares (Ilustración 35). Las láminas de la matriz Perlítica fueron uniformes y no se detectó presencia de Esteadita, lo cual concuerda con el porcentaje bajo de fosforo encontrado en su composición (El fosforo presente en la fundición forma fosfuro de hierro, dando lugar a un eutéctico ternario con la cementita y la Austenita conocido como Esteadita).

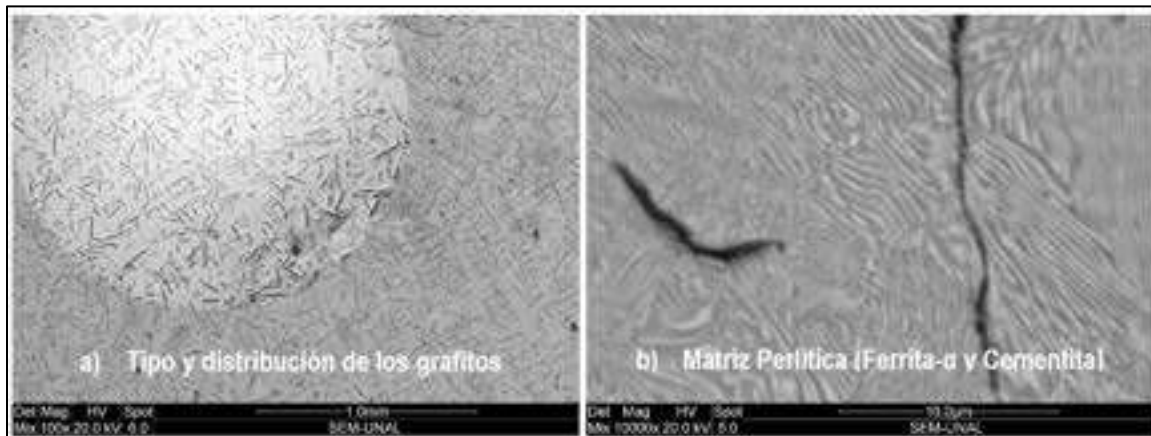


Ilustración 35. Caracterización por microscopia SEM de grafitos a 100X y Microestructura perlítica de la fundición de hierro gris 10000X.

Los difractogramas obtenidos de la superficie de la fundición de hierro gris fueron analizados con el software X'Pert HighScore Plus de la casa PANalytical, con el cual se identificaron las interferencias constructivas presentes (Picos) y se determinaron las cartas patrón que mejor se ajustaron a los resultados experimentales obtenidos. El espectro de la fundición se construyó en función del ángulo 2θ en el eje horizontal y la intensidad en cuentas por segundo en el eje vertical, lo que permitió identificar los ángulos 2θ que cumplieron con la ley de Bragg para la longitud de onda dada, considerando para el análisis que entre mayor sea la intensidad del pico en un plano cristalino, mayor será la orientación de la fase en dicho plano. El análisis de los difractogramas obtenidos permitió determinar 2 fases cristalinas presentes en la fundición de hierro gris. La primera fue la fase Ferrita- α la cual concordó con la carta patrón JCPDS 00-006-0696, de donde se verificó que es una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo, con parámetro de red de $2,8664\text{\AA}$ y grupo espacial $Im-3m$. Se observó adicionalmente, orientación mixta en los planos (110), (220), (211) y (220). La segunda fase correspondió a la Cementita (Fe_3C), la cual concordó con la carta patrón JCPDS 00-035-0772 con estructura cristalina ortorrómbica (grupo espacial $Pnma$) y parámetros de red $a=5,09\text{\AA}$, $b=6,74\text{\AA}$ y $c=4,52\text{\AA}$. Se observó una interferencia constructiva para esta fase en el ángulo $2\theta=43,75$, que concordó con el plano (121) como se presenta en la Ilustración 36. El carbón

presente en forma de grafito en la fundición no pudo ser identificado por esta técnica, debido a que su crecimiento fue principalmente amorfo y no produce interferencias constructivas.

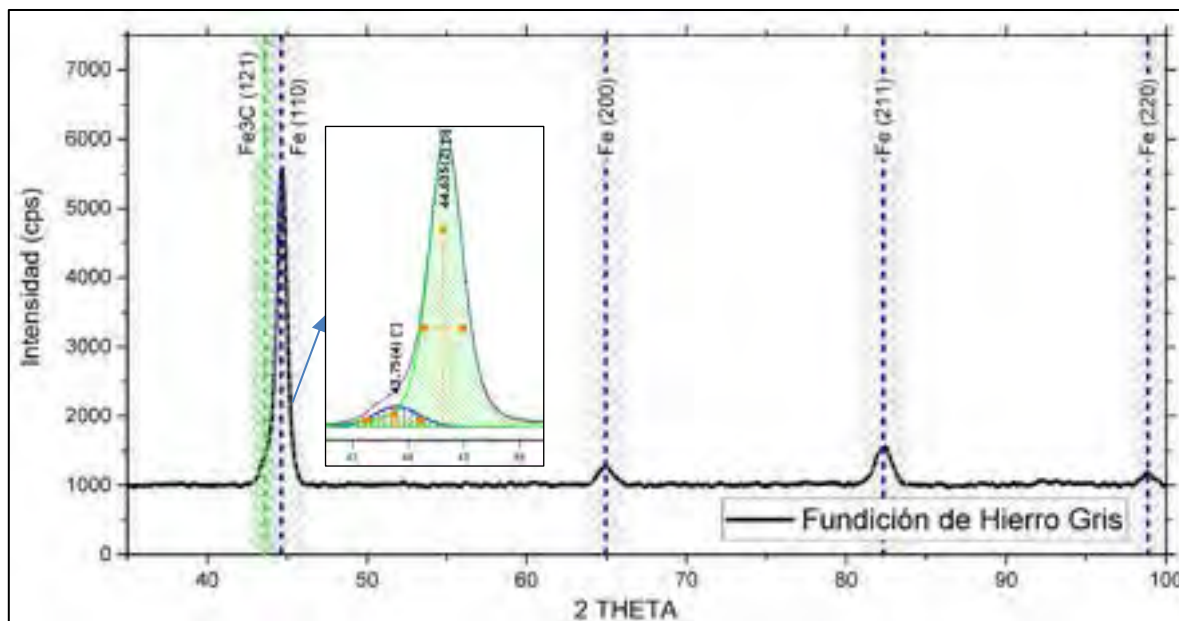


Ilustración 36. Difractograma de rayos X obtenido en la caracterización inicial de la fundición de hierro gris.

La dureza se determinó a partir de un microdurómetro de escala Vickers (HV) con un indentador de punta de diamante con ángulo de base de 136°. Se realizaron 5 medidas superficiales sobre 3 diferentes muestras. Los resultados obtenidos de microdureza son presentados en la Tabla 12, donde se determinó una dureza media para la fundición de hierro gris de 264,8 HV (2,6 GPa), y una desviación estándar 3,5%, acorde con los valores teóricos presentados en la Tabla 8, para una fundición de hierro Gris de grado G3500 (HB 207-268 equivalente a HV 207-282).

Tabla 12. Resultados del ensayo de Dureza Vickers realizado a la Fundición de hierro Gris.

Dureza	Fundición		
	HV	Desv. estándar HV	GPa
Muestra 1	273,1	9,43	2,68
Muestra 2	259,5	12,81	2,55
Muestra 3	261,7	5,19	2,57
Promedio	264,8	9,14	2,60

El ensayo de desgaste fue realizado con una esfera de alúmina (Al_2O_3), de diámetro nominal de 6 mm, y un radio de huella constante de 4,18mm.

La fundición presentó indicios de una combinación desgaste abrasivo y adhesivo, con regiones donde se observó deformación plástica superficial. El ancho de huella asociado a una dureza media de 2,6 GPa fue de 677,3 μm y el volumen desgastado de 4,08 mm^3 (determinado de acuerdo a la norma ASTM G99-95a). La fundición presentó un coeficiente de fricción promedio de 0,2818 en la región estable, debido principalmente a la gran disponibilidad de grafito libre, sin embargo, presentó valores de desviación estándar de 0,0551, asociados a la predominancia del desgaste adhesivo presente en el par tribológico. El tiempo de ajuste inicial se dio aproximadamente a los 20 s de ensayo y posteriormente se alcanzó la estabilización (Ilustración 37).

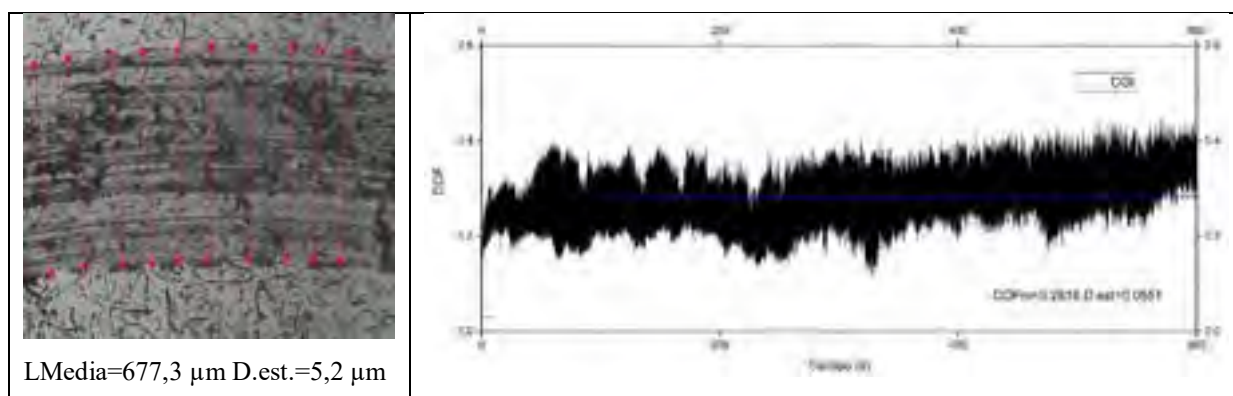


Ilustración 37. Resultados de ensayo de desgaste realizado a la fundición de hierro Gris (Huella de desgaste y coef. de fricción)

3.1.2 Resultados de la caracterización del recubrimiento de carburo de niobio depositado sobre fundición de hierro gris por la técnica de TRD

Inicialmente se determinó la composición química elemental del recubrimiento por AES. Para determinar el porcentaje en masa de cada elemento se presenta a continuación los espectros obtenidos del Ensayo experimental de Espectrometría de electrones Auger (AES) para la muestra de carburo de niobio producidos por la técnica de TRD (Ilustración 38), donde en el eje horizontal se ubicó la energía de enlace en eV y en el eje vertical el espectro en su forma derivada respecto de la energía $dN(E)/dE$. Se observó la presencia de niobio entre 60 a 230 eV y de carbón entre 240 a 310 eV.

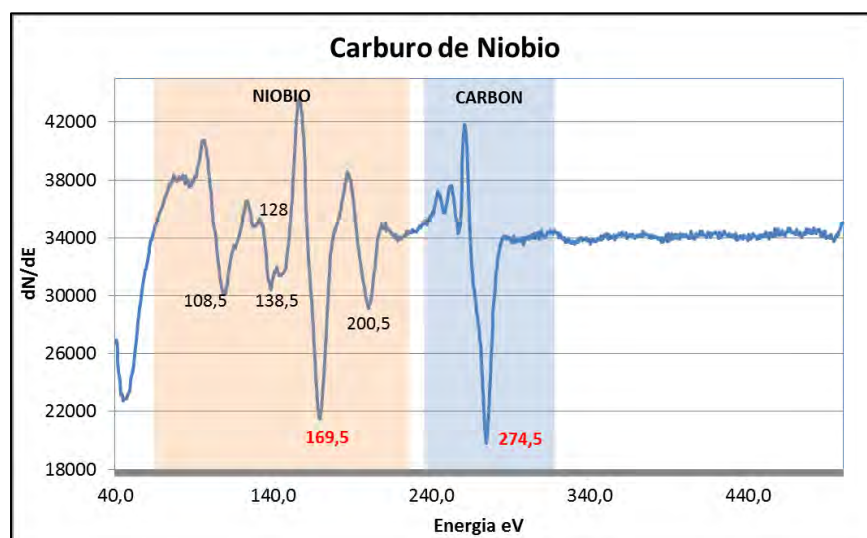


Ilustración 38. Espectro de AES, obtenido para el recubrimiento de carburo de niobio depositado por TRD a temperatura de 1223 K y tiempo de depósito de 4h.

Para el análisis fueron determinados los puntos mínimos de cada pico y se procedió a identificar la transición para cada uno de los elementos encontrados (Ilustración 38). Para conocer el tipo de transición Auger al cual hace referencia a cada pico se utilizaron los valores tabulados para las energías de enlace (Tabla 13) [115]. Se encontró que las transiciones Auger se dan en el niobio para los niveles de energía MNN y para el carbón entre los niveles KLL.

Tabla 13. Energía de transición Auger experimental para carburo de niobio depositado por TRD a temperatura de 1223 K y tiempo de depósito de 4h.

Datos Experimentales		
Elemento	Transición	Posición del pico (eV)
Espectro carburo de niobio		
Niobio	MNN	108,5
Niobio	MNN	127,0
Niobio	MNN	138,0
Niobio	MNN	169,5
Niobio	MNN	200,0
Carbono	KLL	274,5

Se continuó el análisis usando los valores tabulados para los orbitales de transición Auger e identificando que combinación se produce, a partir de la energía más cercana al valor experimental de energía obtenido para la posición del pico y las transiciones [116]. Así, en el caso del primer pico del niobio, que se encontró en una posición de 108,5 eV, se tuvo que el electrón Auger proviene de un hueco en un orbital M, que se llena con un electrón de un orbital N1 y produce la emisión de un electrón Auger desde el orbital N2,3. Según los valores de referencia tabulados para el niobio hubo 5 posibles valores de energía para el orbital M y 3 posibles valores de energía para el orbital N, ya que en este orbital existe varios niveles con valores de energía muy cercanos como fue el caso del N2,3, A continuación se muestran las energías correspondientes a estos niveles en eV (Tabla 14) [115] [116]:

Tabla 14. Valores teóricos de referencia de Energía para los orbitales MNN del elemento niobio.

Valores de Referencia de Energía de enlace niobio MNN										
Orbital	M1	M2	M3	M4	M5	N1	N2	N3	N4	N5
Energía (eV)	469	379	363	208	205	58	34	34	4	4

Por lo tanto, se hicieron las diferentes permutaciones del tipo MNN (por ejemplo: M1N1N1, M1N2N2,...M5N5N5..), Se obtuvo que para el pico experimental de energía 108,5 eV de niobio la transición se dio por los orbitales M₅N₁N_{2,3} dando como resultado la Ecuación 24:

Ecuación 24. Ejemplo de calculo de trancisiones de energia auger para Niobio $M_5N_1N_{2,3}$.

$$E(M_5N_1N_{2,3}) = 205 - 58 - 34 = 113 \text{ eV}$$

Se hizo el mismo procedimiento para cada uno de los picos presentes en el espectro, se obtuvo que las transiciones que mejor se ajustan a los datos experimentales presentados en la Tabla 14 son las mostradas a continuación en la Tabla 15:

Tabla 15. Determinación de las transiciones Auger y de la energía de enlace teórica para los elementos niobio y carbón.

Datos Experimentales				Datos Teóricos				
Elemento	Transición	posición	Intens.	Transición	Energía	Energía	Energía	Energía
Niobio	MNN	108,5	10615	M5N1N2,3	205	58	34	113
Niobio	MNN	128,0	1777	M4N1N2,3	208	58	34	116
Niobio	MNN	138,5	4901	M5N2,3N2,3	205	34	34	137
Niobio	MNN	169,5	21172	M4N2,3N4,5	208	34	4	170
Niobio	MNN	200,5	8781	M4N4,5N4,5	208	4	4	200
Carbón	KLL	274,5	22015	K1L2,3L2,3	284	7	7	270

Para realizar el análisis cuantitativo de la concentración atómica relativa de un elemento dado, se relacionó este, a la corriente de electrones Auger del elemento (I_x) para la región analizada a partir de los factores de sensibilidad atómica específicos (S_x) normalizados a la línea de referencia MNN de la plata. Para el caso del niobio el factor de sensibilidad atómica fue de 2,3 y para el carbón de 1,04. En este método la corriente de electrones fue reducida a una medida relativa, y los factores de sensibilidad significativa para cada elemento son obtenidos de la literatura [116], permitiendo calcular la concentración atómica relativa de cada elemento presente a partir de la Ecuación 25:

Ecuación 25. Determinación de la concentración elemental por AES en función de la intensidad relativa y el factor de sensibilidad.

$$Concentración_x = \frac{(I_x/S_x)}{\sum_1^n (I_i/S_i)}$$

Finalmente, se realizó el cálculo de las concentraciones de los elementos que componen la muestra según el espectro AES (Tabla 16). Como resultado se obtuvo una concentración atómica de 49,25% de niobio y de 50,75% de carbón con una relación aproximada de 1 a 1 para el sistema Nb-C.

Tabla 16. Determinación de la composición química elemental del carburo de niobio depositado a 1223K por 4h depositado por TRD a partir del ensayo AES.

Elemento	Transición	Posición del pico (eV)	Intensidad del pico	Sensibilidad	(I_x/S_x)	$\frac{(I_x/S_x)}{\sum_1^n (I_i/S_i)}$
Niobio	MNN	108,5	10615	2,3	4615,22	11,07%
Niobio	MNN	127	1777	2,3	772,61	1,85%
Niobio	MNN	138	4901	2,3	2130,87	5,11%
Niobio	MNN	169,5	21172	2,3	9205,22	22,07%
Niobio	MNN	200	8781	2,3	3817,83	9,15%
Niobio	Concentración niobio				20541,74	49,25%
Carbón	KLL	274,5	22015	1,04	21168,27	50,75%
Sumatoria total $\sum_1^n (I_i/S_i)$					41710,01	100%

Los análisis de difracción de rayos X fueron realizados sobre las capas de carburo de niobio obtenidas por la técnica de TRD a 1223K durante 4h (Ilustración 39). El análisis permitió determinar un único compuesto cristalino de estructura cubica centrada en las caras con composición química NbC que concordó con la carta JCPDS 00-038-1364, mostrando picos de alta intensidad con una orientación mixta para los planos (111), (200), (220) y (311) principalmente. Adicionalmente de la carta se pudo constatar que el NbC contó con un sistema cristalino cubico tipo NaCl (Grupo espacial Fm3m). No se observó un efecto significativo de la composición del baño de sales o del sustrato en las interferencias constructivas presentes. La fase cristalina identificada concuerda con la estequiometría determinada a partir del ensayo AES.

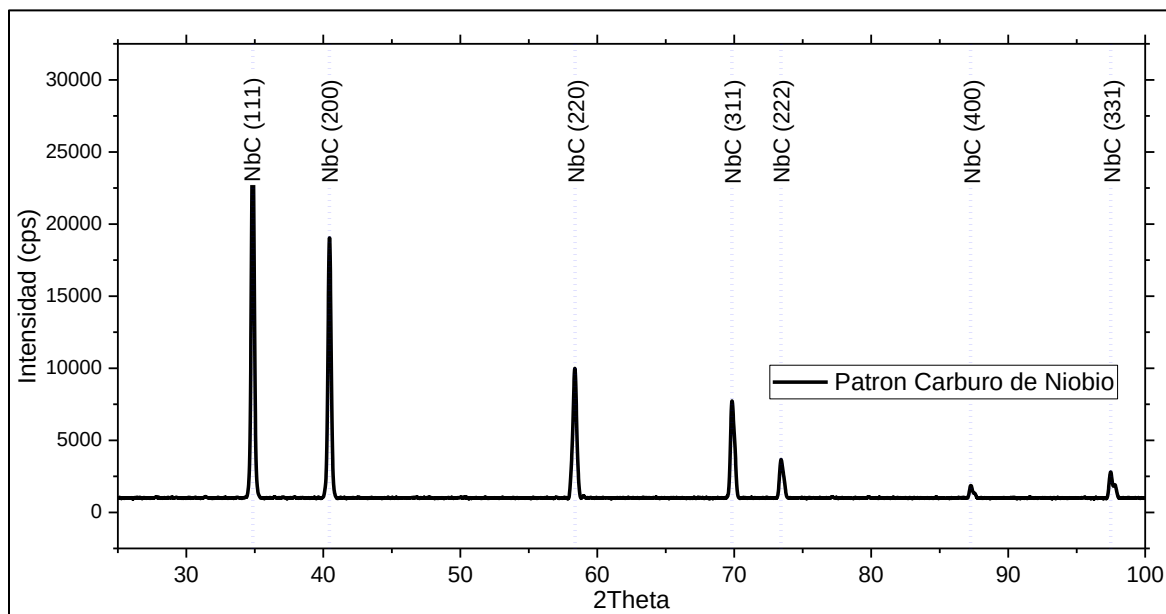


Ilustración 39. Difractograma de rayos X de la caracterización inicial del Recubrimiento de carburo de niobio a 1223K por 4h depositado por TRD.

A partir de la morfología del pico fue posible estimar el tamaño promedio del cristalito y las microdeformaciones por el método de Williamson and Hall con la ecuación de Debye-Scherrer, como se indicó en el numeral 1.4.3 (Ecuación 11), para esto se graficó el cuadrado del Ancho medio del pico en radianes para cada interferencia constructiva ($FWHM^2$) contra el ángulo θ en radianes. Para determinar las constantes A y B de la ecuación de Debye-Scherrer, se realizó una regresión polinómica para los puntos obtenidos (Ilustración 40) y se procedió a calcular los valores de tamaño de cristalito y de la microdeformación como se estableció en la Ecuación 10, a partir de la relación $A=k\lambda/D$ donde D corresponde al tamaño del cristalito y de la relación $B=4\varepsilon$ donde ε corresponde a la microdeformación (Tabla 17).

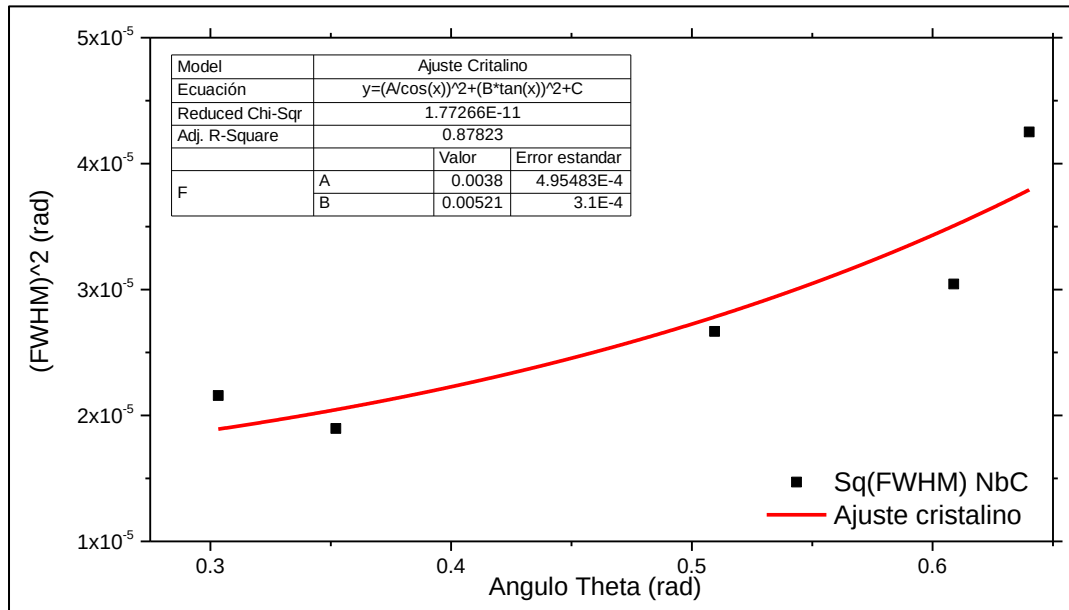


Ilustración 40. Determinación de tamaño de cristalito y microdeformación carburo de niobio (TRD 1223K y 4h) por el método de Williamson and Hall con la ecuación de Debye-Scherrer.

Tabla 17. Tamaño de cristalito y microdeformaciones experimental obtenidas para el recubrimiento de carburo de niobio depositado por TRD.

Sistema	A	D (nm)	B	ϵ
NbC	0,0038	38,11	0,00521	0,0013

Como resultado se pudo observar que el tamaño para el sistema binario NbC fue de 38,11 nm y las microdeformaciones corresponde a 0,0013. Esta microdeformación indicó que el parámetro de red tenía una deformación pequeña del 0,13% a compresión, indicando una estructura de red estable. La microdeformación reportada por Castro S., (2014), para acero D2 fue de 0,00054 a compresión para el carburo de niobio y tamaño de cristalito de 42.2 nm, valores similares a los determinados en esta investigación [129].

Para la determinación del parámetro de red medio experimental se usó la ley de Bragg en función de la distancia interplanar para los índices de Miller de cada pico obtenido (Ecuación 26). A partir de esta ecuación se despejó el parámetro de red como una función del ángulo

de Bragg θ y de los índices de Miller del plano cristalino para cada uno de los picos obtenidos del difractograma (Ecuación 27).

Ecuación 26. Ley de Bragg en función del parametro de red y los indices de Miller.

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta = 2\left(\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}\right)\text{sen}\theta$$

Ecuación 27. Determinación del parametro de red apartir de la ley de Bragg.

$$a = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\text{sen}\theta}$$

Adicionalmente, se usó la Ecuación 28 para calcular la función de Nelson and Riley, para determinar los NRF (Nelson and Riley Funtion) para las posiciones 2θ de los picos evaluados y se procedió a graficar el parámetro de red experimental para cada pico contra el valor de NRF (Ilustración 41).

Ecuación 28. Funcion de Nelson and Riley para la determinacion del parametro de red experimental.

$$NRF = \left(\left(\frac{(\cos \theta)^2}{\sin \theta} \right) + \left(\frac{(\cos \theta)^2}{\theta} \right) \right)$$

Finalmente, a las gráficas obtenidas se les realizó una regresión lineal donde el intercepto con el eje vertical correspondió al parámetro de red medio experimental, que para el caso del carburo de niobio fue de 4,4671nm, siendo levemente menor al reportado en la carta 00 0038 1364 de 4,4698nm, indicando que las micro-deformaciones obtenidas estaban a compresión, como ya se indicó en las deformaciones calculadas (Ilustración 41).

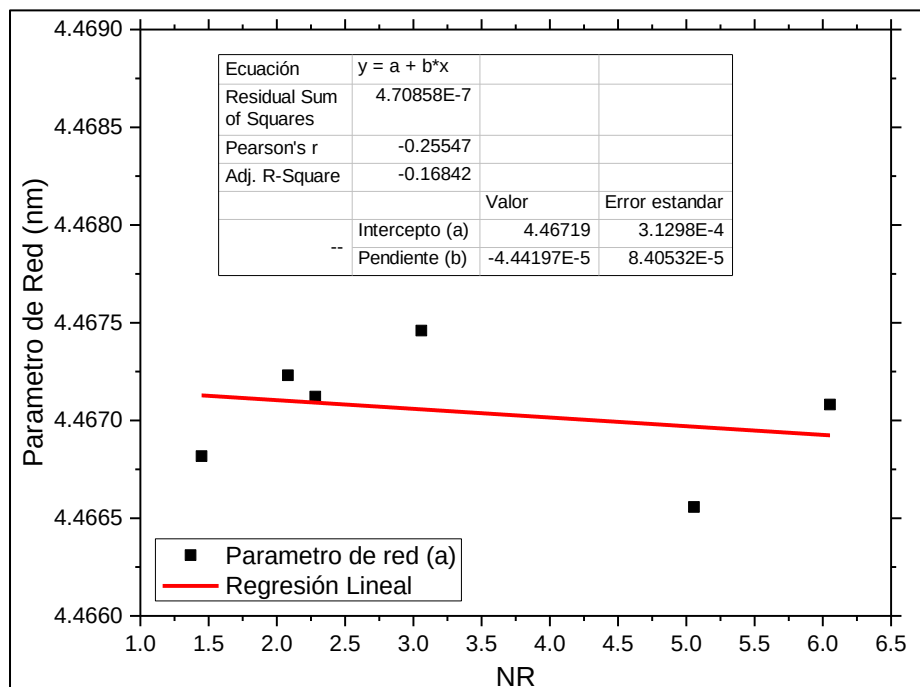


Ilustración 41. Determinación grafica del parámetro de red experimental para el recubrimiento de carburo de niobio a partir de la función de Nelson and Riley.

El parámetro de red experimental concordó con el sistema cristalino propuesto en las cartas patrón JCPDS 00-038-1364.

La cinética de crecimiento del tratamiento TRD se determinó bajo la consideración que el proceso fue una función del tiempo y temperatura de tratamiento. Como resultado se obtuvieron espesores de capa para los recubrimientos de carburo de niobio que variaron de 3,47 a 13,81 micras, para 1173 K a 2 h a 1273 K a 6 h, respectivamente. En la Ilustración 42, se presentaron ejemplos del método de medición de los espesores de capa con un microscopio óptico a 2000 aumentos, para los recubrimientos de carburo de niobio a tiempos de tratamiento de 2 h a 1173 K y 6 h a 1273 K. Los recubrimientos con tiempos 2 h presentaron mayores desviaciones estándar debido a la inferencia de los procesos de nucleación que hicieron que determinadas regiones presentaran formación de capa temprana derivando en un espesor alternado y no uniforme. Cuando la nucleación terminó y la formación de capa cubrió la superficie del sustrato el espesor del recubrimiento tendió a homogenizarse y creció

perpendicular a la superficie formando capas compactas y regúlales. Un indicio de este comportamiento se observó en la disminución de la desviación estándar del espesor, a medida que aumentó el tiempo de tratamiento (Tabla 18). Este comportamiento fue corroborado por investigaciones previas realizadas [30, 32, 31].



Ilustración 42. Ejemplo de medición de espesores de la capa de recubrimiento de carburo de niobio usando Microscopio óptico Leco IA32 a 2000X.

Tabla 18. Espesores medios obtenidos para el recubrimiento de carburo de niobio depositado por TRD.

CARBURO DE NIOBIO						
Temp. (K)	1173 K		1223 K		1273 K	
Tiempo (h)	Espesor (μm)	Des. Est	Espesor (μm)	Des. Est	Espesor (μm)	Des. Est
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	3,47	0,37	5,91	0,29	6,23	0,38
4	7,76	0,30	9,98	0,19	11,02	0,22
6	8,89	0,21	12,77	0,18	13,81	0,20

A partir de la información de la Tabla 18 y a fin de satisfacer la Ecuación 18, los valores de espesor fueron convertidos a cm^2 , y el tiempo de tratamiento a segundos. Los datos obtenidos fueron graficados y se aplicó una regresión lineal para cada una de las temperaturas evaluadas (Ilustración 43). A partir de la regresión lineal se estableció que el coeficiente de difusión a 1173 k fue $3,373\text{E-}11 \text{ cm}^2/\text{s}$, a 1223K de $7,176\text{E-}11 \text{ cm}^2/\text{s}$ y a 1273K de $8,471\text{-}11 \text{ cm}^2/\text{s}$.

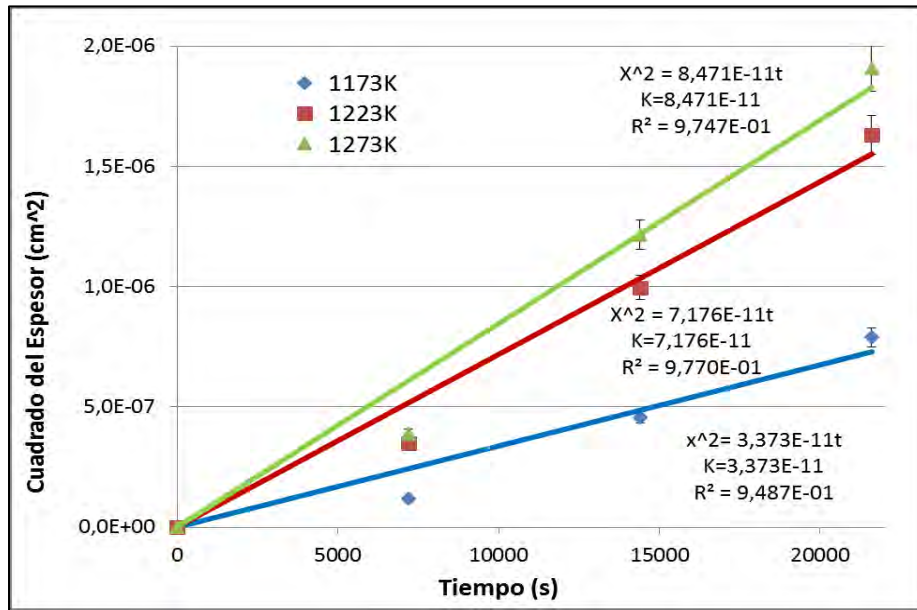


Ilustración 43. Determinación grafica del coeficiente de difusión del carbón en carburo de niobio (cm^2/s) para recubrimientos de NbC a 3 temperaturas y tiempo de depósito de 2h, 4h y 6h.

Habiendo determinado los coeficientes de difusión para cada temperatura y tomando la Ecuación 16, se calcularon los valores de $\ln K$ y el inverso de la temperatura en Kelvin. Estos valores se grafican en la Ilustración 44 y se obtuvo una regresión lineal satisfaciendo la Ecuación 21, permitiendo determinar la energía de activación a partir de la pendiente y la constante K_0 a partir del intercepto con el eje vertical.

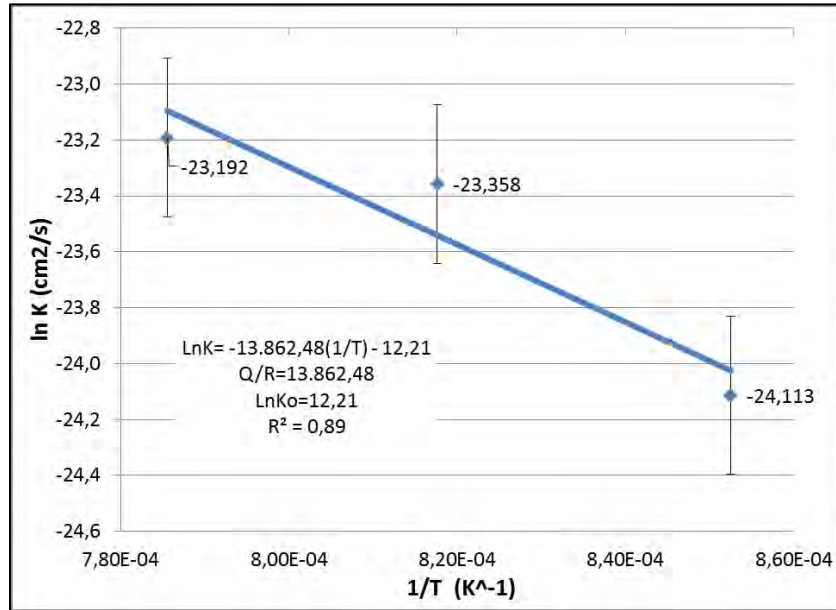


Ilustración 44. Determinación gráfica de la energía de activación Q y factor de frecuencia K₀ para recubrimiento de carburo de niobio depositado por TRD a temperatura de 1223 K y tiempo de 4h.

La ecuación obtenida a partir de la regresión lineal permitió despejar la energía de activación $Q=115,25$ KJ y el factor de frecuencia $K_0=4,98E-06$ cm²/s para el carburo de niobio. Remplazando estos resultados en la Ecuación 22, se estableció la Ecuación 29 que describió la cinética de crecimiento del recubrimiento, a partir de la cual se calculó el espesor de capa en μm para un determinado tiempo en horas y temperatura de tratamiento en Kelvin. En la ecuación se usó el factor de conversión de área de cm² a μm^2 y de tiempo en horas a segundos.

Ecuación 29. Determinación del espesor de capa para el recubrimiento de carburo de niobio.

$$x[\mu\text{m}] = \sqrt{4,98E-06 \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] * 1E8 \left[\frac{\mu\text{m}^2}{\text{cm}^2} \right] * e^{\left(\frac{-115252 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right]}{8,314 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] T[\text{K}]} \right) * \left(t[\text{h}] * 3600 \left[\frac{\text{s}}{\text{h}} \right] \right)} = 1338,95 \sqrt{t * e^{\frac{-13862,48}{T}}}$$

Los resultados obtenidos para la temperatura de 1223 K, presentaron una mayor eficiencia de crecimiento respecto a las otras temperaturas evaluadas. Así mismo, las características de crecimiento como homogeneidad y regularidad de capa fueron estables para tiempos de

tratamiento superiores a 4 h. Algunos parámetros de la cinética de crecimiento reportados en la literatura para el carburo de niobio son presentados en la

Tabla 19. Se pudo observar que en el caso de la fundición de hierro gris usada como sustrato para los recubrimientos se tiene una menor energía de activación (Q) y un similar factor de frecuencia a pesar de tener un mayor porcentaje de carbono (3,5%C) respecto al D2 (1,55%C), al H13 (0,39%C) y al 1040 (0,41%C), a partir de lo cual fue posible establecer que el porcentaje de carbono no fue un factor fundamental en el proceso de formación de capa y que el espesor final fue atribuido a la energía de enlace presente en la matriz del sustrato [32].

Tabla 19. Valores de parámetros de crecimiento experimentales para sistemas NbC depositados por TRD sobre diferentes sustratos.

Sustrato	Sistema	Q (kJ/mol)	K ₀ (cm ² /s)	Ref.
GCI	NbC	115,25	4,98E-06	
AISI D2	NbC	113,24	4,75E-06	[30]
AISI H13	NbC	134,00	1,03E-05	[30]
AISI H13	NbC	134,32	1,84E-05	[125]
AISI 1040	NbC	91,26	6,84E-07	[130]

Adicionalmente, se realizó la observación superficial de los recubrimientos (Ilustración 45), así como de perfil (Ilustración 46), a partir de micrografías SEM, a fin de verificar el crecimiento y la formación de la capa del carburo NbC, sobre el sustrato de fundición, observando similitudes con los resultados obtenidos en estudios previos donde se depositó NbC por TRD sobre aleaciones ferrosas [106, 32].

Se pudo establecer que el proceso de crecimiento se dio a partir de la influencia de la Actividad del carbono y en la región próxima al sustrato estuvo dada por fenómeno de nucleación plana inicialmente, seguida por el crecimiento horizontal hasta cubrir la superficie del sustrato y finalmente se dio crecimiento vertical de la capa de carburo [96]. En la Ilustración 45a una cantidad de núcleos se formó sobre el sustrato en el estado inicial del proceso TRD, a partir de estos crecieron granos relativamente gruesos incrementando su número y tamaño conforme aumentó el tiempo de depósito hasta constituir una capa fina y

regular sobre la superficie del sustrato. En esta etapa inicial la actividad del carbono fue relativamente baja, esto implica una baja densidad de nucleación debido a que la fuerza que impulsa la difusión de átomos de carbono fue baja. Por lo tanto, en el estado inicial del crecimiento de la capa, predominó el crecimiento en la dirección paralela al sustrato (crecimiento horizontal) y el crecimiento perpendicular al sustrato se inhibió (crecimiento vertical), formando granos alargados paralelos a la superficie (Ilustración 45b). En el deposito realizado sobre fundición de hierro gris, se observó que los grafitos laminares fueron removidos parcialmente y difundidos en el baño en forma de carbón libre, dando una superficie de anclaje al recubrimiento y finalmente se dio el crecimiento de la capa desde los límites de la cavidad donde se encontraba alojado el grafito hasta cubrir completamente el espacio dejado por el grafito removido (Ilustración 45c). Con el aumento de la actividad del carbono se incrementó la difusión, por lo tanto, más átomos de carbono fueron movilizados a la superficie induciendo el aumento del crecimiento perpendicular del grano [97]. Posteriormente, aumentó la densidad de nucleación y la tasa de crecimiento horizontal de los granos disminuyó debido a la competencia del crecimiento vertical de grano [13]. Finalmente, al ser establecida la capa superficial del recubrimiento la tasa de crecimiento en ambas direcciones paso a ser casi uniforme formando granos equiaxiales que cubrieron la totalidad de la superficie (Ilustración 45d).

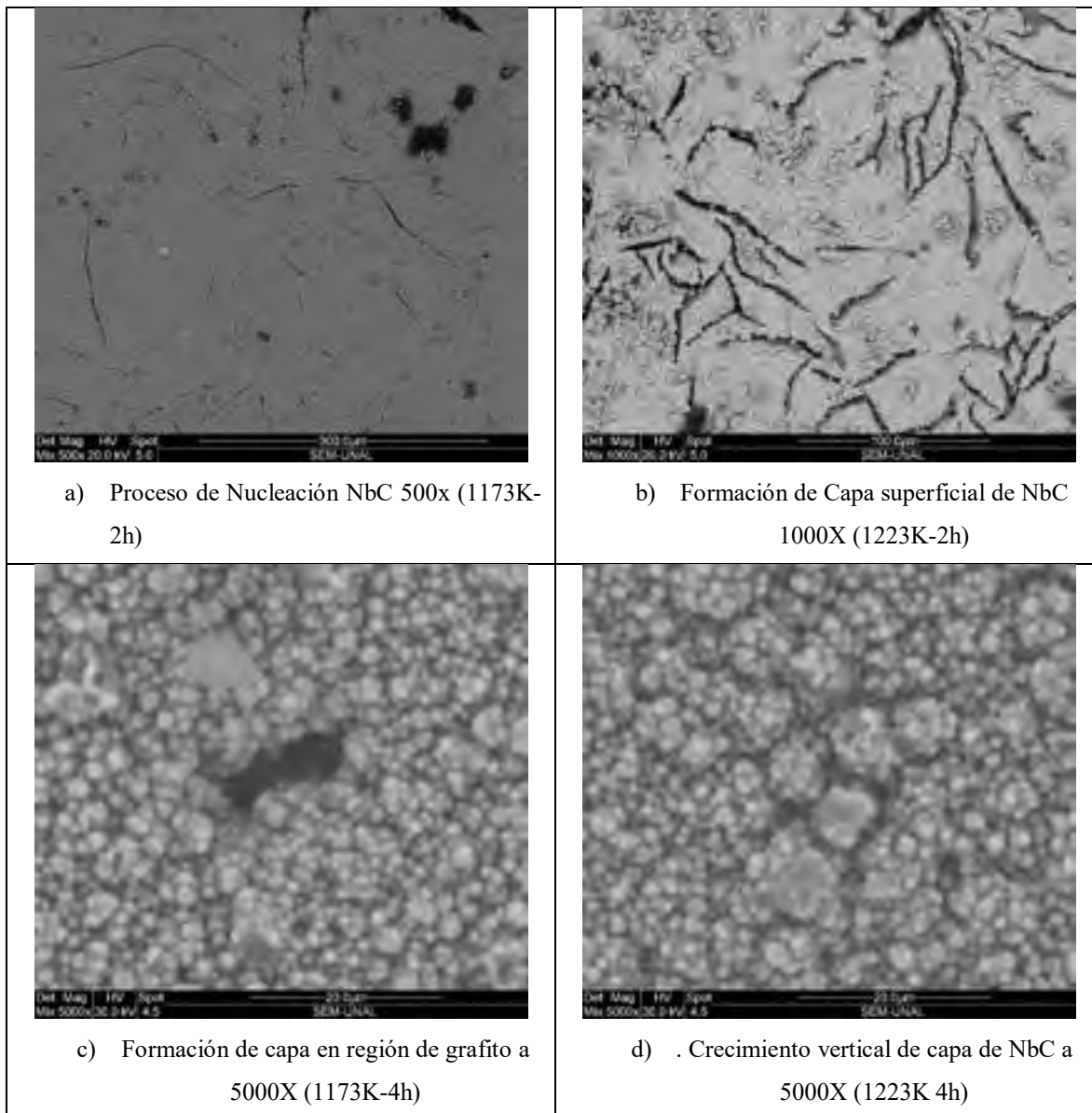


Ilustración 45. Micrografías SEM superficial del proceso de formación de capa de carburo de niobio depositado por TRD.

En las micrografías de la Ilustración 46, se evidenció la presencia de granos equiaxiales de tamaño homogéneo uniformemente distribuidos sobre la superficie del sustrato. La superficie homogénea indicó que se dio un cubrimiento total y que las regiones donde se encuentran los grafitos del sustrato fueron remplazadas en su totalidad por el recubrimiento sin dejar huellas o indicios de su presencia sobre la superficie del sustrato (a y b). Las micrografías de perfil

permitieron identificar una interfase claramente definida, y recubrimientos libres de inclusiones. Se observó un recubrimiento compacto con presencia de algunos poros verificando lo visto sobre la superficie del recubrimiento (Ilustración 46c).

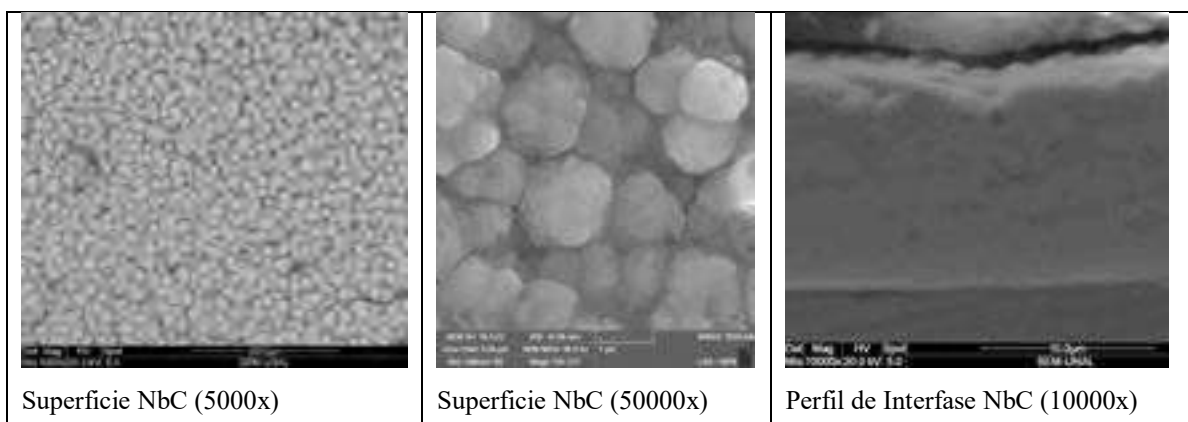


Ilustración 46. Micrografías SEM Superficial y del perfil de recubrimiento de NbC para 4 h de depósito por TRD a temperatura de 1223 K.

A fin de verificar los procesos de difusión de los elementos principales presentes al depositar carburos por la técnica de TRD, se realizaron pruebas mediante espectrometría de energía dispersiva (energy-dispersive spectrometers, EDS) a los recubrimientos con energía de 10KeV a fin de reducir el área de influencia del rayo incidente (aproximadamente 1 μm de diámetro) y obtener mayor resolución en los resultados. Se llevó a cabo el análisis químico a lo largo de la capa de carburo, la interfase y el sustrato usando la técnica de barrido de perfil (LineScan) y se verificó la distribución de los elementos en un área específica sobre el perfil usando la técnica de Mapeo. El perfil de composición permitió observar una zona de transición en la interfase aproximada al área de influencia del ensayo (1 μm), con una relación simétrica a partir del vértice en el cual se solapa el elemento hierro y el metal de transición del carburo (Ilustración 47). Adicionalmente se pudo observar una pequeña fracción de átomos de hierro a lo largo del recubrimiento, así como presencia del elemento formador de carburo al interior del sustrato, evidenciando procesos de difusión en los dos sentidos perpendiculares a la interfase. Finalmente, se observaron composiciones relativamente constantes a lo largo de los 2 recubrimientos evidenciando una difusión eficiente del carbono

aun con espesores superiores a 10 μm y distribuciones uniformes en dirección perpendicular a la interfase. Debido al número atómico del carbón no fue posible determinar su fracción porcentual a partir de la técnica EDS, sin embargo, se observó que se distribuye homogéneamente en el recubrimiento.

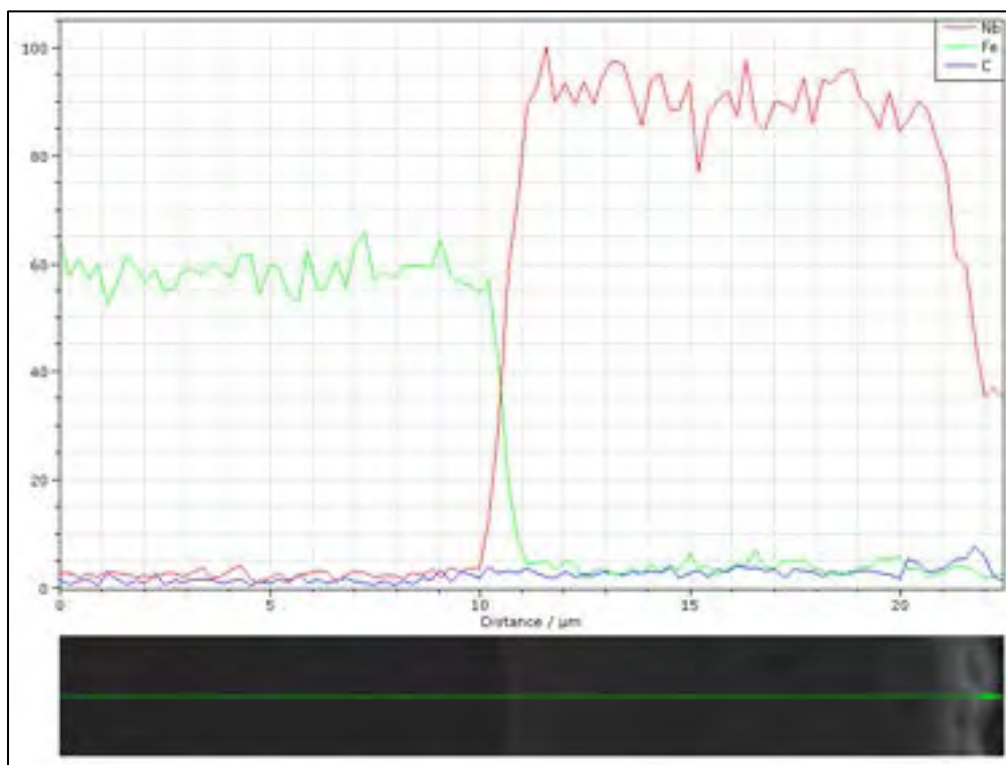


Ilustración 47. Perfil de composición elemental para recubrimiento de NbC depositado por TRD a 1223K y 4h por la técnica EDS a 10 KeV.

La Ilustración 48, permitió confirmar los resultados obtenidos por la técnica EDS LineScan, donde el elemento niobio presentó una distribución equiaxiales homogénea en el recubrimiento. No hubo evidencia de inclusiones en el área evaluada, ya que no existen regiones puntuales donde se observe diferencias de concentración significativas de los elementos químicos. Se observaron pequeños rastros de difusión de Hierro desde el sustrato hacia el recubrimiento, así como de niobio hacia el sustrato. Se confirma la hipótesis de una región difusa de aproximadamente 1 μm en la interfase sustrato recubrimiento que fue más

representativo para el elemento carbono. El comportamiento del elemento carbón fue acorde a la teoría de difusión, movilizándose desde el interior del sustrato hasta una zona próxima a la interfase donde se presentó un aumento de su concentración, para posteriormente movilizarse a través del recubrimiento y estar disponible en la superficie para continuar con el proceso de crecimiento de la capa de carburo.

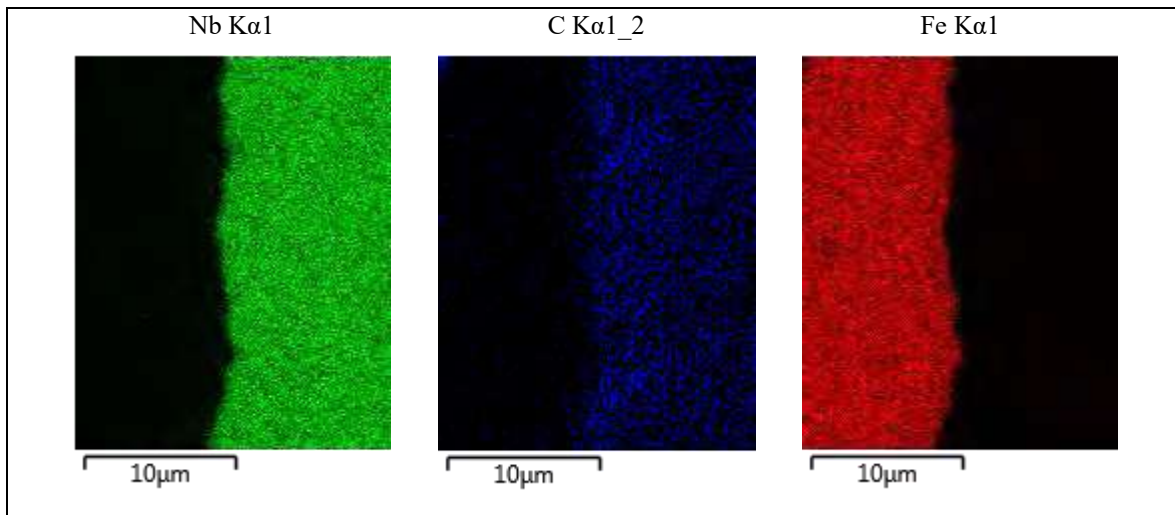


Ilustración 48. Mapa de composición elemental para el perfil del recubrimiento de NbC (1223k-4h) determinada por la técnica EDS a 10 KeV.

La dureza se determinó a partir de un microdurómetro de escala Vickers con un indentador de punta de diamante. Los resultados obtenidos de microdureza se presentan en la Tabla 20 donde se determinó una dureza media del recubrimiento con un valor medio de 2744,4 HV (26,9 MPa), similares a los reportados en la literatura de 28,02GPa y 23,90GPa [37, 31]. La dureza del recubrimiento fue 10,4 veces mayor al valor obtenido para la fundición de hierro gris, mejorando la resistencia de las partes recubiertas, haciéndolas una buena alternativa para aplicaciones mecánicas de contacto.

Tabla 20. Ensayo de Dureza Vickers realizados a recubrimientos de carburo de niobio depositados por la técnica de TRD a 1223K y 4h.

Dureza	NbC		
	HV	Desv. estándar HV	GPa
Muestra 1	2533,9	27,20	24,85
Muestra 2	2915,3	29,61	28,59
Muestra 3	2784,1	32,18	27,30
Promedio	2744,4	29,70	26,90

El ensayo de Ball on disk fue realizado con una esfera de alúmina (Al_2O_3), con diámetro nominal de 6 mm, y un radio de huella constante de 4,18mm. Las muestras presentaron indicios de una combinación desgaste abrasivo y adhesivo, con regiones donde se observó deformación plástica de las crestas presentes en la superficie de evaluación. El carburo de niobio mostró valores de coeficiente de fricción de 0,3411, levemente superiores a los obtenidos para el sustrato (0,2818) debido a las características lubricantes del grafito presente en la fundición principalmente, sin embargo, presentó valores de desviación estándar menores (0,0169). A pesar que el valor medio de coeficiente de fricción fue mayor para el NbC, se encontró dentro del rango de desviación estándar obtenida para la fundición (0,00551), lo cual permitió inferir que fueron estadísticamente similares. El ancho de huella medio fue de $596,3\mu\text{m}$ y el volumen desgastado calculado fue de $2,78\text{ mm}^3$. El recubrimiento presentó tiempos de ajuste inicial de 100 s aproximadamente, cabe notar que los valores de COF fueron mayores debido a mayor energía de enlace de los átomos de carbono y mayor dureza del recubrimiento, adicionalmente se observaron valores de desviación estándar menores a los obtenidos para la fundición de hierro gris, posiblemente a la predominancia de mecanismos de desgaste abrasivo (Ilustración 49).

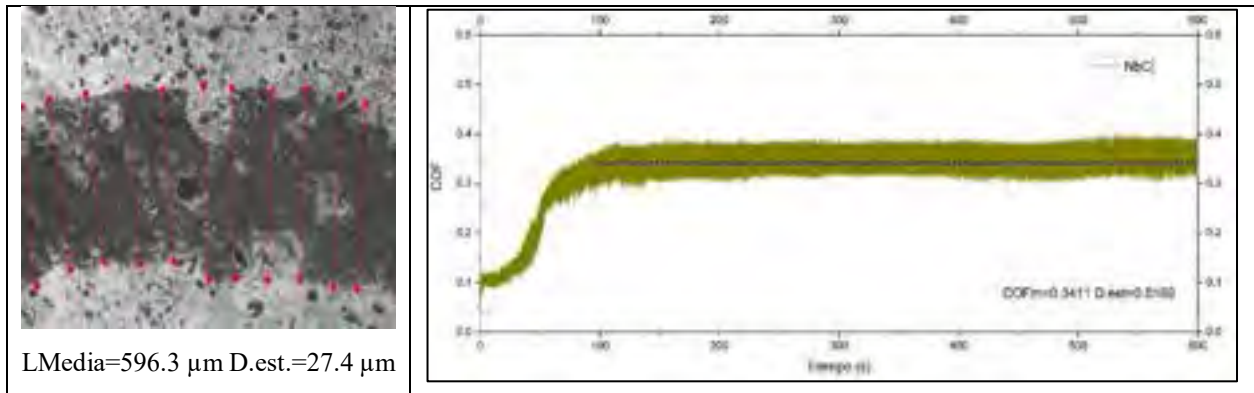


Ilustración 49. Ensayo de desgaste sobre carburo de niobio depositados por la técnica de TRD a 1223K y 4h (Huella de desgaste y coeficiente de fricción)

3.1.3 Resultados de la caracterización del recubrimiento de carburo de vanadio depositado sobre fundición de hierro gris por la técnica de TRD

La caracterización del recubrimiento binario de carburo de vanadio se realizó siguiendo el procedimiento planteado en el numeral anterior para carburo de niobio. Para determinar la composición química elemental de los carburos de vanadio producidos por la técnica de TRD se realizó el ensayo experimental AES. Los espectros obtenidos se presentan en la Ilustración 50, donde en el eje horizontal se presentó la energía de enlace en eV y en el eje vertical el espectro en su forma derivada respecto de la energía $dN(E)/dE$.

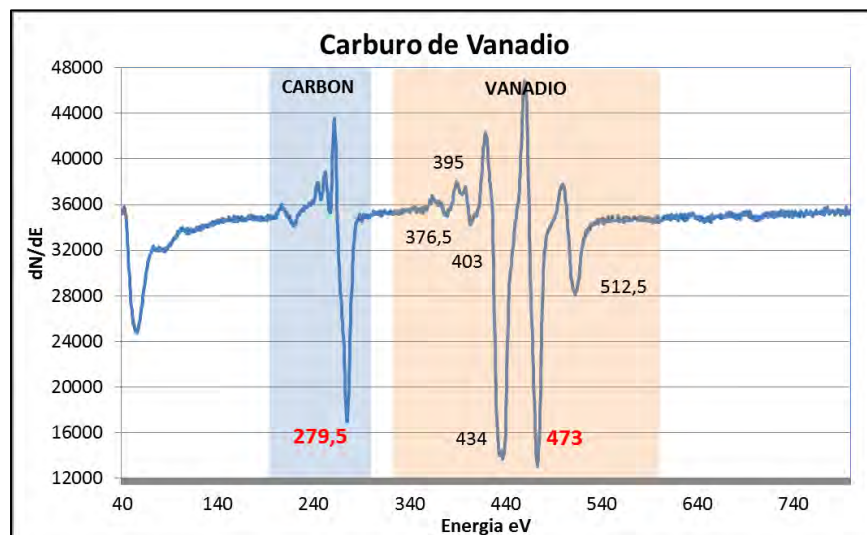


Ilustración 50. Espectro de AES, obtenido para el recubrimiento de carburo de vanadio depositado por TRD a temperatura de 1223 K y tiempo de depósito de 6h.

Se determinaron los puntos mínimos de cada pico para los elementos encontrados (Ilustración 50). En la Tabla 21, se presentan los valores obtenidos para cada pico de las energías de enlace. Las transiciones presentes estuvieron entre los niveles de energía LMM para el vanadio y KLL para el carbón [115].

Tabla 21. Energía de transición Auger experimental para carburo de vanadio depositado por TRD a temperatura de 1223 K y tiempo de depósito de 6h.

Datos Experimentales		
Elemento	Transición	Posición del pico (eV)
Espectro carburo de vanadio		
Carbono	KLL	279.5
Vanadio	LMM	376.5
Vanadio	LMM	395.0
Vanadio	LMM	403.0
Vanadio	LMM	434.0
Vanadio	LMM	473.0
Vanadio	LMM	512.5

Se continuó el análisis usando los valores teóricos para los orbitales de transición Auger e identificando que combinación se produce, a partir de la energía más cercana al valor experimental (Tabla 22). A continuación, se muestran las energías correspondientes a estos niveles en eV [115] [116]:

Tabla 22. Valores teóricos de referencia de Energía para los orbitales MNN del elemento vanadio.

Valores de Referencia de Energía de enlace vanadio MNN								
Orbital	L1	L2	L3	M1	M2	M3	M4	M5
Energía	628	520	513	66	38	38	2	2

A partir de los valores de referencia, se realizaron las permutaciones para los picos presentes en los espectros de carburo de vanadio, determinando que las transiciones que mejor se ajustan a los datos experimentales son las mostradas a continuación en la Tabla 23:

Tabla 23. Determinación de las transiciones Auger y de energía de enlace teórica para los elementos vanadio y carbón.

Datos Experimentales				Datos Teóricos				
Elemento	Transición	posición del pico (eV)	Intens. Relativa pico	Transición	Energía Primer Nivel (eV)	Energía segundo Nivel (eV)	Energía Tercer Nivel (eV)	Energía de Enlace (eV)
Vanadio	LMM	376,5	1719	L3M1M1	513	66	66	381
Vanadio	LMM	395,0	1178	L2M1M1	520	66	66	388
Vanadio	LMM	403,0	3345	L3M1M2,3	513	66	38	409
Vanadio	LMM	434,0	28360	L3M2,3M2,3	513	38	38	437
Vanadio	LMM	473,0	33768	L1M1M1	628	66	66	496
Vanadio	LMM	512,5	9678	L3M4,5M4,5	513	2	2	509
Carbón	KLL	279,5	26650	K1L2,3L2,3	284	7	7	270

El cálculo de las concentraciones de los elementos que componen la muestra según el espectro AES, es presentado en la Tabla 24:

Tabla 24. Determinación de la composición química elemental de carburo de vanadio depositado a 1223k por 6h depositado por TRD a partir del ensayo AES.

Elemento	Transición	Posición del pico (eV)	Intensidad del pico	Sensibilidad	(I_x/S_x)	$\frac{(I_x/S_x)}{\sum_1^n (I_i/S_i)}$
Vanadio	LMM	376,5	1719	2,47	695,95	1,22%
Vanadio	LMM	395,0	1178	2,47	476,92	0,83%
Vanadio	LMM	403,0	3345	2,47	1354,25	2,37%
Vanadio	LMM	434,0	28360	2,47	11481,78	20,06%
Vanadio	LMM	473,0	33768	2,47	13671,26	23,89%
Vanadio	LMM	512,5	9678	2,47	3918,22	6,85%
Vanadio	Concentración vanadio				31598,38	55,22%
Carbón	KLL	279,5	26650	1,04	25625,00	44,78%
Sumatoria total $\sum_1^n (I_i/S_i)$					57223,38	100%

Como resultado se determinó una concentración atómica para el carburo de vanadio de 55,22% de vanadio y 44,78 % de carbono con una relación aproximada de 1 a 0.8 respectivamente que corresponden a una estequiometría V_8C_7 para el sistema.

Los ensayos de difracción de rayos X fueron realizados sobre las capas carburo de vanadio obtenidas por TRD para el tratamiento a 1223 K durante 6 h. El patrón de difracción correspondiente a carburo de vanadio V_8C_7 , que se obtuvo del experimento se presenta en la Ilustración 51.

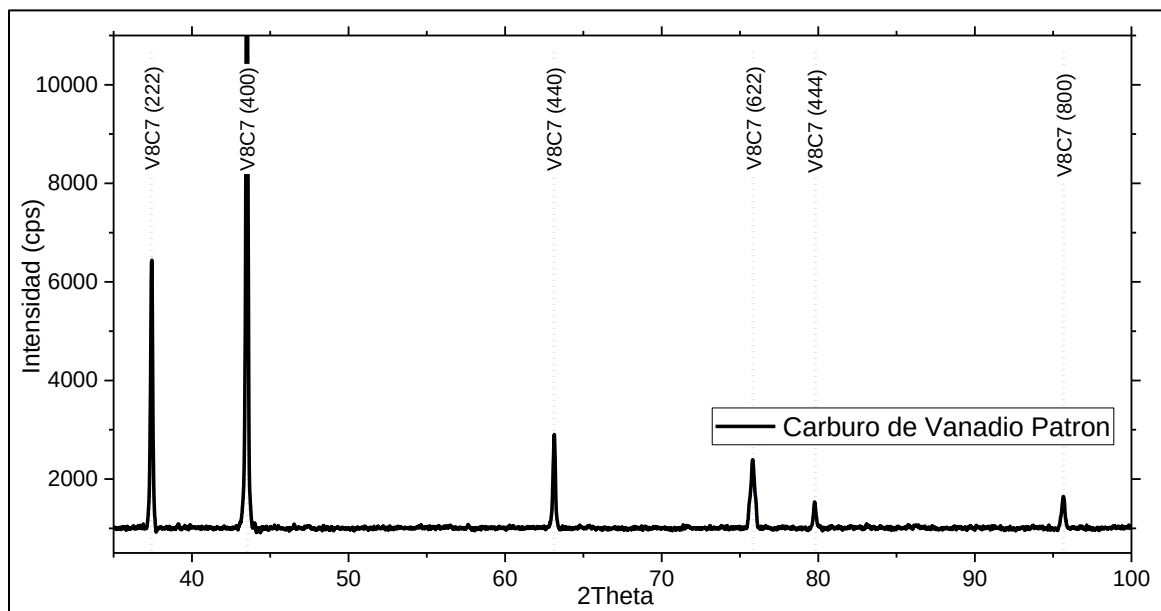


Ilustración 51 Difractograma de rayos X de la caracterización inicial del Recubrimiento de carburo de vanadio a 1223K por 6h depositado por TRD

Para el caso del sistema carburo de vanadio se observó una fase V_8C_7 , de estructura cristalina cubica confirmada de acuerdo a la carta patrón JCPDS 00 035 0786, mostrando picos de alta intensidad con una orientación mixta para los planos (222), (400), (440) y (622) principalmente. El carburo de vanadio contó con un sistema cristalino cubico ($P4_332$). No se observó un efecto significativo de la composición del baño de sales o del sustrato en las orientaciones presentes.

Se calculó del tamaño promedio del cristalito y las microdeformaciones se realizó a partir de la regresión presentada en la Ilustración 52.

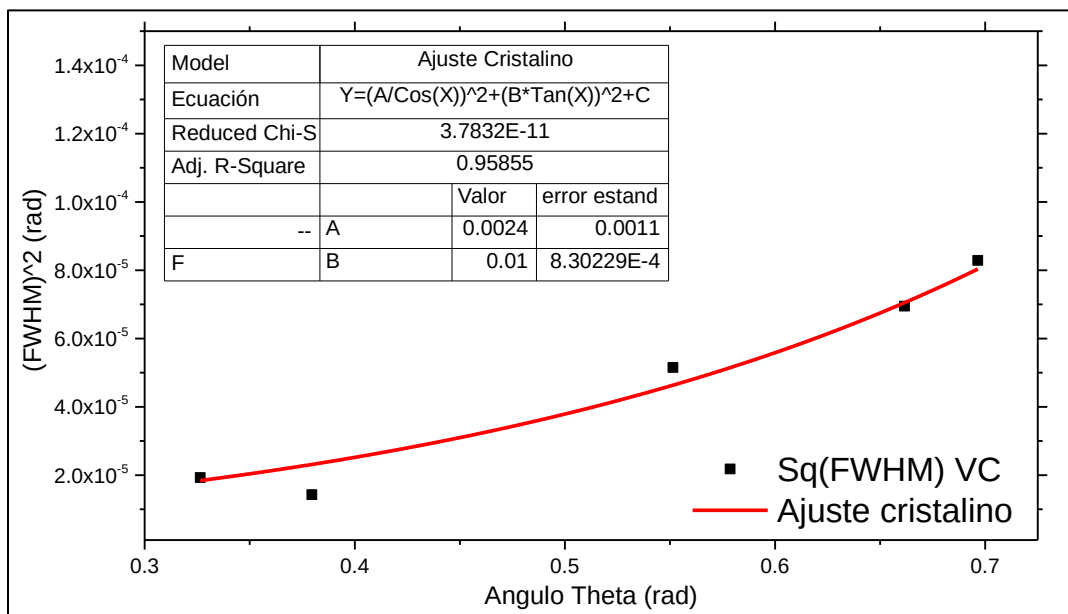


Ilustración 52. Determinación de tamaño de cristalito y microdeformación carburo de vanadio (TRD 1223K y 6h) por el método de Williamson and Hall con la ecuación de Debye-Scherrer.

Como resultado se observó que el tamaño de cristalito fue 60,34nm, así como las microdeformaciones 0,0025 para el recubrimiento de carburo de Vanadio (Tabla 25). Las microdeformación reportada por Castro, para acero D2 fue de 0,00204 a tensión para el carburo de vanadio y tamaño de cristalito de 47,3nm, valores levemente menores a los determinados en esta investigación [129].

Tabla 25. Tamaño de cristalito y microdeformación experimental obtenida para el recubrimiento de carburo de vanadio depositado por TRD.

Sistema	A	D (nm)	B	ε
VC	0,0024	60,34	0,0100	0,0025

El parámetro de red medio experimental del carburo de vanadio se determinó a partir de la regresión lineal calculada en la Ilustración 53, donde el intercepto con el eje vertical corresponde al parámetro de red medio experimental teniendo un valor de 8,3280nm,

levemente mayor al reportado en la carta patrón JCPDS 00 035 0786 con valor de 8,3241nm, indicando que las micro-deformaciones obtenidas fueron a tensión (Ilustración 53)

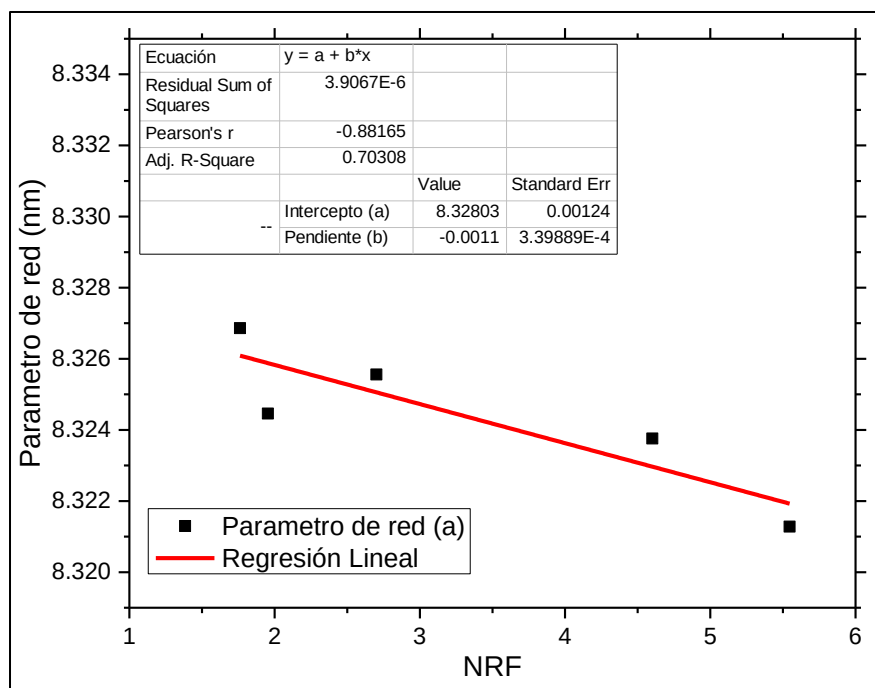


Ilustración 53. Determinación grafica del parámetro de red experimentales para el recubrimiento de carburo de vanadio a partir de la función de Nelson and Riley.

La cinética de crecimiento del recubrimiento de carburo de vanadio depositado por la técnica TRD, mostró espesores de capa que variaron de 3,52 a 11,25 micras, para la temperatura de depósito de 1173 K a 2 h a 1273 K a 6 h, respectivamente (Tabla 26). Los recubrimientos de carburo de vanadio con tiempo de depósito de 2h presentaron superficies irregulares con altas desviaciones estándar al igual que los carburos de niobio. Las micrografías obtenidas en la Ilustración 54 permitieron observar similitudes en el crecimiento de los 2 carburos.

Tabla 26. Espesores medios obtenidos para recubrimiento de carburo de vanadio depositado por TRD.

CARBURO DE VANADIO						
Temp. (K)	1173 K		1223 K		1273 K	
Tiempo (h)	Espesor (μm)	Dev. Est	Espesor (μm)	Dev. Est	Espesor (μm)	Dev. Est
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2	3,52	0,45	5,09	0,38	6,61	0,41
4	5,57	0,36	8,52	0,27	9,66	0,33
6	7,12	0,22	10,10	0,21	11,25	0,24

En la Ilustración 54, se presentan ejemplos del método de medición de los espesores de capa para los recubrimientos de carburo de vanadio a tiempos de tratamiento de 2 h a 1173 K y 6 h a 1273 K. Las micrografías fueron obtenidas a 2000 aumentos y se tomaron como mínimo 10 mediciones en función de la irregularidad de la superficie.

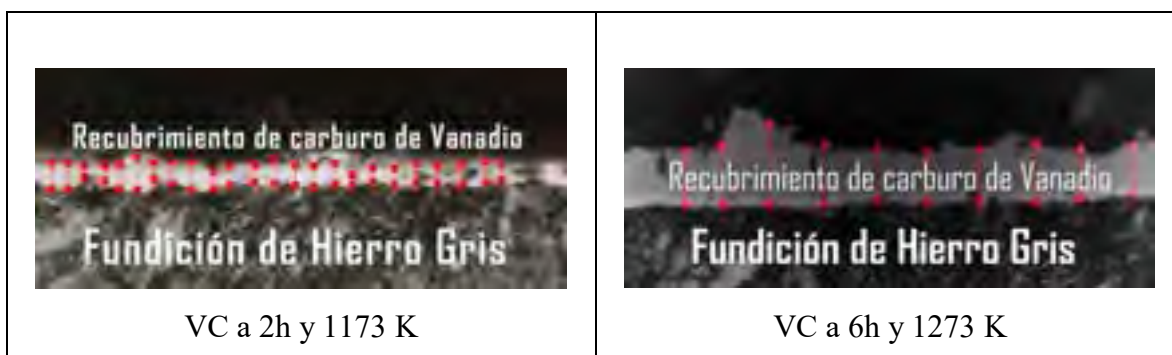


Ilustración 54. Ejemplo de medición de espesores de la capa de recubrimiento de carburo de vanadio usando Microscopio óptico Leco IA32 a 2000X..

Para satisfacer la Ecuación 18, los valores de espesor fueron elevados al cuadrado y convertidos a unidades de cm^2 , y el tiempo de tratamiento a unidades de segundos. Los datos obtenidos fueron graficados y se aplicó una regresión lineal para cada una de las temperaturas a fin de obtener el valor de K (Ilustración 55).

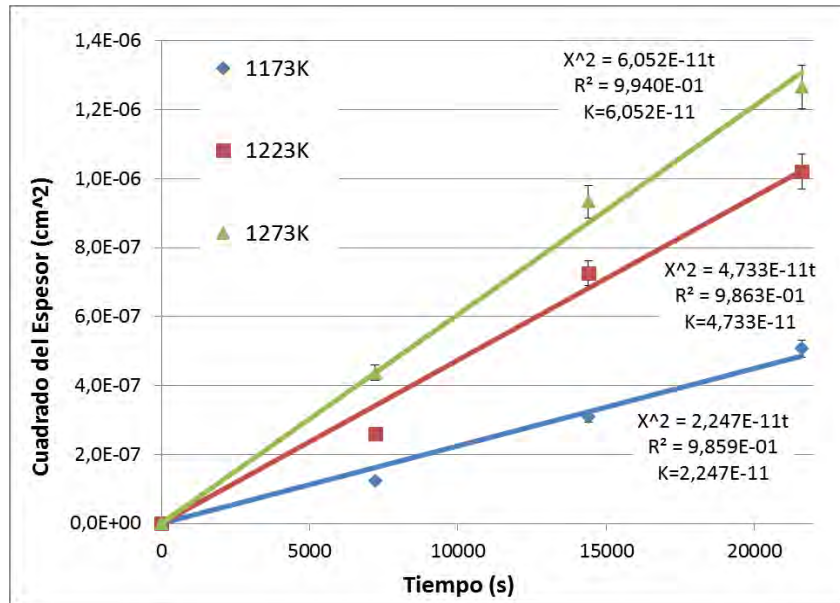


Ilustración 55. Determinación grafica del coeficiente de difusión del carbón en carburo de vanadio (cm^2/s) para recubrimientos de VC a 3 temperaturas y tiempo de depósito de 2h, 4h y 6h.

Los valores del logaritmo natural de K ($\ln K$), fueron calculados a partir de las regresiones anteriores para los coeficientes de difusión (K) obtenidos y se calcula el inverso de cada temperatura de depósito en Kelvin. A fin de determinar los parámetros de crecimiento del carburo se grafica el $\ln K$ en el eje vertical y el inverso de temperatura en el eje horizontal. Sobre estos valores se realizó una regresión lineal donde la pendiente equivale a Q/R y el intercepto con el eje vertical corresponde a $\ln K_0$. Estos valores se grafican en la Ilustración 56.

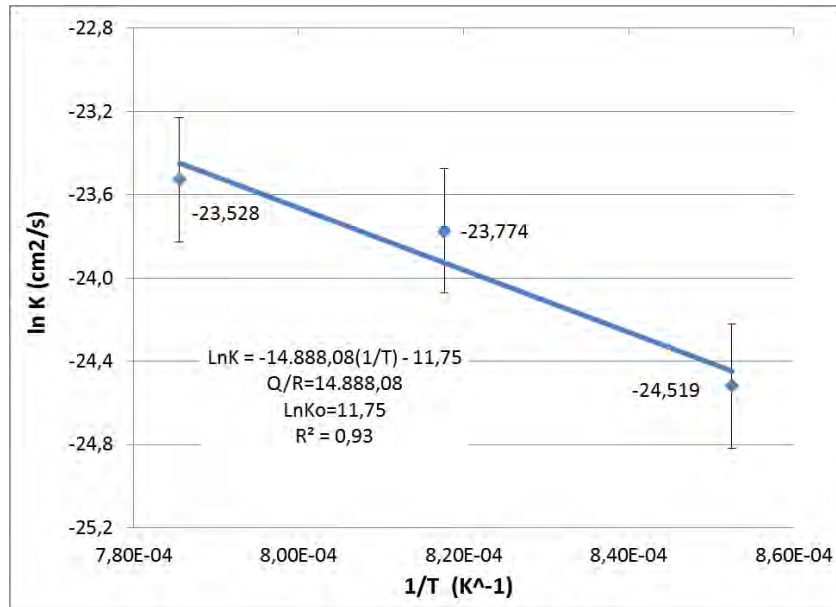


Ilustración 56. Determinación grafica de la energía de activación Q y factor de frecuencia K₀ para recubrimiento de carburo de niobio depositado por TRD a temperatura de 1223 K y tiempo de 6h.

La energía de activación calculada para el carburo de vanadio de fue 123,78 KJ y el factor de frecuencia 7,86 E-06 cm²/s. Remplazando estos resultados en la Ecuación 19, se determinó un espesor de capa en µm para un determinado tiempo en horas y temperatura de tratamiento en Kelvin. Los resultados obtenidos para el sistema carburo de vanadio se resumen en la Tabla 27.

Tabla 27. Resumen de resultados de la determinación de espesor de capa para carburo de vanadio.

Sistema	E. de Activación [KJ/mol]	F. de Frecuencia [cm²/s]	Ecuación.
Carburo de vanadio	123,78	7,86 E-06	$1682,14\sqrt{t * e^{\frac{-14888,08}{T}}}$

Los resultados obtenidos para la temperatura de 1223 K, presentaron una mayor eficiencia de crecimiento respecto a las otras temperaturas evaluadas. Así mismo, las características de crecimiento como homogeneidad y regularidad de capa fueron estables para tiempos de tratamiento superiores a 4 h, lo cual se estableció como criterio de selección de los parámetros

de crecimiento para las pruebas de corrosión, así como un espesor mínimo requerido de 10 μ m.

Algunos parámetros cinéticos de crecimiento del carburo de vanadio reportados en la literatura son presentados en la Tabla 28. Se observó que en el caso del sustrato de fundición de hierro gris se tiene una menor energía de activación (Q) y un factor de frecuencia K_0 intermedio a pesar de tener un mayor porcentaje de carbono (3,5%) respecto a sustratos como el D2 (1,55%), al H13 (0,39%) y al 1040 (0,41%), a partir de lo cual fue posible establecer que el porcentaje de carbono no fue un factor fundamental en el proceso de formación de la capa de carburo y que el espesor final fue atribuido a la energía de enlace presente en la matriz del sustrato.

Tabla 28. Valores de parámetros de crecimiento experimental para sistemas VC depositados por TRD sobre diferentes sustratos.

Sustrato	Sistema	Q (kJ/mol)	K_0 (cm ² /s)	Ref.
GCI	VC	123,78	7,86E-06	
AISI D2	VC	151,26	1,06E-04	[30]
AISI H13	VC	199,30	4,16E-03	[131]
AISI 1045	VC	186,67	1,301E-7	[132]
AISI 1060	VC	180,09	1,329E-7	[132]

En las micrografías SEM de la Ilustración 57, se evidenció la presencia de granos equiaxiales de tamaño homogéneo uniformemente distribuidos sobre la superficie del sustrato. La superficie homogénea indicó que se dio un cubrimiento total de la superficie y las cavidades donde se encuentran los grafitos del sustrato fueron remplazados en su totalidad por el recubrimiento sin dejar huellas o indicios de la presencia de los grafitos sobre la superficie del sustrato. El carburo de niobio presentó estructuras de mayor tamaño comparado al carburo de vanadio lo cual podría explicarse en función de un menor número de núcleos formados y una predominancia del crecimiento vertical para este carburo. Las micrografías mostraron mayor presencia de espacios intergranulares, posiblemente relacionado a una mayor predominancia del crecimiento vertical para el carburo de vanadio lo que impide una confluencia horizontal completa de los granos. Las micrografías de perfil permitieron

identificar una interfase claramente definida, y recubrimientos libres de inclusiones, con presencia de poros verificando lo observado sobre la superficie del recubrimiento.

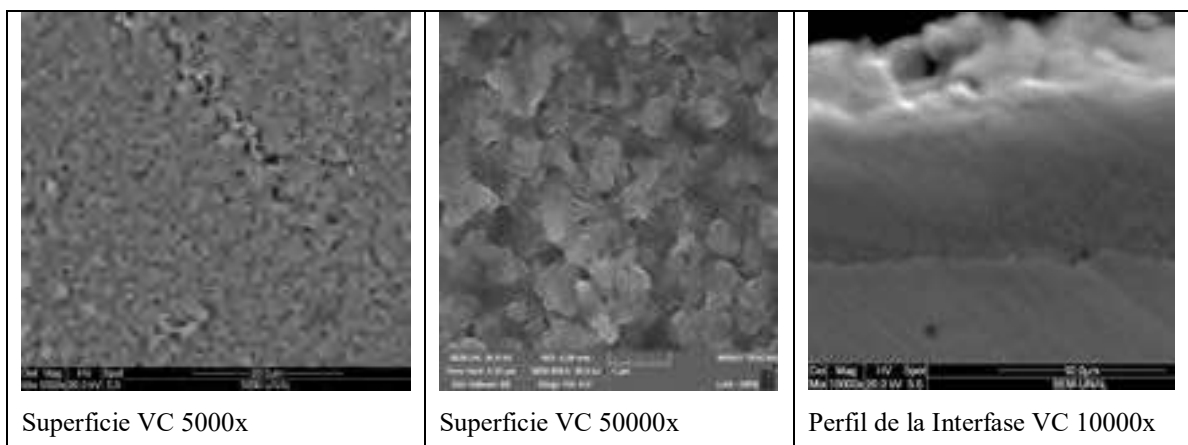


Ilustración 57. Micrografías SEM Superficial y del perfil de recubrimiento de VC para 6 h de TRD y temperatura de depósito de 1223 K.

A fin de verificar los procesos de difusión de los elementos químicos principales presentes en el proceso de depósito por TRD, se realizaron ensayos de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) a los recubrimientos con una energía de la fuente de 10 KeV. El perfil de composición permitió observar una zona de transición en la interfase aproximada al área de influencia del ensayo ($1\ \mu\text{m}$), con una relación simétrica a partir del vértice en el cual se cruza el elemento hierro y vanadio. Adicionalmente se observó una pequeña fracción de átomos de hierro a lo largo del recubrimiento, así como presencia de átomos de vanadio interior del sustrato, evidenciando pequeños procesos de difusión en los dos sentidos perpendiculares a la interfase. Finalmente, se observaron composiciones relativamente constantes a lo largo del recubrimiento y distribuciones uniformes en la dirección perpendicular a la interfase (Ilustración 58).

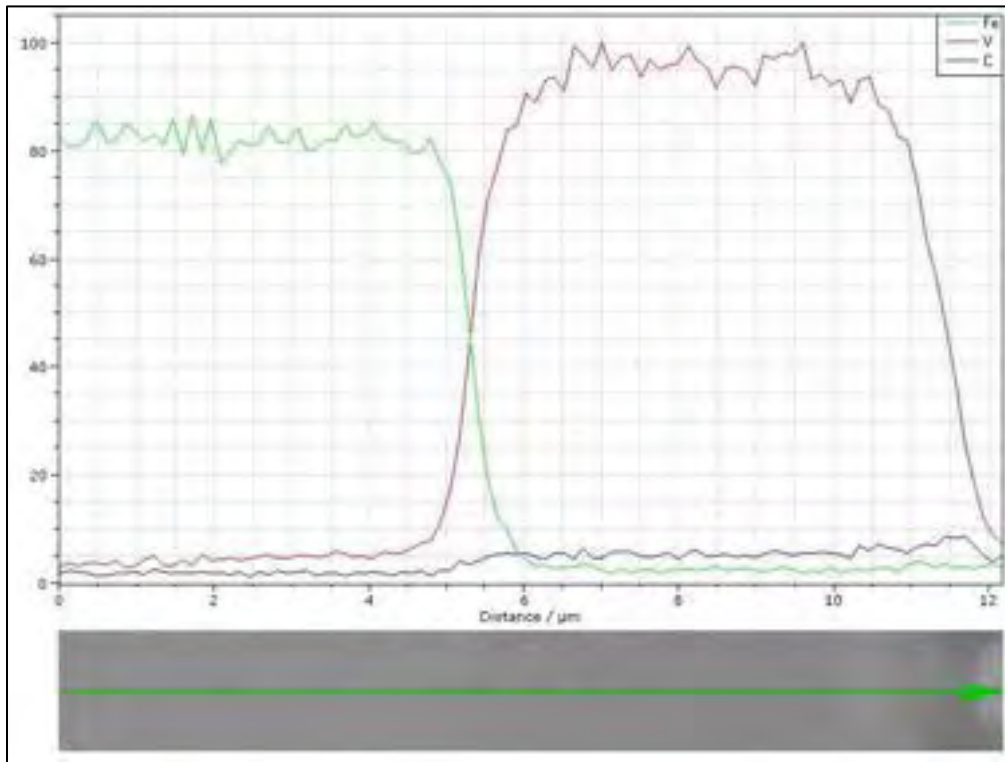


Ilustración 58. Perfil de composición elemental para recubrimiento de VC depositado por TRD a 1223K y 6h por la técnica EDS a 10 KeV.

En la Ilustración 59, se observa el mapeo del perfil del recubrimiento de carburo de vanadio realizado con la sonda EDS, este permitió confirmar la distribución de elementos obtenido por la técnica EDS LineScan. El vanadio presentó una distribución equiaxial homogénea en el recubrimiento. No hubo evidencia de inclusiones en el área evaluada, ya que no existen regiones puntuales donde se observe diferencias de concentración significativas. Se observó pequeños rastros de difusión de hierro desde el sustrato hacia el recubrimiento, así como de vanadio hacia el sustrato. Se confirma la hipótesis de una región difusa de aproximadamente $1\mu\text{m}$ en la interfase sustrato recubrimiento, que fue más representativo para el elemento carbono.

El comportamiento del elemento carbón fue acorde a la teoría de difusión, movilizándose desde el interior del sustrato hasta una zona próxima a la interfase donde se presentó un aumento de su concentración, para posteriormente moverse a través del recubrimiento y

estar disponible en la superficie para continuar con el proceso de crecimiento de la capa de carburo [133].

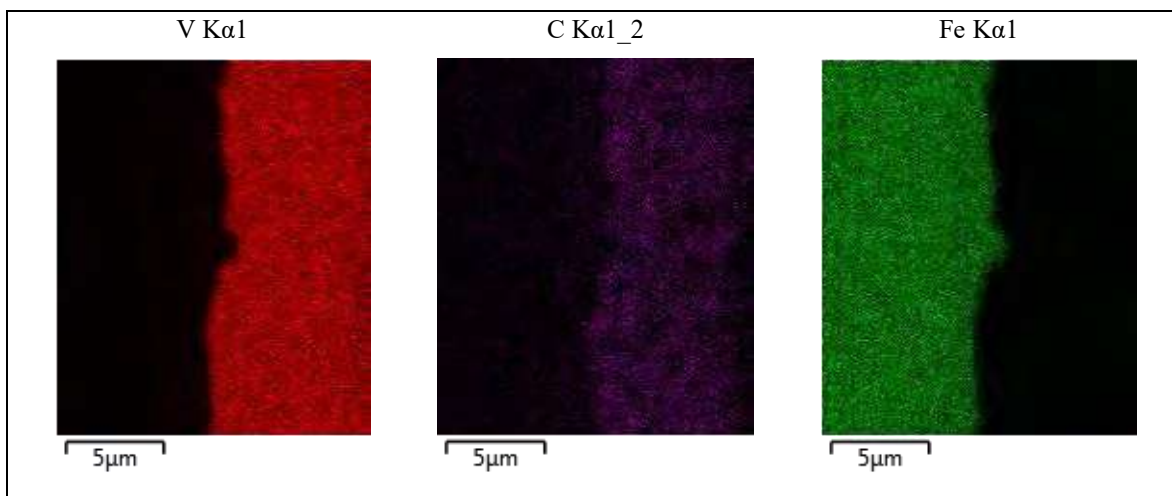


Ilustración 59. Mapa de composición elemental para el perfil del recubrimiento de VC (1223k-6h) determinada por la técnica EDS a 10 KeV,

Los resultados de dureza obtenidos a partir del microdurómetro se presentan en la Tabla 29, donde se determinó una dureza media del carburo de vanadio en 29,42 MPa, lo cual pudo ser atribuido a un menor parámetro de red y mayor microdeformación del carburo de vanadio. Este resultado estuvo dentro del rango reportado en la literatura de 30,9GPa y de 27GPa [32, 31].

Tabla 29. Ensayo de Dureza Vickers realizados a recubrimientos de carburo de vanadio depositados por la técnica de TRD a 1223K y 6h.

Dureza	VC		
	HV	Desv. estándar HV	GPa
Muestra 1	2911,2	22,99	28,55
Muestra 2	3092,3	30,25	30,33
Muestra 3	2996,9	31,73	29,39
Promedio	3000,1	28,32	29,42

El ensayo de desgaste realizado por la técnica de Ball on disk se desarrolló bajo las mismas condiciones de evaluación para la fundición y el carburo de niobio. Las muestras presentaron

indicios de una combinación desgaste abrasivo y adhesivo, con regiones donde se observó deformación plástica al igual que el carburo de niobio. El ancho de huella fue de $507,4\mu\text{m}$ y el volumen desgastado fue calculado en $1,71\text{ mm}^3$, siendo menor, en comparación a los otros dos materiales evaluados. Este resultado fue consistente con la mayor dureza del recubrimiento. El coeficiente de fricción promedio del VC fue 0,2971 en la región estable, siendo similar al obtenido para la fundición (0,2828) y menor al obtenido para el NbC (0,3411). Adicionalmente se observar un valor de desviación estándar intermedio comparado a los otros dos materiales evaluados posiblemente incidencia combinada de los mecanismos de desgaste y un mejor comportamiento de los 3 materiales evaluados (Ilustración 60).

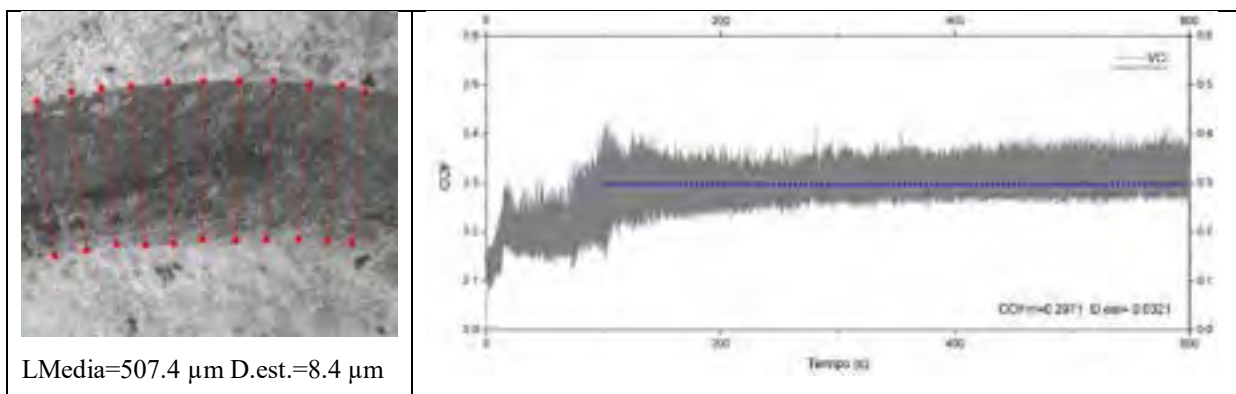


Ilustración 60. Ensayo de desgaste carburo de vanadio depositados por la técnica de TRD a 1223K y 6h (Huella de desgaste y coeficiente de fricción)

3.2 EFECTOS CORROSIVOS DEL DIESEL Y BIODIESEL POR ENSAYOS DE INMERSIÓN ESTÁTICA Y ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.

A partir de los ensayos de inmersión en estado estacionario se determinó la velocidad de corrosión en unidades de milésimas de pulgada por año (mpy), para cada uno de los tres materiales evaluados. Los resultados obtenidos fueron analizados tomando como variable independiente el medio corrosivo (Diesel, Biodiesel) y la temperatura de ensayo (298K, 313K y Oxidación Cíclica). La velocidad de corrosión fue determinada para un tiempo de ensayo de 1320 h (55 días), a fin de evitar distorsiones y fluctuaciones en las medidas, debidas a las etapas iniciales de estabilización de los productos de corrosión. Adicionalmente, se realizaron ensayos de difracción de rayos X a las muestras, después del ensayo de corrosión determinando las especies de óxidos presentes. La superficie se observó por microscopia electrónica de barrido para inferir los mecanismos de corrosión. Finalmente, para los ensayos de EIS se realizaron a 1h, 24h, 48h y 144h a una temperatura de $298 \pm 2K$, a partir de los cuales se construyeron los diagramas de Bode y Nyquist de cada material evaluado y se analizaron tanto gráficamente, como por ajuste de circuitos equivalentes para cada sistema planteado determinando la resistencia a la corrosión.

3.2.1 Análisis de los efectos corrosivos por diesel y biodiesel sobre fundición de hierro gris.

Los resultados obtenidos de los ensayos de inmersión estática realizados en fundición de hierro gris a temperatura constante y en condición de oxidación cíclica son presentados en la Ilustración 61. Se observó en general, que los sistemas que usaron biodiesel como medio corrosivo tienen mayores valores de velocidad de corrosión para las tres condiciones de temperatura evaluadas, esto indicó que en términos de corrosión el biodiesel fue más agresivo que el diesel. La velocidad de corrosión para el diesel vario entre 0,00279 mpy a 0,02376 mpy y para el biodiesel entre 0,02316 mpy a 0,06208 mpy. La velocidad de corrosión en la condición de temperatura más crítica (oxidación cíclica) para el diesel (0,2376 mpy), mostró valores similares a los obtenidos para el biodiesel a temperatura ambiente (0,02316 mpy). La

diferencia entre los tratamientos con diesel y biodiesel fue menor a temperatura ambiente (0.02037 mpy), y tendió a duplicarse y ser constante a temperaturas superiores (para 313K fue de 0,03815mpy y OC de 0,03832 mpy). A temperatura ambiente la velocidad de corrosión estuvo entre 6 a 9 veces mayor para el biodiesel comparado al diesel y para el caso de la OC esta diferencia disminuyó a 1,3 a 2,6, indicando que bajo esfuerzos térmicos y mecánicos el material tendió a ceder a los procesos corrosivos (Ilustración 61). Los valores obtenidos en esta investigación fueron inferiores a los reportados en la literatura tanto para el diesel como para el biodiesel de 0,0774mpy y 0,1122mpy respectivamente, sin embargo, cabe anotar que los valores reportados fueron obtenidos de un ensayo que se realizó por un mayor periodo tiempo (2880h) y una temperatura de 300K [7], aproximadamente el doble de tiempo usado en este ensayo. Se estableció que, bajo las diferentes condiciones de evaluación, el biodiesel tuvo un comportamiento corrosivo más severo que el diesel, siendo la diferencia mínima para temperatura ambiente de 0.02037 mpy.

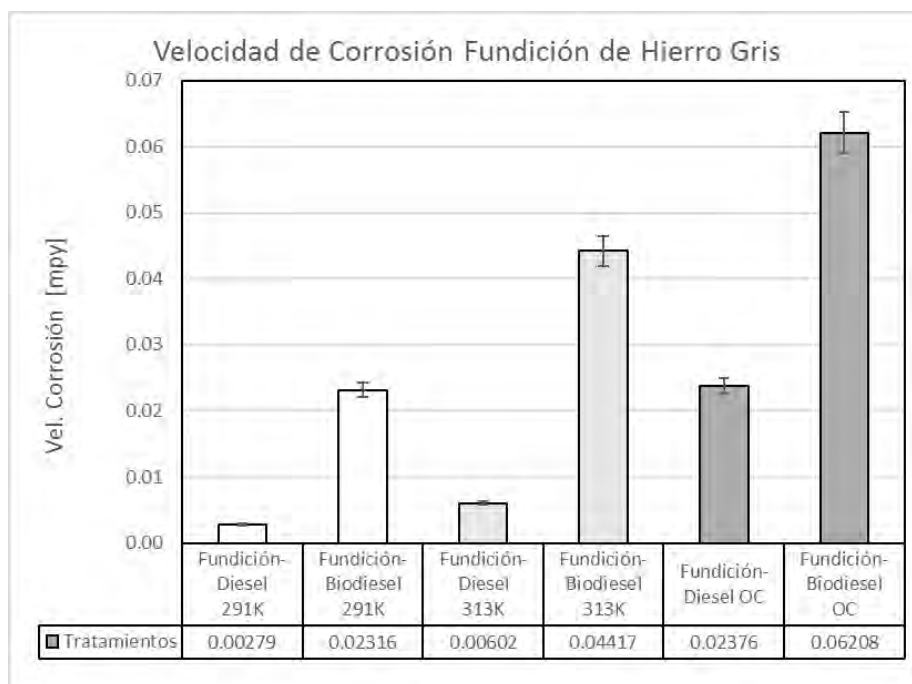


Ilustración 61. Velocidad de corrosión determinada por inmersión estática para Fundición de hierro gris Vs Medio corrosivo-Temperatura

El ensayo de variación de masa por unidad de área en condición de oxidación cíclica para la fundición de hierro gris mostró que durante el tiempo de evaluación fue negativo para los dos combustibles indicando un proceso de pérdida de masa. El comportamiento de pérdida de masa acelerado durante los primeros ciclos estuvo asociada a dos procesos, el primero fue la disolución de los grafitos presentes en la superficie y el segundo el crecimiento de óxidos de hierro, debido a que estos dos procesos se dieron de forma simultánea no fue posible diferenciar claramente el aporte de cada proceso. Sin embargo, se pudo inferir que, debido a los valores negativos obtenidos, que el proceso de disolución predominó sobre el proceso de crecimiento de óxidos durante los primeros 150 ciclos. En los dos casos se observó un comportamiento similar de pérdida de masa durante los primeros 100 ciclos asociado a la pérdida de grafitos y posiblemente a una menor tasa de formación de óxidos en la superficie del material. El mínimo para el caso del diesel se alcanzó a los 50 ciclos ($-0,178\text{mg/cm}^2$) y para el biodiesel a 150 ciclos ($-0,386\text{ mg/cm}^2$), indicando una mayor tasa de reactividad de la superficie del material con el combustible. En los dos combustibles a partir del momento en el que se alcanzó el mínimo se observó una tendencia creciente con pendiente suave, indicando que los grafitos de la superficie fueron removidos y predominó el crecimiento de óxidos de hierro en la superficie consistente con mejores condiciones de anclaje en las regiones irregulares dejadas por los grafitos. La fundición sumergida en biodiesel presentó una mayor variación de masa de los cual se pudo inferir su mayor reactividad y menor resistencia a la corrosión consistente con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos de pérdida de masa (Ilustración 62).

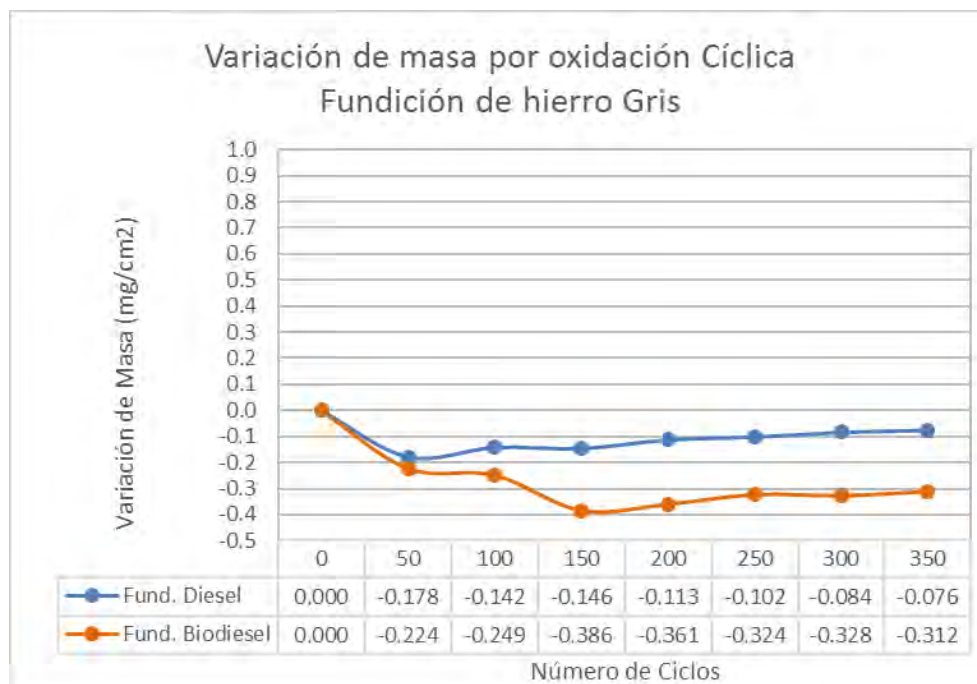
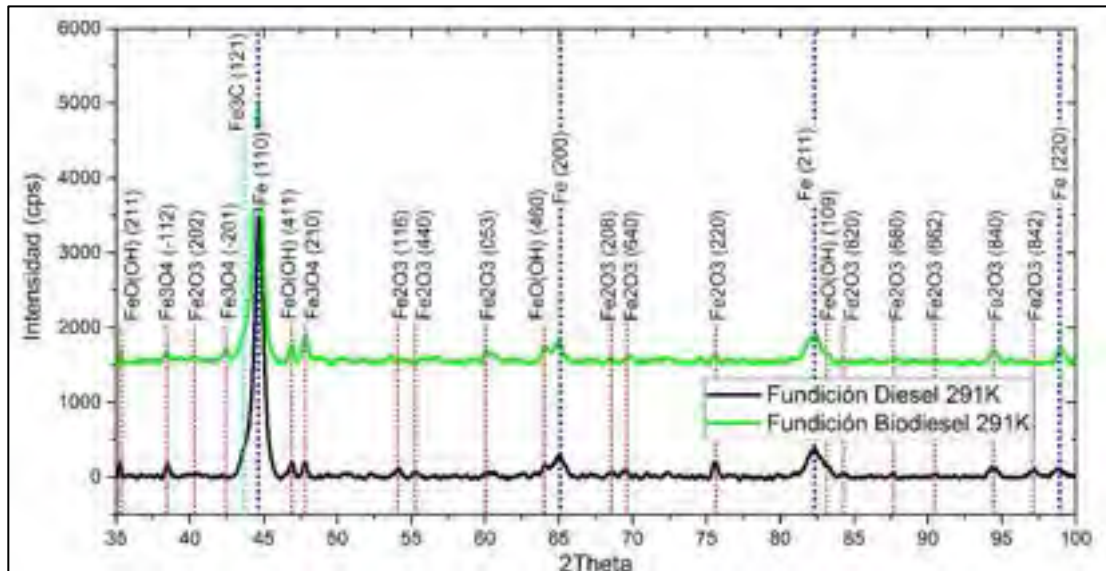


Ilustración 62. Variación de masa por unidad de área de ensayo de inmersión en condición de oxidación cíclica para fundición de hierro gris en combustibles diesel y biodiesel por 350 ciclos (525h).

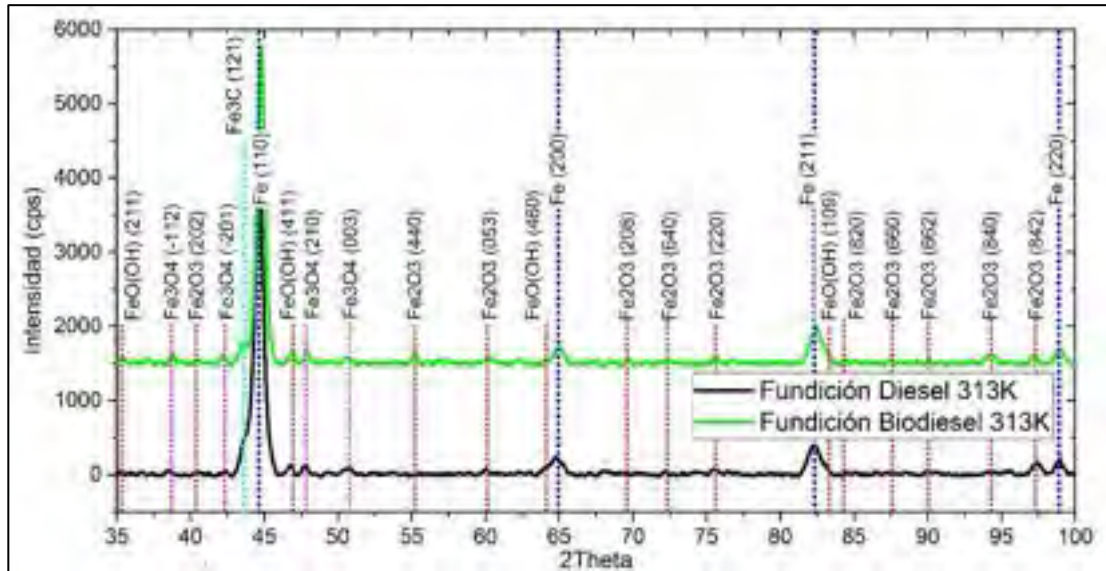
Los difractogramas de rayos X realizados sobre las muestras de fundición de hierro gris tanto para el sistema con diesel como con biodiesel (posterior al ensayo de corrosión), mostraron la presencia de varias interferencias constructivas (máximos locales), que no se habían formado durante la caracterización inicial del material, a partir de lo cual se pudo afirmar que fueron productos formados por la interacción de los combustibles con la fundición de hierro gris (productos de corrosión). Los picos de productos de corrosión formados presentaron intensidades relativas bajas (entre 0,5% y 3%), lo cual fue consistente con formaciones cristalinas de corto alcance como es el caso de los óxidos de hierro. El análisis permitió identificar principalmente 3 especies de óxidos, Fe_2O_3 (hematita), Fe_3O_4 (magnetita) y $\text{FeO}(\text{OH})$ (goethita). Consecuentemente con los resultados de velocidad de corrosión se observaron picos de mayor intensidad y definición en los sistemas con biodiesel, evidenciando de mayor presencia de productos de corrosión y estructuras cristalinas de mayor alcance comparadas al diesel, como fue el caso de los óxidos en los planos de difracción Fe_3O_4 (201), Fe_3O_4 (210) y Fe_2O_3 (220). Los patrones de difracción usados

correspondieron a las cartas patrón PDF 00-025-1402 y 00-039-0238 para la hematita, PDF 00-028 -0491 y 00-026-1136 para la magnetita y PDF 01-075-1594 para la goethita (Ilustración 63).

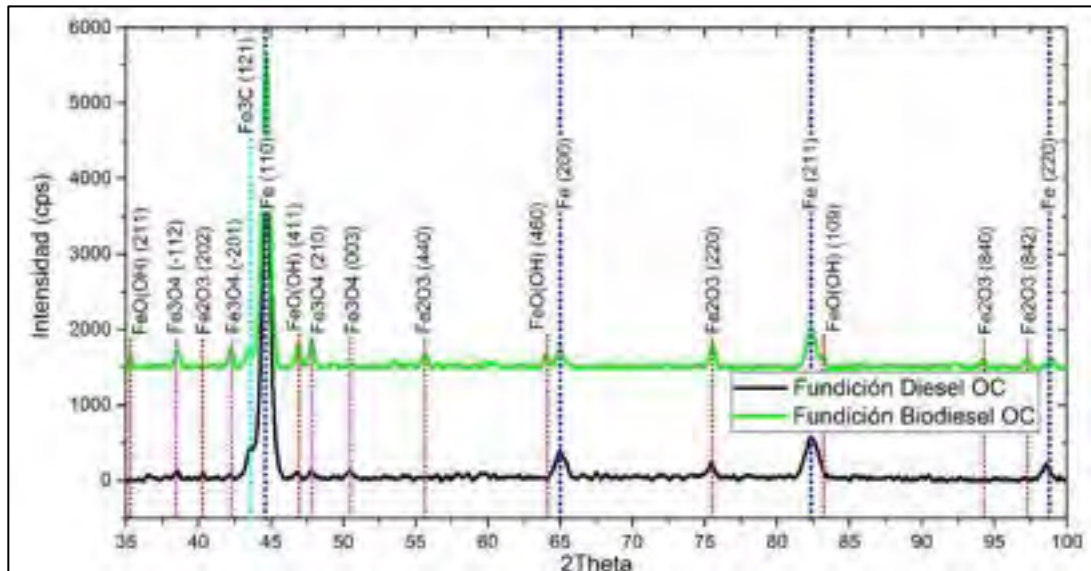
La intensidad relativa de los picos de óxido de hierro en los tratamientos con biodiesel fue mayor que para su homólogo en las 3 temperaturas evaluadas, indicando una consistencia de su efecto mayor, independientemente de la temperatura. Adicionalmente, se observó que, tanto para el sistema de diesel como de biodiesel, a temperatura ambiente se dio crecimiento cristalino en múltiples direcciones, pero a medida que aumento la temperatura los planos cristalinos disminuyeron su cantidad a unos pocos de mayor intensidad sin disminuir el número de especies de óxidos presentes en la superficie de la fundición de hierro gris. Esto indicó que la temperatura tendió a establecer planos preferenciales específicos para las especies de óxidos formados y en consecuencia se obtuvieron intensidades relativas mayores y picos más definidos, para la hematita en los planos cristalinos (440), (220), para la magnetita en los planos cristalinos (-112), (-201), (210), y para la goethita en los planos cristalinos (211), (411). Las mismas especies de óxidos y sus mecanismos de formación fueron congruentes con los que fueron reportadas en estudios previos por varios autores [67, 57, 66, 11].



a) Difractograma de rayos X para fundición de hierro gris por ensayo de inmersión estática a temperatura ambiente (291K) posterior a 1320h de ensayo.



b) Difractograma de rayos X para fundición de hierro gris por ensayo de inmersión estática a temperatura ambiente de 313K posterior a 1320h de ensayo.



- c) Difractograma de rayos X para fundición de hierro gris por ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica posterior a 1320h de ensayo.

Ilustración 63. Difractogramas de rayos X de productos de corrosión sobre fundición de hierro gris.

A fin de establecer los efectos superficiales producidos por el combustible biodiesel, las muestras que presentaron la mayor velocidad de corrosión (Oxidación Cíclica), fueron observadas por microscopia electrónica de barrido (SEM-FEG). Inicialmente, se observaron densidades altas de daño superficial por picadura. Las picaduras presentaron tamaños aproximados de $50\mu\text{m}$, y se identifica que la magnitud del daño fue mayor en las regiones próximas a donde se alojan los grafitos de la fundición. Además, se observó formación de capas de óxidos superficiales frágiles y discontinuas, producto de posible corrosión galvánica que actúa como precursor de la corrosión por picaduras que se dio bajo la capa de óxido (Ilustración 64). Una característica que se generalizó sobre la superficie fue la desgrafitización (perdida del elemento carbón en la fundición de hierro gris a partir de los grafitos), causado por la disolución del grafito en el biodiesel dando paso a cavidades de geometría irregular de mayor reactividad (corrosión por rendijas) brindando una superficie de anclaje a los óxidos propiciando su propagación (Ilustración 65). Al remover el grafito, la fase perlítica expuesta inicia un proceso de corrosión selectiva afectando las láminas de ferrita- α con menor energía de enlace que la cementita, dejando un esqueleto de láminas de

cementita frágil que fueron lentamente fracturadas a medida que los óxidos de hierro crecieron y removidas durante el proceso, profundizando la picadura. Se pudo inferir que la fase ferrita fue más sensible al efecto del biodiesel e indirectamente afecta la fase cementita, propiciando geometrías irregulares de mayor reactividad y en consecuencia favorece la propagación de las picaduras (Ilustración 66). Sobre la superficie del material se observó una gran cantidad de picaduras aleatorias de menor tamaño (20µm a 50µm) y un gran número de grafitos extraídos de sus cavidades.

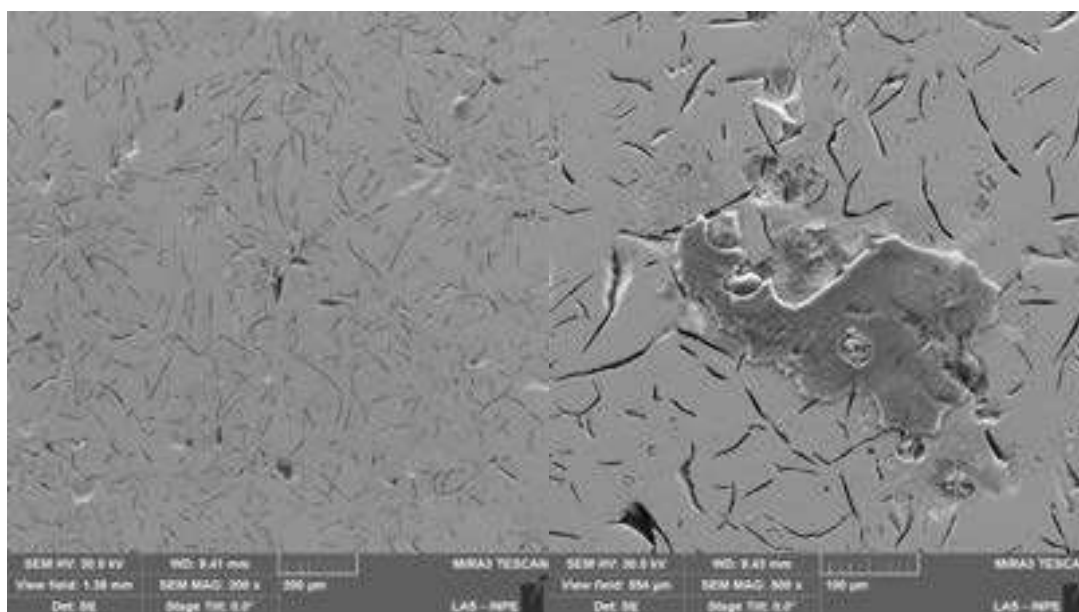


Ilustración 64. Micrografías SEM a 200x y 500x de formación de picaduras y capas de óxido sobre fundición por biodiesel en condición de oxidación cíclica.

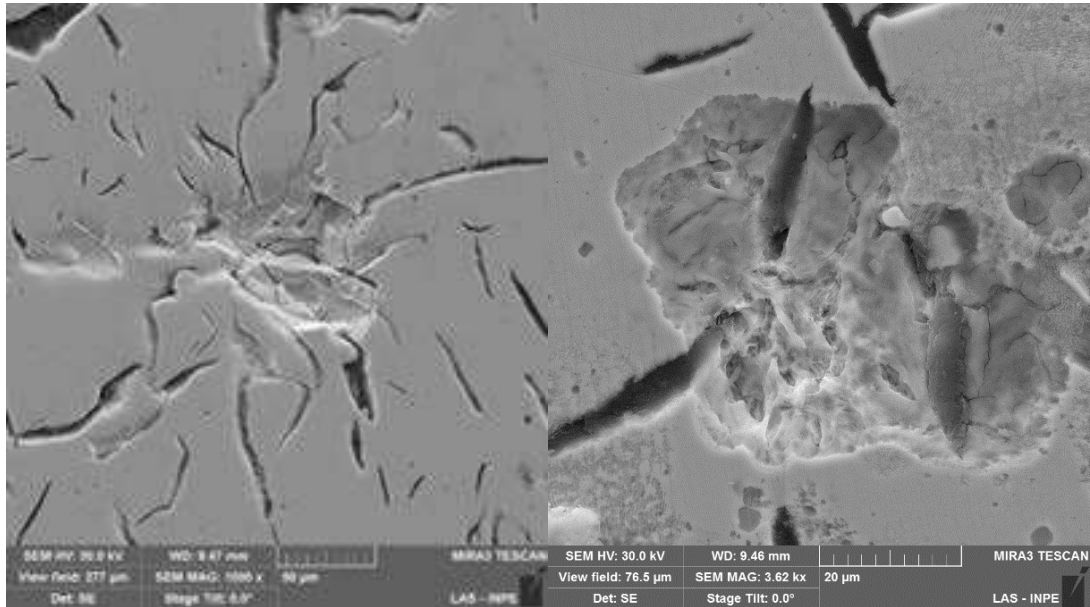


Ilustración 65. Micrografía SEM del proceso de desgratización de la fundición de hierro gris y picaduras por biodiesel en condición de oxidación cíclica posterior a 1320h de inmersión.

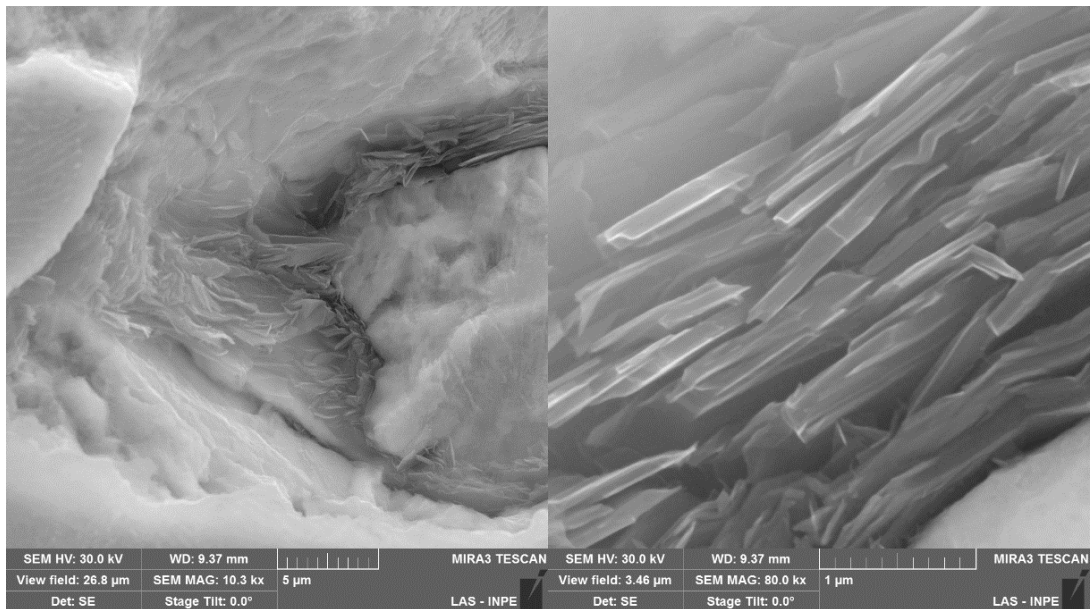


Ilustración 66. Micrografías SEM a 10000x y 80000x, de procesos de corrosión selectiva de láminas de ferrita- α por biodiesel en condición de oxidación cíclica.

A partir de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica a 391K, se construyeron los diagramas de Nyquist y Bode en función del tiempo tanto para los tratamientos con diesel (Ilustración 67) y como con biodiesel (Ilustración 68). Inicialmente se observó, que la resistencia de la solución fue mayor en el caso del diesel ($979 \pm 13 \text{ MOhm}$), comparada con la del biodiesel ($871 \pm 5 \text{ MOhm}$) y que esta resistencia decreció en función del tiempo por el aumento de los productos de corrosión, procesos de auto oxidación y presencia de iones metálicos que degradan el combustible. Los diagramas de Nyquist mostraron una distribución semicircular bien definida que se asoció a la resistencia a la polarización de la doble capa de Helmholtz, con variación de su radio en función del tiempo de exposición y del combustible usado. Los radios de los semicírculos fueron mayores para el caso del diesel, indicando una mayor resistencia a la corrosión y la media para 144h (6 días), indicó que tanto los tratamientos de diesel como de biodiesel tienden a un mismo valor de resistencia. El valor de la impedancia real (resistencia a la polarización), del diesel tuvo un valor medio de $6,18 \text{ GOhm}$, mayor al del biodiesel que fue de $3,93 \text{ GOhm}$ para el tiempo de evaluación. El diagrama de Bode mostró que a altas frecuencias los tratamientos tienen valores altos de ángulo de desfase y bajos de módulo de impedancia debido a la alta resistencia de la solución y a una menor reactividad comparado a los sistemas convencionales que usan soluciones electrolíticas altamente conductoras. Adicionalmente, se observó que a bajas frecuencias el ángulo de desfase tendió a cero ya que la impedancia del sistema fue mayoritariamente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor fue muy alta alcanzando el valor máximo de resistencia a la polarización. A frecuencias bajas (inferiores al rango de los Hz), tanto el módulo de la impedancia como el ángulo de desfase presentaron una tendencia constante. La mayor resistencia de los sistemas se observó a las 24h de evaluación, permaneciendo casi constante para el caso de diesel hasta las 48h.

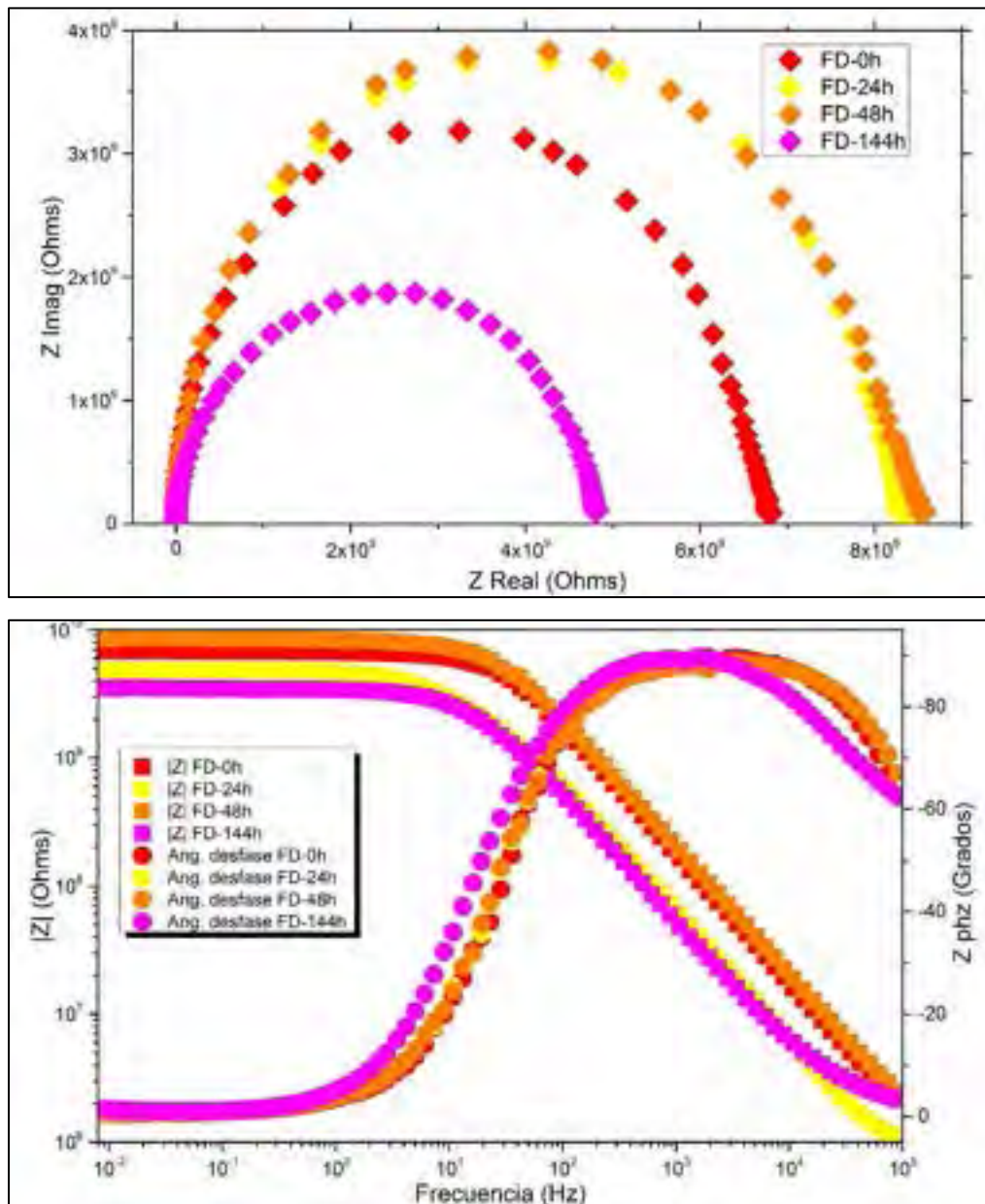


Ilustración 67. Diagramas experimentales de Nyquist y Bode a 1h, 24h, 48h y 144h para fundición de hierro gris usando combustible diesel y temperatura de ensayo de 291K.

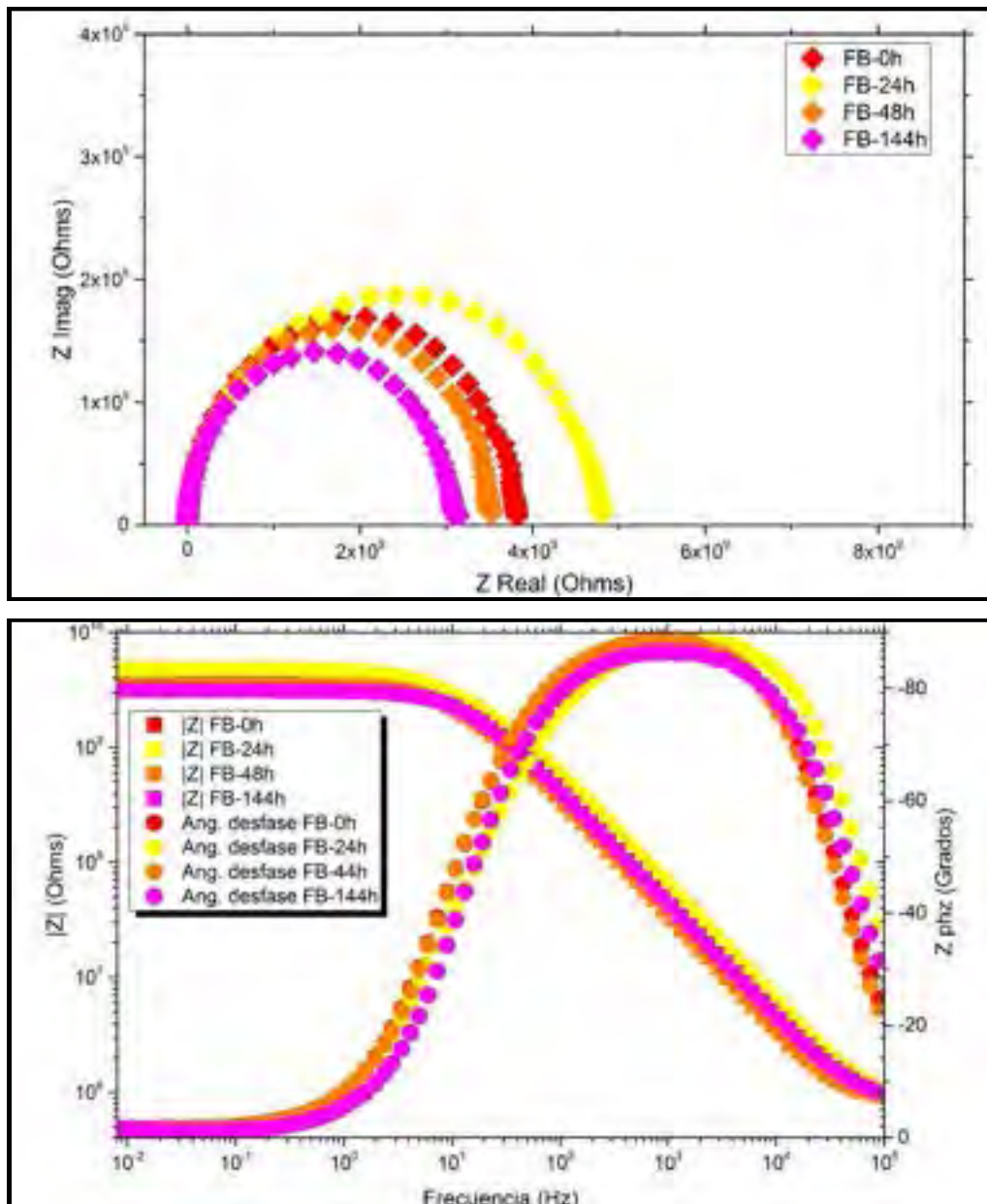


Ilustración 68. Diagramas experimentales de Nyquist y Bode a 1h, 24h, 48h y 144h para fundición de hierro gris usando combustible biodiesel y temperatura de ensayo de 291K.

El análisis grafico tanto de los diagramas de Nyquist y Bode para fundición de hierro gris, de los dos combustibles permitió estimar cuantitativamente la resistencia a la polarización y la capacitancia del sistema como se muestra en la Tabla 30. Los resultados permitieron

establecer que la resistencia a la polarización (R_p), varía en función del tiempo indicando que la superficie del material reaccionó activamente con los dos combustibles y que esta interacción fue superior a mayor tiempo. Adicionalmente, se observó que durante el tiempo de evaluación la resistencia a la polarización del sistema con biodiesel fue siempre menor comparada al sistema con diesel, sin embargo, esta diferencia tendió a disminuir en la medición realizada el día 6 a 0.79GOhm siendo lo suficientemente grande para hacer diferencia en el comportamiento de estos 2 tratamientos. Al ser un semicírculo casi perfecto se determinó que el sistema presentó un comportamiento capacitivo de doble capa inversamente proporcional a la resistencia del sistema, así a mayor resistencia, menor fue la capacitancia del sistema. Se pudo establecer que existe una relación de proporcionalidad entre las reacciones Farádicas y no Farádicas de los 2 sistemas evaluados.

Tabla 30. Resultados del análisis grafico del ensayo EIS para función de hierro gris.

Fundición de hierro gris - análisis grafico							
t	Diesel-fundición						
	R_s	R_s+R_p	R_p	Z''_{max}	$f(Z''_{max})$	Desfase	Cdl
1 h	9,92E+05	6,82E+09	6,82E+09	3,18E+09	28,58	89,70	8,17E-13
1 d	9,76E+05	8,41E+09	8,41E+09	3,75E+09	22,98	88,72	8,24E-13
2 d	9,66E+05	8,54E+09	8,54E+09	3,83E+09	22,94	88,73	8,13E-13
6 d	9,97E+05	3,82E+09	3,82E+09	1,53E+09	13,24	89,84	3,15E-12
Prom	9,83E+05	6,90E+09	6,90E+09	3,07E+09	21,93	89,24	1,40E-12
t	Biodiesel-fundición						
	R_s	R_s+R_p	R_p	Z''_{max}	$f(Z''_{max})$	Desfase	Cdl
1 h	8,66E+05	3,82E+09	3,82E+09	1,69E+09	9,01	87,92	4,63E-12
1 d	8,61E+05	4,82E+09	4,82E+09	1,87E+09	9,02	88,95	3,66E-12
2 d	8,56E+05	3,53E+09	3,53E+09	1,60E+09	9,01	88,75	5,01E-12
6 d	8,62E+05	3,03E+09	3,03E+09	1,41E+09	10,85	86,51	4,84E-12
Prom	8,61E+05	3,80E+09	3,80E+09	1,64E+09	9,47	88,03	4,53E-12

Los resultados obtenidos de la resistencia a la polarización, fueron graficados en función del tiempo para cada sistema de combustible en la Ilustración 69. Como se mencionó anteriormente, la resistencia a la corrosión fue mayor para el tratamiento con diesel, siendo aproximadamente del doble durante los 2 primeros días, con tendencia a la estabilización a

las 144h (día 6). La alta reactividad de los primeros días para el caso del biodiesel mostró su agresividad al contacto con la fundición siendo consecuente con los resultados obtenidos por las técnicas de inmersión estática, demostrando que el biodiesel repercute negativamente sobre la resistencia a la corrosión de la fundición gris comparada con el diesel.

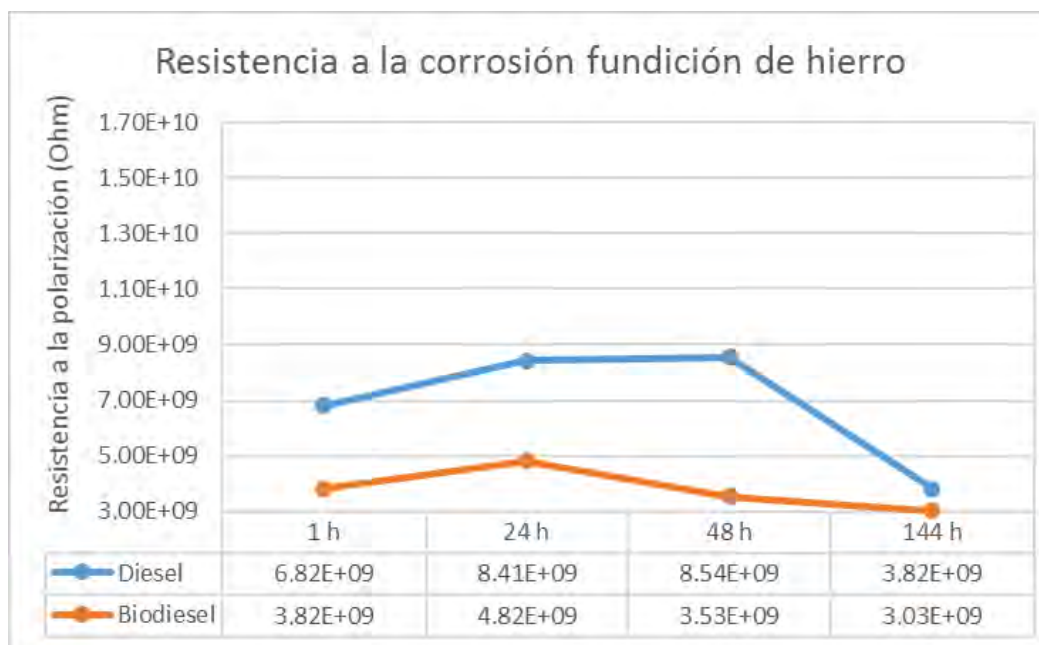


Ilustración 69. Resistencia a la polarización por análisis grafico del diagrama de Nyquist para Fundición de hierro.

Debido a la geometría semicircular del diagrama de Nyquist, los datos fueron analizados usando un circuito equivalente Randles simple con un elemento de fase constante (CPE), que correspondió a un arreglo donde la resistencia de la solución se encontraba en serie con la resistencia de la doble capa y a su vez esta se encontraba en paralelo con el CPE, como se muestra en la Ilustración 70. Se usó un CPE para el sistema a fin de poder establecer influencia del acabado superficial en el diagrama de Nyquist.

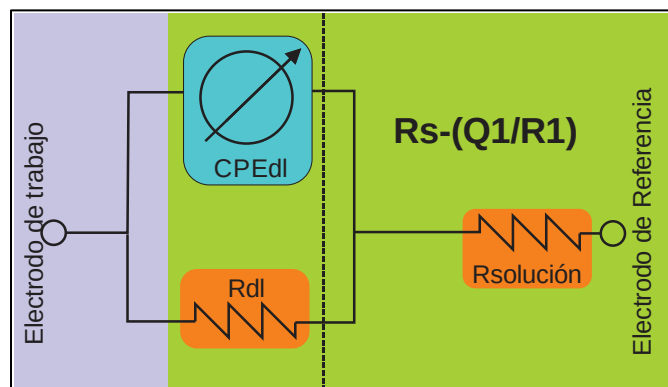


Ilustración 70. Circuito equivalente Randles simple usado en el análisis EIS para la fundición de hierro gris-combustible.

Los resultados obtenidos a partir de la simulación del circuito con ayuda del software Gamry Echem Analyst, para los diferentes tratamientos sobre fundición de hierro gris son mostrados en la Tabla 31, donde se presentan el valor de la resistencia del combustible (R_{sol}), la resistencia de la doble capa (R_{dl}), el elemento de fase constante (CPE_{dl}) y el coeficiente de idealidad (n) del elemento de fase constante que indicó la relación del sistema con la rugosidad superficial del material. La resistencia de la doble capa que para este circuito correspondió a la resistencia a la polarización del sistema, está asociada a las reacciones químicas y transferencia de electrones a través de la interface electrodo-solución (proceso farádico²) y el CPE está asociado los procesos sin reacciones de transferencia de carga a través de la interface, derivados de la adsorciones y desorciones iónicas que generan en el circuito señales de corriente alterna (proceso no farádico) [123, 74]. Así, la resistencia R_{sol} representa la resistencia que ofrece la solución al paso de los iones, siendo mayor para el caso de diesel $9,58E5GOhm$ comparado al biodiesel de $8,59E5GOhm$, indicando mayor conductividad para este último y por tanto mayor reactividad. Sobre la superficie del sustrato aparece la doble capa de Helmholtz que se representó a través de un CPE en la interface metal-electrolito y la resistencia de la doble capa que indicó que el sustrato se resiste a ceder

² En un proceso farádico, se cumple la ley de Faraday en la cual se establece que la cantidad de carga transferida es proporcional a la cantidad de la reacción química involucrada.

electrones, es decir, la resistencia al proceso de oxidación y posterior corrosión [30]. Los resultados del análisis gráfico al igual que los de ajuste a circuito presentaron valores concordantes para la resistencia de la doble capa como para el capacitor (en el circuito de ajuste correspondió al valor del CPE), resultado lógico debido al alto valor de ajuste que se obtuvo del circuito a los datos experimentales.

El valor del coeficiente de idealidad (n), para todos los tratamientos fue cercano a uno, indicando que el CPE tuvo un comportamiento capacitivo. En los dos casos el valor del coeficiente de idealidad decreció en función del tiempo indicando una leve reducción en la homogeneidad de la superficie del material asociado a la aparición de picaduras y productos de corrosión sobre la superficie. Estos valores no indican que se haya formado algún tipo de óxido protector sobre la superficie. El CPE en los dos combustibles se comportó como un capacitor o acumulador de carga y sabiendo que el CPE es inversamente proporcional al valor de la impedancia, se observaron menores valores de CPE para el diesel $8,99\text{E}-13$ que para el biodiesel $4,98\text{E}-12$, indicando mayor resistencia a la corrosión para el caso del diesel. En general, la resistencia de la doble capa (también denominada Resistencia a la transferencia de carga), fue mayor para el caso del combustible diesel $6,68\text{ GOhm}$ indicando su menor efecto corrosivo comparado con el biodiesel $3,74\text{ GOhm}$.

Tabla 31. Resultados de los componentes eléctricos del circuito equivalente Randles para fundición de hierro gris a partir del ensayo EIS.

SISTEMA	COMB.	t. Exp	Rsol. (Ohms)	Rdl (Ohms)	(CPEdl) ($\text{S}\cdot\text{s}^a$)	(n)dl	Ajuste
Fundición	DIESEL	1 h	9,58E+05	6,68E+09	8,99E-13	1,00	6,78E-04
		1 d	9,51E+05	8,17E+09	8,34E-13	0,99	5,79E-04
		2 d	9,52E+05	8,32E+09	8,32E-13	0,99	7,58E-04
		6 d	9,49E+05	4,62E+09	4,36E-12	0,95	1,73E-03
		Prom	9.53E+05	6.69E+09	1.73E-12	0,98	9.37E-04
	BIOD	1 h	8,92E+05	3,74E+09	4,98E-12	0,99	1,86E-03
		1 d	8,61E+05	4,59E+09	3,44E-12	0,97	7,54E-04
		2 d	8,32E+05	3,46E+09	5,05E-12	0,99	1,79E-03
		6 d	8,04E+05	3,07E+09	4,39E-12	0,98	5,72E-04
		Prom	8,47E+05	3,71E+09	4,46E-12	0,98	1.24E-03

En resumen, los resultados obtenidos para el ensayo de inmersión estática, permitieron inferir que el biodiesel de palma de aceita fue más corrosivo que el diesel de origen fósil sobre fundiciones de hierro gris con diferencias entre 0,02037 mpy para temperatura ambiente (291k) a 0,03832 mpy en condición de oxidación cíclica y que el aumento de la temperatura tiene un efecto negativo en la velocidad de corrosión independientemente del combustible. Sin embargo, en condiciones oxidación cíclica el comportamiento corrosivo del diesel fósil se magnificó y tendió a disminuir la diferencia entre los 2 combustibles de 8,3 veces mayor a temperatura ambiente a 2,6 veces mayor en condiciones de oxidación cíclica. Adicionalmente, la presencia de grafito en la fundición potencializa la formación de óxidos y en consecuencia la corrosión por picadura. Así mismo, los resultados del ensayo de espectroscopia de impedancia electroquímica ratificaron una menor resistencia promedio a la corrosión de las 144h (6 días) de evaluación del material expuesto a biodiesel que en promedio fue de 3,71 GOhm comparado a la del diesel que fue de 6,69 GOhm.

3.2.2 Análisis de los efectos corrosivos por diesel y biodiesel sobre carburo de niobio depositado en fundición de hierro gris por TRD.

Los resultados de los ensayos de inmersión estática para los carburos de niobio depositados por la técnica de TRD sobre fundición de hierro gris se presentan en la Ilustración 71. Las velocidades de corrosión fueron de 0,001mpy hasta 0,011mpy para el diesel y de 0,009mpy hasta 0,018mpy para el biodiesel a temperatura ambiente (291K) y condición de oxidación cíclica respectivamente, siendo en promedio 3 veces menores a las obtenidas sobre la fundición donde el valor mínimo obtenido para biodiesel fue de 0,023mpy. Se observó en general que los ensayos con biodiesel tienen mayores valores de velocidad de corrosión, con una diferencia entre el diesel y el biodiesel de 8,05 mpy a temperatura ambiente de 11,05 mpy a 313K y de 6,85 mpy para OC. La velocidad de corrosión guardó una relación de proporcionalidad con la temperatura en cada uno de los sistemas evaluados.

La velocidad de corrosión del diesel fue similar para los ensayos de inmersión estática a temperaturas de 291K y 313K (entre 0,001 a 0,0013 mpy), pero en el caso de la OC aumento

10 veces (0,011 mpy), posiblemente debido a la mayor reactividad del azufre presente en el combustible a altas temperaturas y a las condiciones de presión que inciden sobre el material teniendo un efecto negativo en la resistencia del recubrimiento. Es importante indicar que la mayor velocidad de corrosión de los tratamientos con diesel (0,01121 mpy), fue apenas mayor a la menor velocidad obtenida para los tratamientos con biodiesel (0,00906 mpy). Para el caso del biodiesel la velocidad de corrosión apenas se duplico indicando mejor resistencia del carburo a los efectos de la temperatura y del combustible. Se pudo constatar que el delta de velocidad entre los tratamientos con diesel y biodiesel tendió a disminuir con el aumento de la temperatura y que el recubrimiento de carburo de niobio triplico la resistencia a la corrosión respecto a la fundición de hierro gris, evidenciando que el recubrimiento cumplió su función protectora adecuadamente.

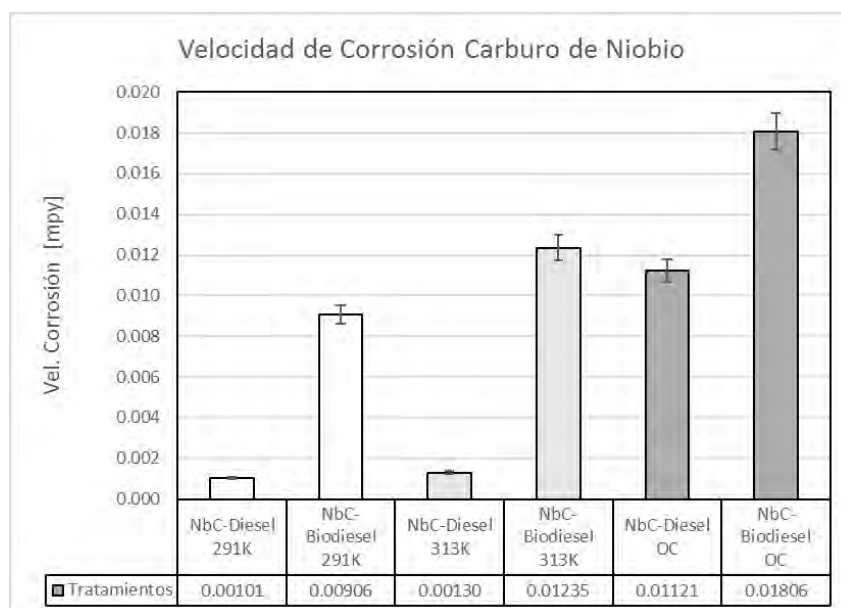


Ilustración 71. Velocidad de corrosión determinada por inmersión estática para recubrimientos de carburo de niobio Vs Medio corrosivo-Temperatura.

El ensayo de variación de masa por unidad de área en condición de oxidación cíclica para el recubrimiento de carburo de niobio se observó que durante el tiempo de evaluación se obtuvieron valores positivos para los dos combustibles indicando crecimiento de óxidos de

niobio en la superficie del material. En los dos casos se observó un comportamiento relativamente similar de la variación de masa durante los 350 ciclos asociado posiblemente a una baja reactivada independientemente del combustible y mayor adherencia de los óxidos formados por una mayor rugosidad comparados con la fundición. En general el biodiesel presentó mayor formación de óxidos durante el tiempo de evaluación y a partir del ciclo 200 se observó un comportamiento estable para los 2 combustibles consistentes con la estabilización de las reacciones en la superficie. En el caso del biodiesel el comportamiento fue estable desde el ciclo 50 y el diesel presentó una menor velocidad de reacción inicial con un crecimiento de óxidos hasta el ciclo 100 y posterior estabilización. El recubrimiento de carburo de niobio sumergido en biodiesel presentó una mayor variación de masa comparado al diesel. Sin embargo, los valores observados a partir del ciclo 200 presentaron una pequeña diferencia media entre los dos combustibles de 0.046mg/cm^2 indicando que su comportamiento es relativamente similar, lo cual fue consistente con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos de pérdida de masa (Ilustración 72).

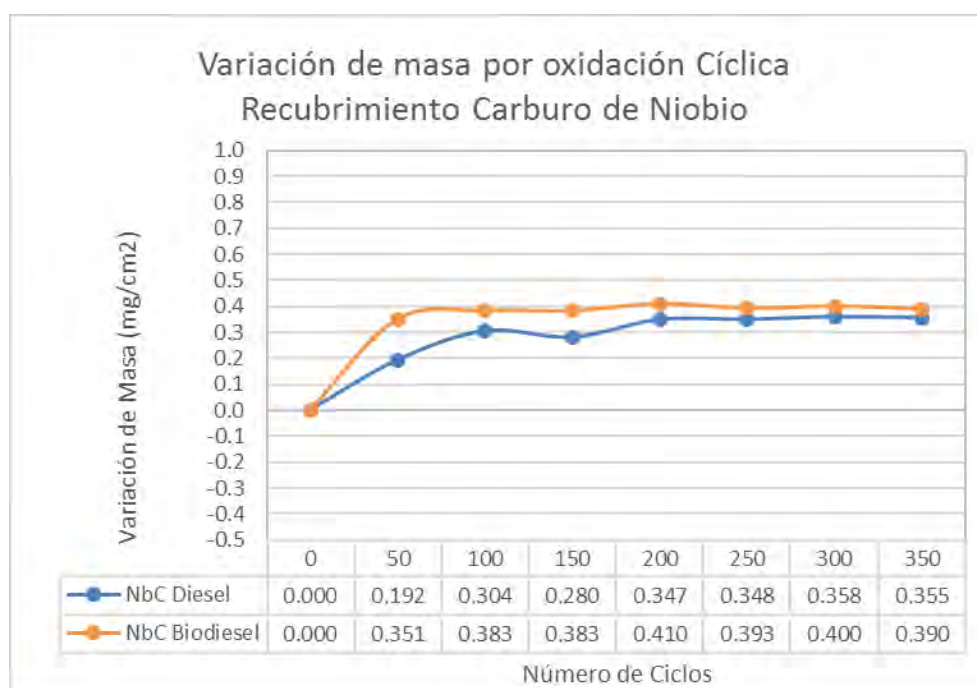
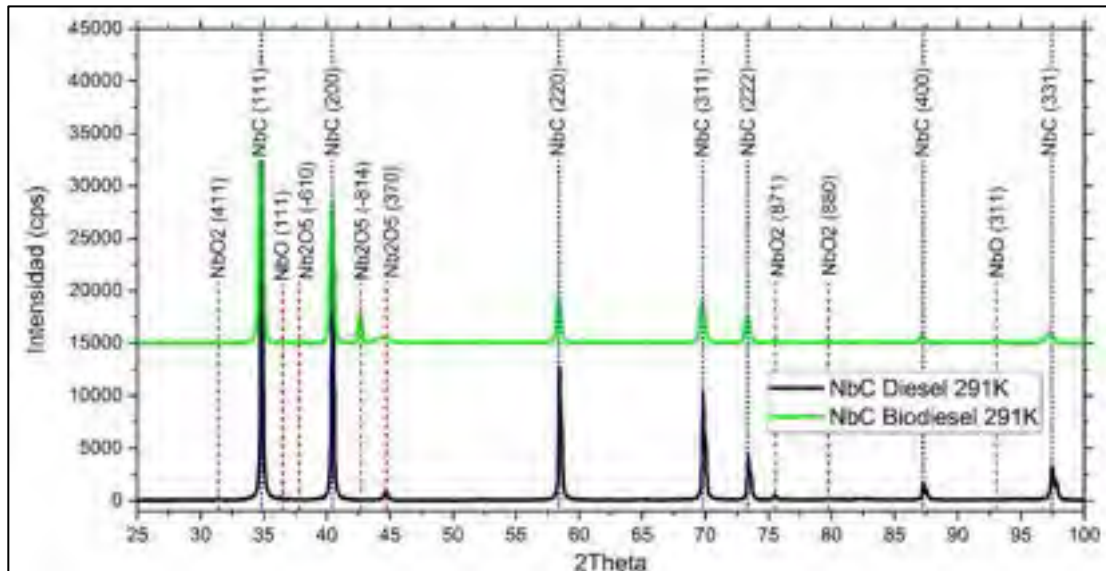
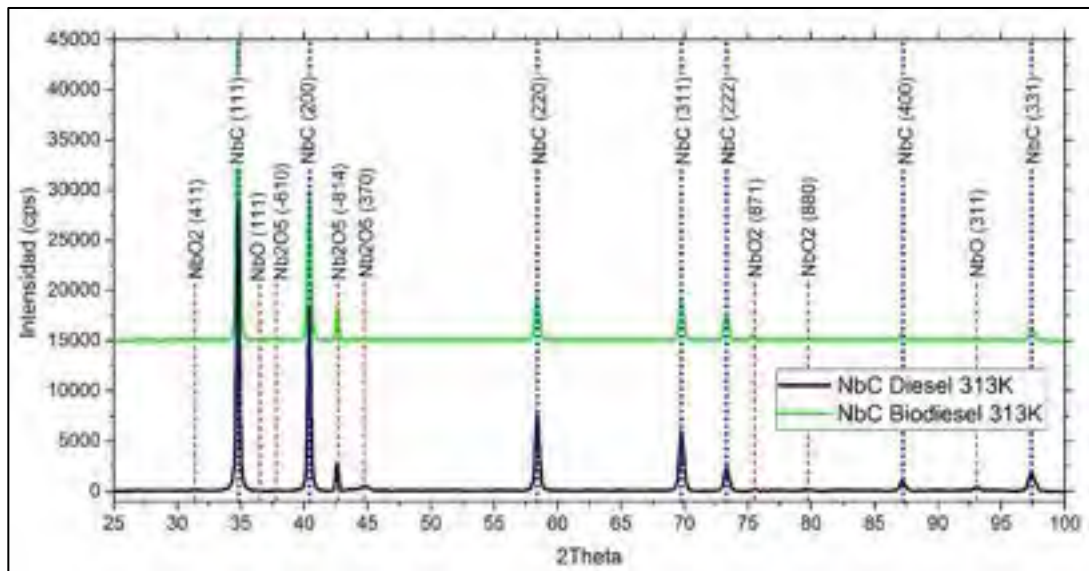


Ilustración 72. Variación de masa por unidad de área de ensayo de inmersión en condición de oxidación cíclica para recubrimiento de carburo de niobio en combustibles diesel y biodiesel por 350 ciclos (575h).

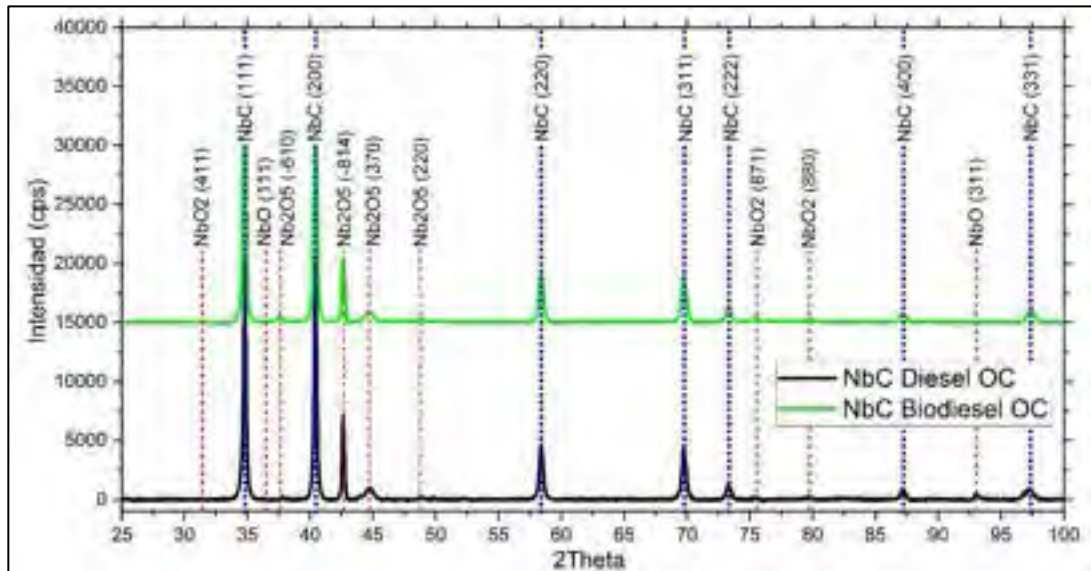
Los difractogramas de rayos X realizados sobre el recubrimiento de carburo de niobio posterior al ensayo de corrosión, mostraron la presencia de picos adicionales a los obtenidos en la caracterización inicial del recubrimiento, indicando la posible formación de productos de corrosión a partir de la interacción con los combustibles y la temperatura. Los picos formados presentaron intensidades relativas menores a las observadas a la fundición (entre 0,3% y 2%), excepto para 2 picos de Nb_2O_5 que mostraron intensidades relativas de 10% (-814) y 4% (370). El análisis del espectro de difracción de rayos X, para el ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica permitió identificar principalmente 3 especies de óxidos de niobio presentes en la superficie del recubrimiento NbO , NbO_2 y Nb_2O_5 (Ilustración 73). Los patrones de difracción usados correspondieron a las cartas patrón JCPDS 00-042-1125 para el NbO , JCPDS 01-082-1141 para el NbO_2 y JCPDS 00-037-1468 el Nb_2O_5 . La intensidad relativa de los picos de óxido de niobio en los tratamientos con biodiesel fue mayor que para su homólogo en las 3 temperaturas evaluadas al igual que en la fundición, consistente con una mayor presencia de productos de corrosión cristalinos de corto alcance con diferentes orientaciones. La temperatura tendió a establecer mayores intensidades para planos preferenciales específicos en las especies de óxidos formados y en consecuencia se obtuvieron intensidades relativas mayores y picos más definidos, para Nb_2O_5 en los planos cristalinos (-814), (370) y para NbO en el plano cristalino (311). La intensidad relativa está directamente relacionada a la cantidad presente del compuesto y al grado de cristalinidad, en consecuencia, la mayor intensidad relativa de los picos de óxidos en direcciones preferenciales se asocia a la formación de capas de mayor tamaño. No se observaron picos de hierro lo cual indicó que la corrosión no superó la capa de sustrato. Estas especies de óxidos fueron reportados en estudios previos sobre carburos de niobio sumergidos en soluciones de NaCl al 3.5%wt [30, 32].



a) Difractograma de rayos X para recubrimiento carburo de niobio (TRD 1223K-4h) por ensayo de inmersión estática a temperatura ambiente (291K) posterior a 1320h de ensayo.



b) Difractograma de rayos X para recubrimiento de carburo de niobio (TRD 1223K-4h) por ensayo de inmersión estática a temperatura constante de 313K posterior a 1320h de ensayo.



c) Difractograma de rayos X para recubrimiento de carburo de niobio (TRD 1223K-4h) por ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica posterior a 1320h de ensayo.

Ilustración 73. Difractogramas de rayos X de productos de corrosión sobre carburo de niobio.

Al igual que la fundición, los recubrimientos de carburo de niobio con mayor velocidad de corrosión (sistema biodiesel en condiciones de oxidación cíclica), fueron analizados por la técnica de microscopia electrónica de barrido SEM-FEG, para observar los efectos superficiales. Se observó una superficie regular con una baja densidad de picaduras comparado con las muestras de fundición. Las picaduras tienen una distribución aleatoria, con un tamaño medio de $2\mu\text{m}$, sin embargo, se presentó una picadura aislada de tamaño $50\mu\text{m}$, en una región con presencia de poros. Las aristas de la picadura fueron irregulares y escalonadas, consistentes con un sistema de fractura frágil en capas, por corrosión intergranular de materiales duros (Ilustración 74) [134]. Adicionalmente, se constató la presencia de productos de corrosión en los límites de grano, los cuales remueven los granos de carburo total o parcialmente dando paso a procesos de corrosión por picadura. Los óxidos al interior de la picadura crecieron a una velocidad mayor dando lugar a capas densas bajo las cuales se propaga la picadura como se observó en la Ilustración 75. Esto, confirma los resultados de DRX, donde se observaron picos de alta intensidad para el Nb_2O_5 .

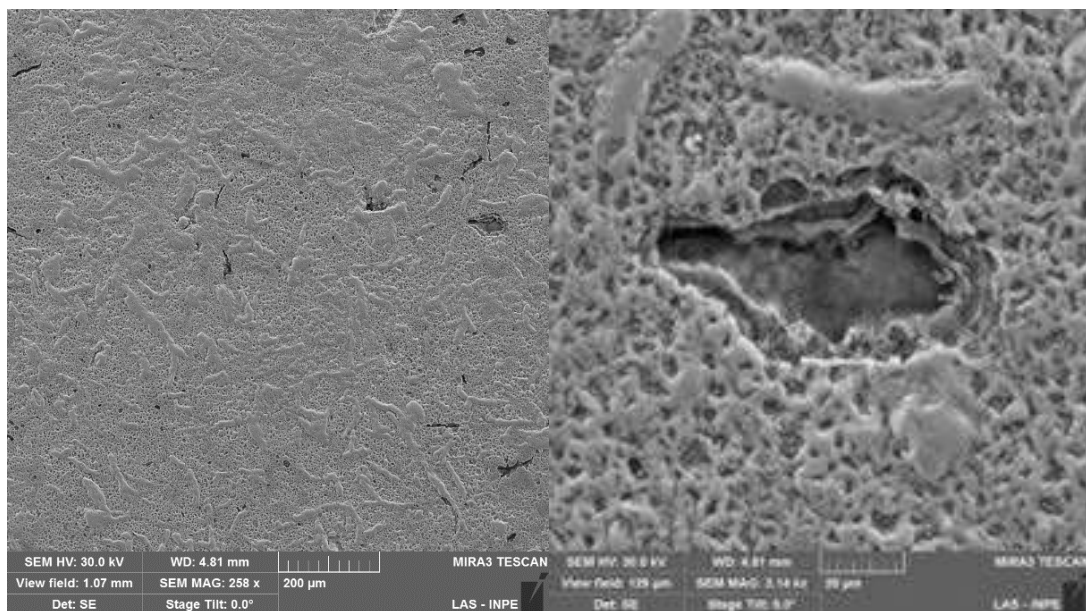


Ilustración 74. Micrografías SEM a 250x y 2000x de formación de picaduras sobre recubrimientos de carburo de niobio por biodiesel en condición de oxidación cíclica.

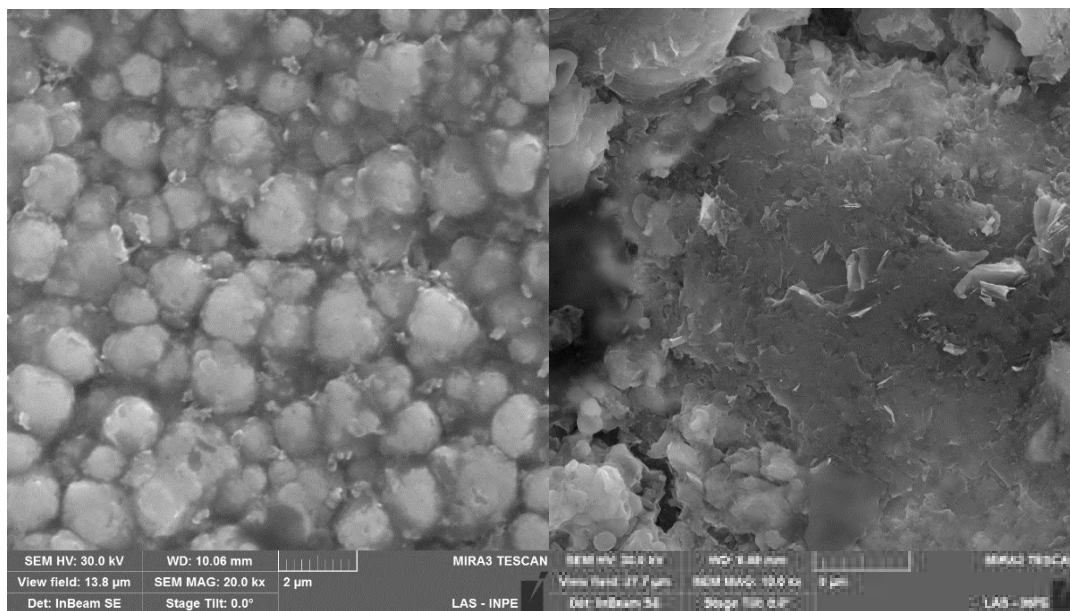


Ilustración 75. Micrografías SEM a 20000x y 10000x, de procesos de corrosión intergranular sobre recubrimientos de carburo de niobio por biodiesel y capas de óxido de niobio en condición de oxidación cíclica.

A partir de los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica realizados sobre los recubrimientos de carburo de niobio, se construyeron los diagramas de Nyquist y Bode para el Diesel (Ilustración 76) y para el biodiesel (Ilustración 77). Se observó, que la resistencia de la solución fue mayor en el caso del diesel que del biodiesel y que esta resistencia decreció para el segundo caso en función del tiempo debido al aumento de los productos de corrosión, auto oxidación y presencia de iones metálicos aportados desde la superficie del material. Los diagramas de Nyquist mostraron una distribución compuesta por 2 semicírculos traslapados que se relacionó a dos procesos electroquímicos, el primero correspondió a los efectos de la doble capa en la superficie y el segundo al efecto de la capa de recubrimiento. El diagrama de Nyquist mostró que a la frecuencia más alta los tratamientos tienen valores altos de ángulo de desfase y bajos de módulo de impedancia debido a la alta resistencia de la solución. Adicionalmente, a altas frecuencias se alcanza un valor máximo de ángulo de desfase consistente con formación de capas de óxidos de niobio (impedancia capacitiva máxima), pero aproximadamente a partir de 1000 Hz el ángulo comenzó a decrecer hasta valores cercanos a cero indicando que el comportamiento del sistema tendió a ser resistivo teniendo los valores máximos del módulo de la impedancia. Al igual que para la fundición, se observó un aumento de la resistencia a la polarización hasta las 24h de evaluación y luego desciende hasta valores más estables y constantes. Este comportamiento está relacionado a la alta resistividad del combustible y la formación de óxidos pasivantes superficiales que ceden rápidamente lo que hizo que la resistencia decrezca. El comportamiento del recubrimiento frente a la corrosión fue similar para los 2 combustibles y mostró un aumento de la resistencia a la corrosión comparado con fundición de hierro, mostrando sus bondades como alternativa de solución al ataque corrosivo por biodiesel y como material protector de la fundición de hierro gris.

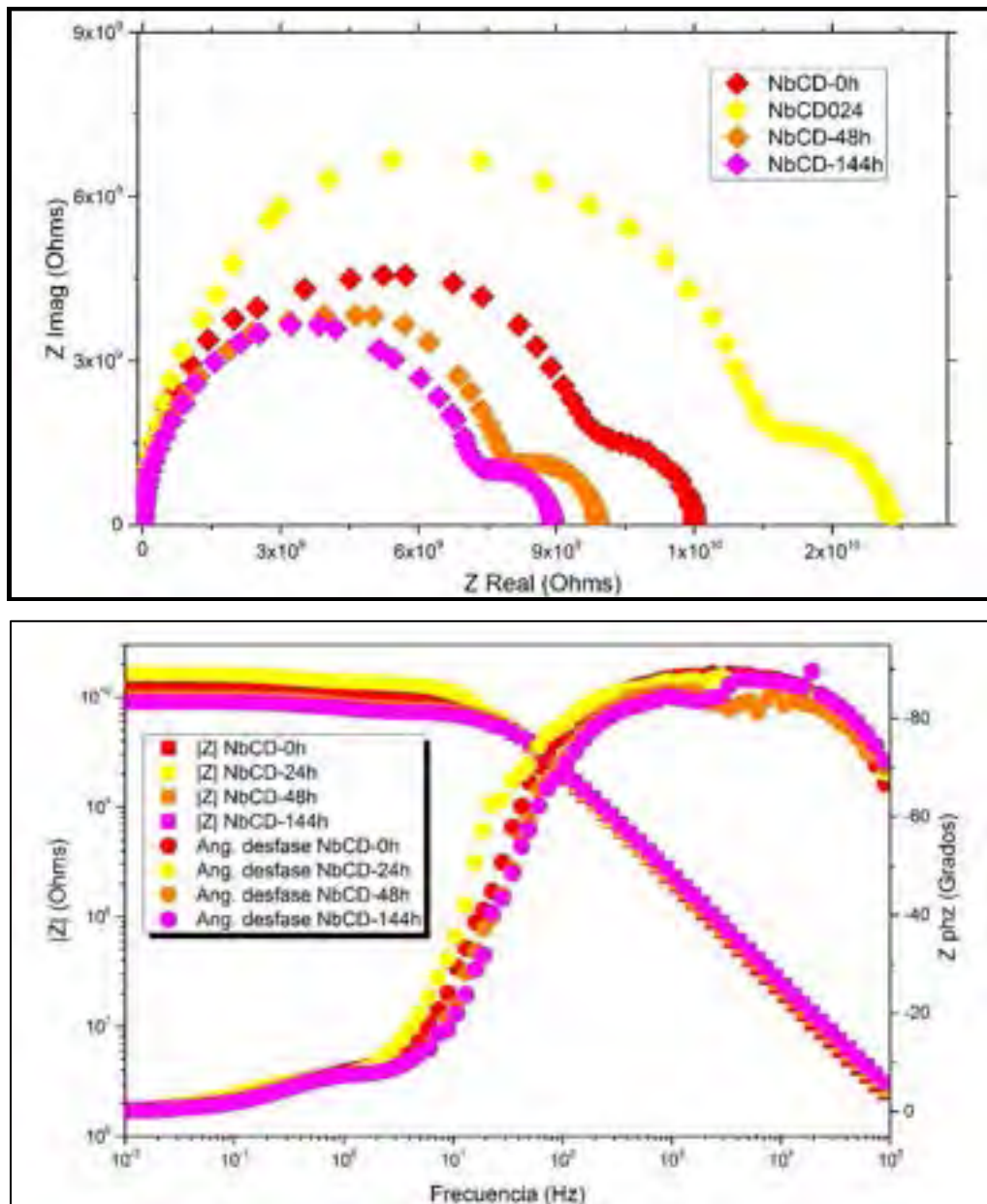


Ilustración 76. Diagramas experimentales de Nyquist y Bode a 1h, 24h, 48h y 144h para recubrimientos de carburo de niobio usando combustible diesel y temperatura de ensayo de 291K.

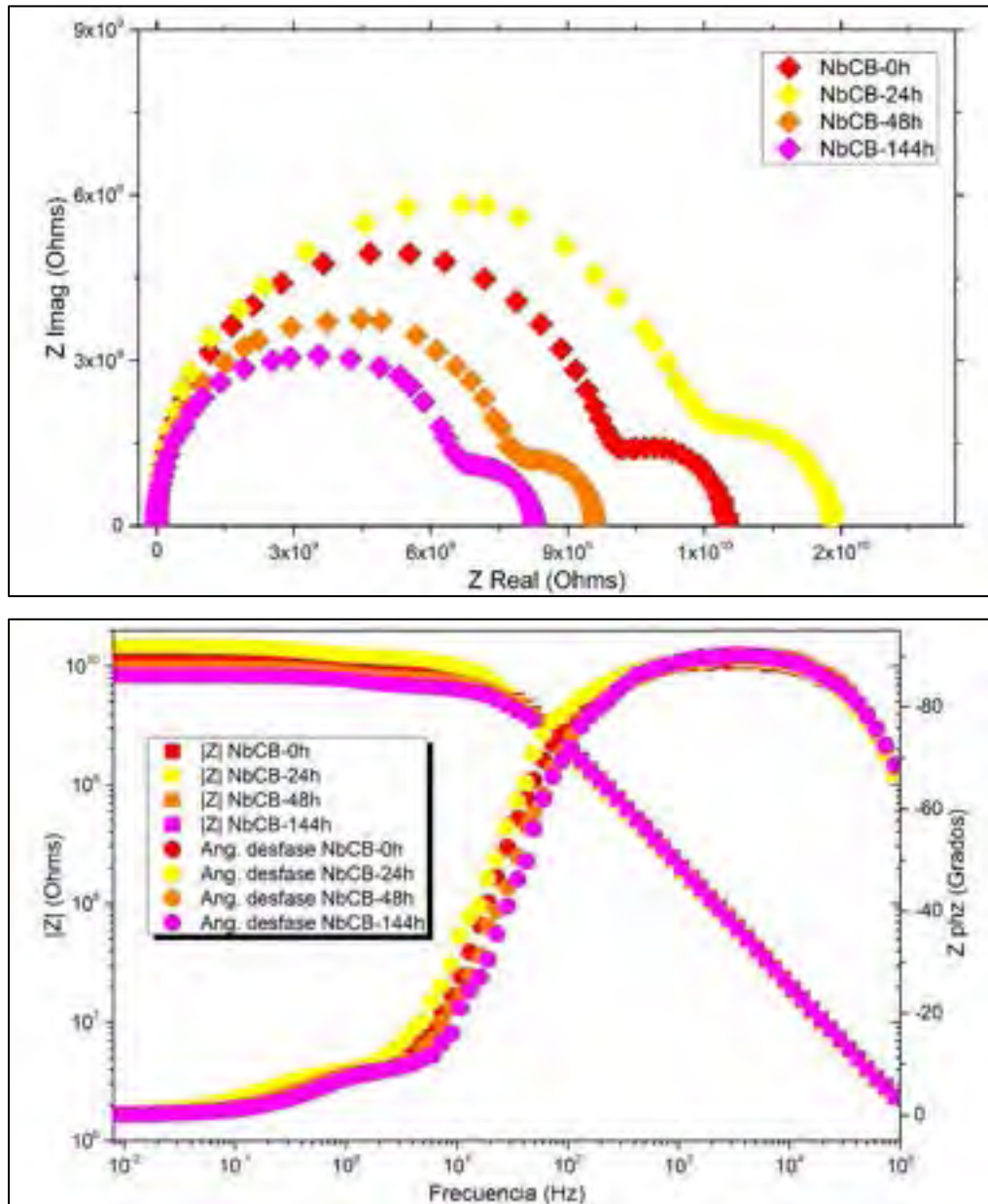


Ilustración 77. Diagramas experimentales de Nyquist y Bode a 1h, 24h, 48h y 144h para recubrimientos de carburo de niobio usando combustible biodiesel y temperatura de ensayo de 291K.

El análisis grafico tanto de los diagramas de Nyquist como de Bode del recubrimiento de carburo de niobio, para los dos combustibles permitió estimar la resistencia a la polarización y la capacitancia de cada sistema como se muestra en la Tabla 32. Los resultados permitieron

establecer que la resistencia a la polarización (R_p), al igual que en el caso de la fundición de hierro gris varía en función del tiempo indicando que la superficie del material reaccionó activamente con los dos combustibles y que esta interacción fue más reactiva a mayor tiempo. El menor valor obtenido para la R_p en el sistema con diesel se obtuvo a las 144h (día 6) y fue de 9,12GOhm, y para el caso del biodiesel fue de 8,95GOhm, con una diferencia entre tratamientos de 0,17GOhm. Adicionalmente, se observó que durante el tiempo de evaluación la resistencia a la polarización del sistema con biodiesel presentó un comportamiento similar comparado al sistema con diesel, sin embargo, la variación en función del tiempo tuvo el mismo comportamiento para los 2 sistemas. Esto permitió inferir que frente al recubrimiento de carburo de niobio no se observaron diferencias significativas en el comportamiento en función del combustible. La resistencia máxima del sistema se dio para un tiempo de 24h posiblemente debido a la formación de óxidos pasivantes en la superficie, siendo mayor para el sistema diesel (16,3GOhm) comparado al sistema biodiesel (14,8GOhm).

Tabla 32. Resultados del análisis grafico del ensayo EIS para recubrimiento de carburo de niobio.

Recubrimiento de carburo de niobio - análisis grafico							
t	Diesel NbC						
	Rs	Rs+Rp	Rp	Z''max	f(Z''max)	Desfase max	Cd
1 h	9,83E+05	1,20E+10	1,20E+10	4,56E+09	19,21	89,16	6,90E-13
1 d	9,79E+05	1,63E+10	1,63E+10	6,67E+09	16,28	88,47	6,00E-13
2 d	9,80E+05	9,90E+09	9,90E+09	3,82E+09	28,58	85,63	5,63E-13
6 d	9,78E+05	9,12E+09	9,12E+09	3,65E+09	35,51	89,57	4,92E-13
Prom	9,80E+05	1,18E+10	1,18E+10	4,68E+09	24,90	88,21	5,86E-13
t	Biodiesel NbC						
	Rs	Rs+Rp	Rp	Z''max	f(Z''max)	Desfase max	Cd
1 h	8,90E+05	1,25E+10	1,25E+10	4,94E+09	22,98	89,22	5,54E-13
1 d	8,98E+05	1,48E+10	1,48E+10	5,83E+09	16,28	89,92	6,61E-13
2 d	8,91E+05	9,59E+09	9,59E+09	3,76E+09	22,98	89,47	7,22E-13
6 d	8,59E+05	8,95E+09	8,95E+09	3,09E+09	28,58	89,98	6,22E-13
Prom	8,85E+05	1,15E+10	1,15E+10	4,41E+09	22,70	89,64	6,40E-13

Los resultados obtenidos de la resistencia a la polarización, fueron graficados en función del tiempo para cada sistema de combustible en la Ilustración 78. Como se mencionó

anteriormente, la resistencia a la corrosión fue similar para los 2 sistemas, siendo mayor para las 24h de ensayo posiblemente por la formación de óxidos pasivantes y con tendencia a estabilizarse a partir de las 48h. Se ratifica, que para el recubrimiento de carburo de niobio el tipo de combustible no mostró una influencia sobre los procesos electroquímicos que ocurrieron en el sistema.

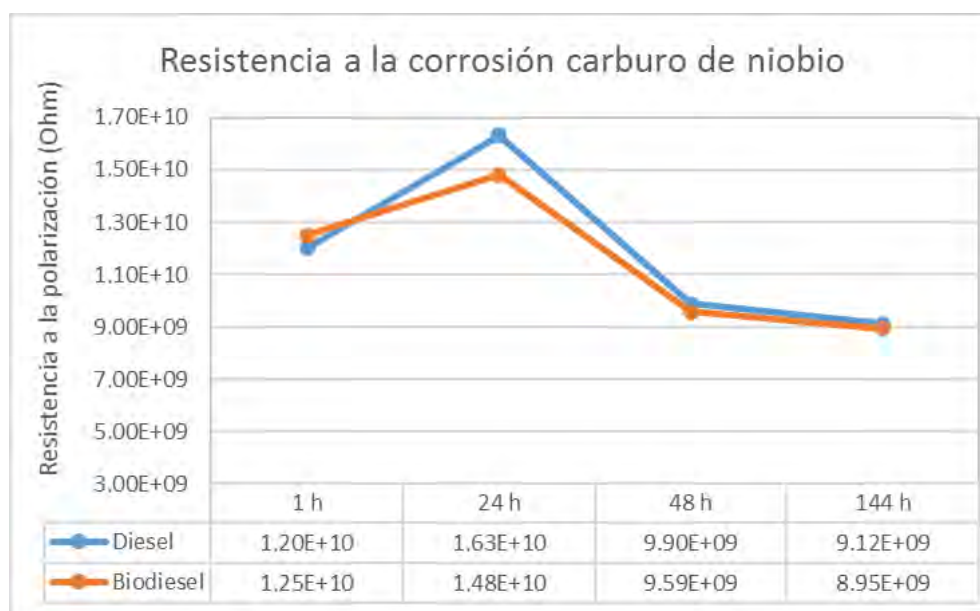


Ilustración 78. Resistencia a la polarización por análisis grafico del diagrama de Nyquist para el recubrimiento de carburo de niobio.

Debido a la geometría de 2 semicírculos traslapados del diagrama de Nyquist presentados en la Ilustración 76 e Ilustración 77, los datos fueron analizados usando un circuito equivalente tipo metal-recubrimiento, que correspondió a un arreglo de doble conjunto RC en paralelo como se muestra en la Ilustración 79 [30, 122]. En este caso tanto la resistencia del recubrimiento (RNbC) como el CPE asociado al recubrimiento (CPENbC), correspondieron a la impedancia al paso de iones a través del recubrimiento y la resistencia de la doble capa (Rdl) y el elemento de fase constante de la doble capa (CPEdl) estaban asociados a las interacciones presentes en la interfase recubrimiento y medio corrosivo.

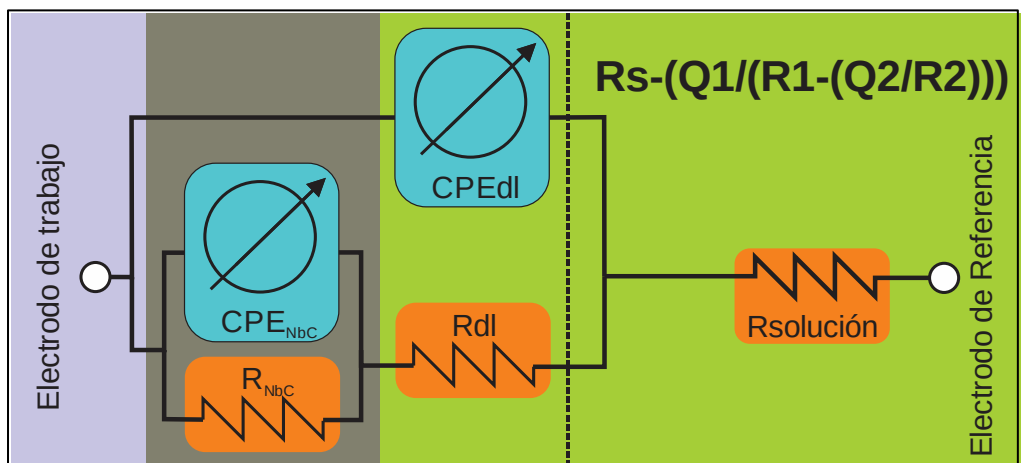


Ilustración 79. Circuito equivalente usado en el análisis EIS para el sistema de recubrimiento de carburo de niobio-combustible.

Los resultados obtenidos a partir de la simulación del circuito equivalente para los recubrimientos de carburo de niobio son mostrados en la Tabla 33. El valor del coeficiente de idealidad (n), para todos los tratamientos fue cercano a uno, indicando nuevamente que los dos CPE presentes en el circuito tienen comportamientos completamente capacitivos. El coeficiente de idealidad (n) del elemento de fase constante asociado a la doble capa fue relativamente constante en función del tiempo indicando que la superficie no tiene cambios importantes durante el tiempo del ensayo. Los resultados obtenidos a partir del ajuste a un circuito eléctrico tienen gran similitud con los experimentales, ratificado por los valores de ajuste obtenidos para cada sistema. La resistencia de la doble capa tuvo valores similares para los 2 combustibles que oscilaron entre 6,5GOhm a 13,5GOhm. Se concluye que la superficie del recubrimiento reaccionó a la misma velocidad independientemente del combustible con el que se encontraba en contacto. La resistencia a la corrosión del recubrimiento osciló entre 8,93GOhm a 16,3GOhm, mostrando un comportamiento variable en función del tiempo y no del combustible.

Tabla 33. Resultados de los componentes eléctricos del circuito equivalente para recubrimientos de carburo de niobio a partir del ensayo EIS.

COMB.	t	Rsol. (Ohms)	Rdl (Ohms)	RNbC (Ohms)	Rp. (Ohms)	CPEdl (S*s ^a)	(n)dl	CPENbC (S*s ^a)	(m) NbC	Ajuste
DIESEL	1 h	9,40E+05	9,33E+09	2,66E+09	1,20E+10	7,97E-13	0,998	8,14E-11	0,920	3,30E-04
	1 d	9,47E+05	1,35E+10	2,77E+09	1,63E+10	8,76E-13	0,981	1,93E-10	0,945	7,77E-04
	2 d	9,46E+05	7,85E+09	2,04E+09	9,89E+09	8,09E-13	0,986	1,44E-10	0,937	1,32E-03
	6 d	9,44E+05	7,23E+09	1,70E+09	8,93E+09	7,82E-13	0,980	1,65E-10	0,946	6,25E-04
	Prom	9,44E+05	9,48E+09	2,29E+09	1,18E+10	8,16E-13	0,986	1,46E-10	0,937	7,63E-04
BIOD	1 h	8,80E+05	9,92E+09	2,53E+09	1,24E+10	7,58E-13	0,992	1,37E-10	1,00	3,24E-04
	1 d	8,77E+05	1,16E+10	2,94E+09	1,47E+10	8,18E-13	0,998	1,08E-10	0,993	6,93E-04
	2 d	8,35E+05	7,61E+09	1,97E+09	1,05E+10	7,42E-13	0,998	8,20E-11	1,00	8,22E-04
	6 d	8,14E+05	6,50E+09	1,74E+09	9,14E+09	7,70E-13	0,998	7,32E-11	0,999	7,89E-04
	Prom	8,52E+05	9,36E+09	2,33E+09	1,17E+10	7,72E-13	0,996	1,00E-10	0,998	6,57E-04

A partir de los resultados obtenidos para los ensayos de inmersión estática, se evidenció que los recubrimientos de carburo de niobio tienen un efecto positivo en cuanto a la velocidad de corrosión por biodiesel con una disminución de 0,04402mpy en OC y diesel con una disminución de 0,01255mpy en OC, comparado al tratamiento con fundición de hierro gris. Esto pudo ser atribuido principalmente a estructuras cristalinas con enlaces más fuertes que los presentes en la fundición. Los procesos corrosivos observados se dieron por corrosión intergranular seguidos por picaduras, con densidad considerablemente menor comparado a la fundición de hierro gris. Así mismo, la temperatura tiene un efecto negativo sobre la velocidad de corrosión, ya que agrega energía al sistema, favoreciendo las reacciones químicas que forman los óxidos de niobio. Finalmente, la resistencia a la corrosión no mostró diferencias significativas entre el combustible diesel (11,8GOhm) y biodiesel (11,7GOhm), indicando que durante los 6 días de evaluación el recubrimiento presentó comportamientos iguales para los 2 combustibles usados.

3.2.3 Análisis de los efectos corrosivos por diesel y biodiesel sobre carburo de vanadio depositado en fundición de hierro gris por TRD.

Los resultados de los ensayos de inmersión estática para los carburos de vanadio depositados por la técnica de TRD sobre fundición de hierro gris se presentan en la Ilustración 80. Las velocidades de corrosión calculadas a partir de la pérdida de masa fueron de 0,0024mpy hasta 0,0151mpy para el diesel y de 0,0152mpy hasta 0,0343mpy para el biodiesel a temperatura ambiente (291K) y oxidación cíclica respectivamente. Las velocidades de corrosión del recubrimiento fueron en promedio 2 veces menores a las obtenidas sobre la fundición de hierro gris. Se observó en general que los ensayos con biodiesel tienen mayores valores de velocidad de corrosión y que esta aumentó con la temperatura. Sin embargo, a temperaturas menores a 313K, la velocidad de corrosión tendió a la estabilidad, pero se incrementó considerablemente (6 a 9 veces mayor que a temperatura ambiente), en condiciones oxidación cíclica. Las velocidades de corrosión en función de los combustibles mostraron una diferencia mayor que para el recubrimiento de carburo de niobio, indicando que el carburo de vanadio fue más reactivo frente al biodiesel, en consecuencia, relativamente menos efectivo frente a la corrosión.

La diferencia entre los tratamientos con diesel y biodiesel para cada temperatura tendió a disminuir con el aumento de la misma. El recubrimiento de carburo de vanadio duplicó en general la resistencia a la corrosión del sustrato, evidenciando que el recubrimiento cumplió su función protectora.

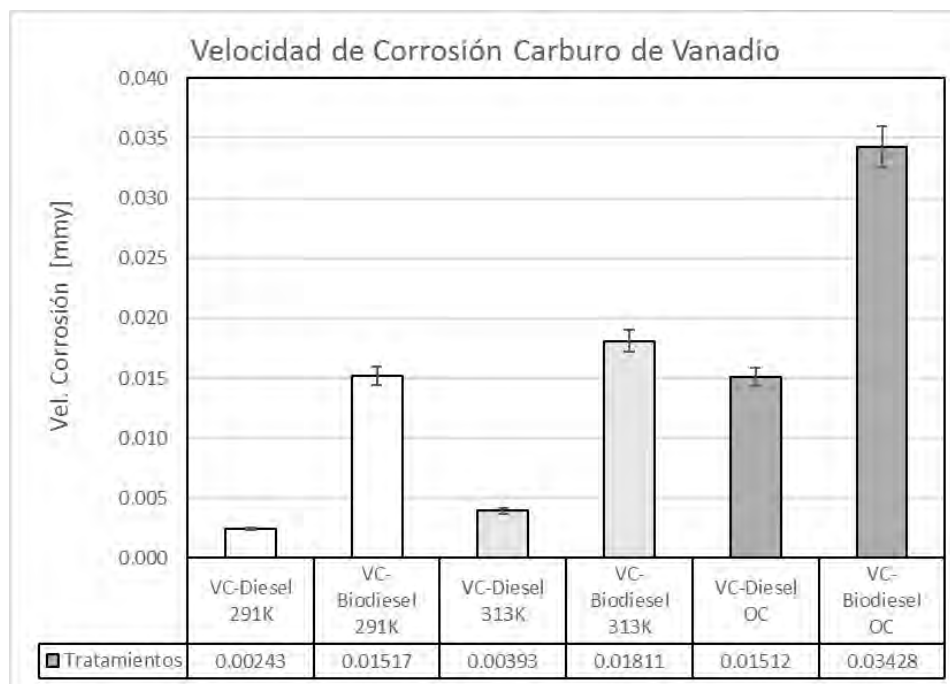


Ilustración 80. Velocidad de corrosión determinada por inmersión estática para recubrimientos de carburo de vanadio Vs Medio corrosivo-Temperatura.

El ensayo de variación de masa por unidad de área en condición de oxidación cíclica para el recubrimiento de carburo de niobio se observó que durante el tiempo de evaluación los valores obtenidos fueron positivos para los dos combustibles indicando el crecimiento de óxidos de vanadio sobre la superficie del material. En los dos casos se observó un comportamiento similar de variación de masa durante los primeros 50 ciclos donde se dio un crecimiento acelerado de óxidos con buena adherencia. A partir del ciclo 50 se observó una pérdida continua de masa asociado posiblemente a fractura y desprendimiento de los óxidos debido en el proceso de limpieza. El máximo para el caso del diesel se alcanzó a los 50 ciclos ($0,862 \text{ mg/cm}^2$) y para el biodiesel a 100 ciclos ($-0,924 \text{ mg/cm}^2$), indicando una mayor tasa de reactividad de la superficie del material con el biodiesel. En los dos combustibles a partir del momento en el que se alcanzó el mínimo se observó una tendencia decreciente con pendiente menor para el caso del biodiesel, indicando una mayor tasa de crecimiento de óxidos en la superficie expuesta al biodiesel ya que la se supone una superficie de anclaje igual para los dos tratamientos. El recubrimiento sumergido en biodiesel presentó una mayor

tasa de oxidación de lo cual se pudo inferir su mayor reactividad y menor resistencia a la corrosión consistente con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos de pérdida de masa (Ilustración 81).

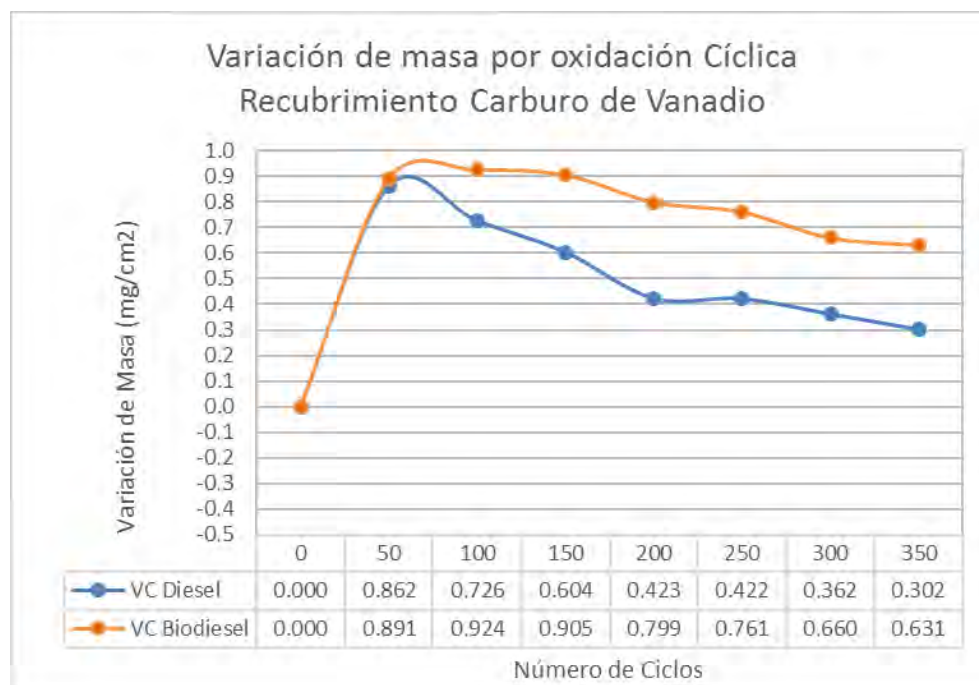
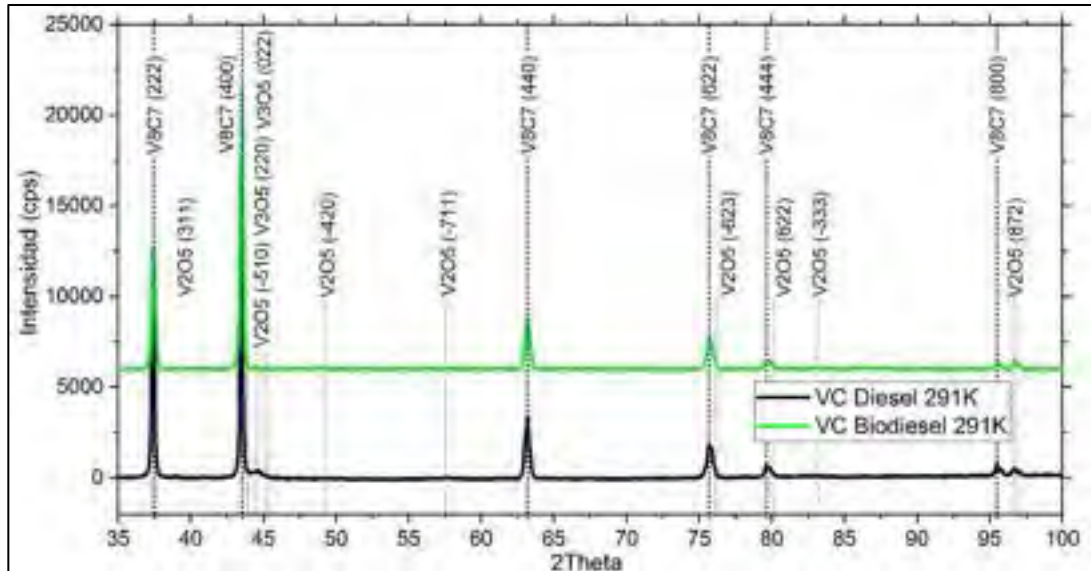


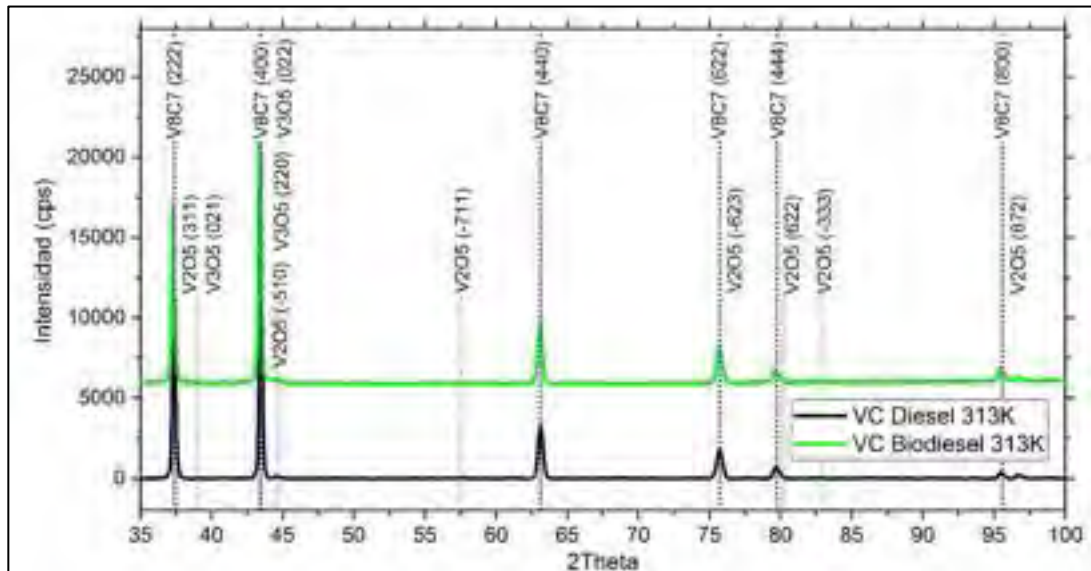
Ilustración 81. Variación de masa por unidad de área en ensayo de inmersión en condición de oxidación cíclica para recubrimiento carburo de vanadio en combustibles diesel y biodiesel por 350 ciclos (575h).

Los difractogramas de rayos X realizados sobre carburo de vanadio posterior al ensayo de corrosión, mostraron la presencia de picos adicionales a los obtenidos en la caracterización inicial, evidenciando la formación de productos de corrosión a partir de la interacción con los combustibles. Los picos formados presentaron intensidades relativas bajas (entre 0,3% y 0,5%), siendo el óxido V_2O_5 el más representativo en el plano cristalino (872), indicando baja presencia de óxidos cristalinos de corto alcance sobre la superficie. El análisis permitió identificar principalmente 2 especies de óxidos de vanadio, V_2O_5 y V_3O_5 . Los patrones de difracción usados correspondieron a las cartas patrón JCPDS 00-054-0513 para el óxido V_2O_5 y JCPDS 01-071-0039 para el óxido V_2O_3 (Ilustración 82). La intensidad relativa de los picos de óxido de vanadio en los tratamientos de diesel y biodiesel fueron similares en

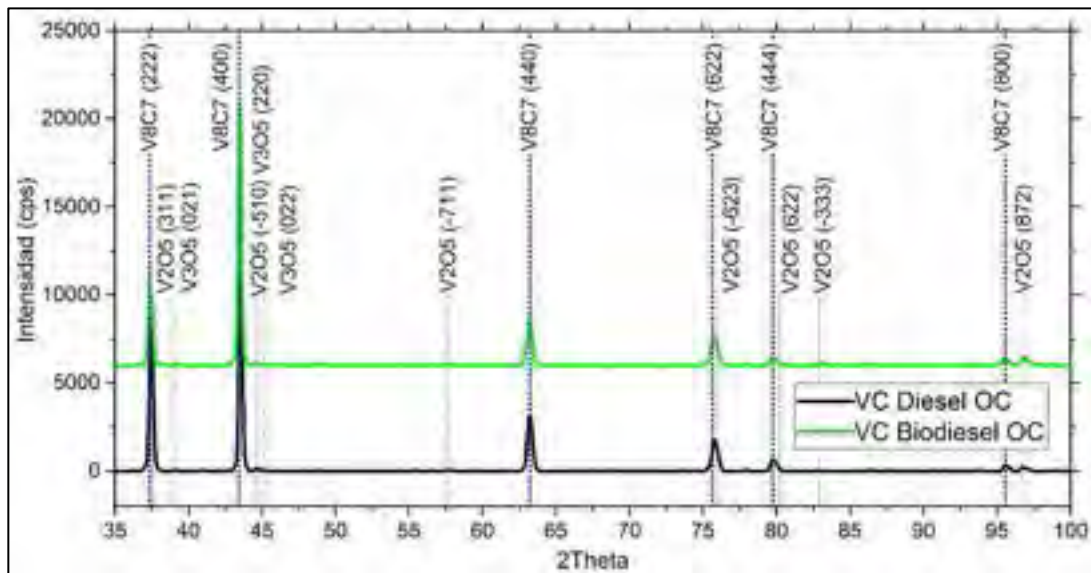
las 3 temperaturas evaluadas. La intensidad relativa menor está directamente relacionada a la cantidad presente del elemento en la superficie y al grado de cristalinidad del compuesto. No se observaron picos de hierro lo cual indicó que la corrosión no supero la capa de sustrato.



a) Difractograma de rayos X para recubrimiento carburo de vanadio (TRD 1223K-6h) por ensayo de inmersión estática a temperatura ambiente (291K) posterior a 1320h de ensayo.



b) Difractograma de rayos X para recubrimiento de carburo de vanadio (TRD 1223K-6h) por ensayo de inmersión estática a temperatura constante de 313K posterior a 1320h de ensayo.



c) Difractograma de rayos X para recubrimiento de carburo de vanadio (TRD 1223K-6h) por ensayo de inmersión estática en condición de oxidación cíclica posterior a 1320h de ensayo.

Ilustración 82. Difractogramas de rayos X de productos de corrosión sobre carburo de vanadio.

Los recubrimientos de carburo de vanadio sumergidos en biodiesel en condiciones de oxidación cíclica fueron analizados por la técnica microscopia electrónica de barrido SEM-FEG, debido a que tuvieron la mayor velocidad de corrosión, donde fue posible evidenciar los efectos superficiales del medio corrosivo. Se evidencio una superficie regular con mayor densidad de picaduras comparado con las muestras de carburo de niobio. Las picaduras tienen una distribución aleatoria, con un tamaño que oscila entre 2 μm y 5 μm . Las paredes de la picadura fueron irregulares y escalonadas, consistentes con un sistema de fractura frágil en capas, que inicia en los límites de grano (corrosión intergranular), forzando su desprendimiento y dando lugar a la picadura (Ilustración 83) [134]. Debido a la presencia de poros del recubrimiento se favorece que el biodiesel lo penetre más fácilmente, creando regiones de alta reactividad en función de una mayor auto-oxidación del biodiesel. Se observó la presencia de productos de corrosión al interior de las picaduras, pero no directamente sobre las zonas intergranulares de la superficie debido a su menor rugosidad que no permitió que estos se anclen fácilmente. Los óxidos al interior de la picadura al igual que en el carburo de niobio crecieron a una velocidad mayor, propagando la picadura como

se muestra en la Ilustración 84. Las micrografías confirman los resultados de DRX, ya que no se observó que las picaduras avanzaron lo suficiente para alcanzar el sustrato.

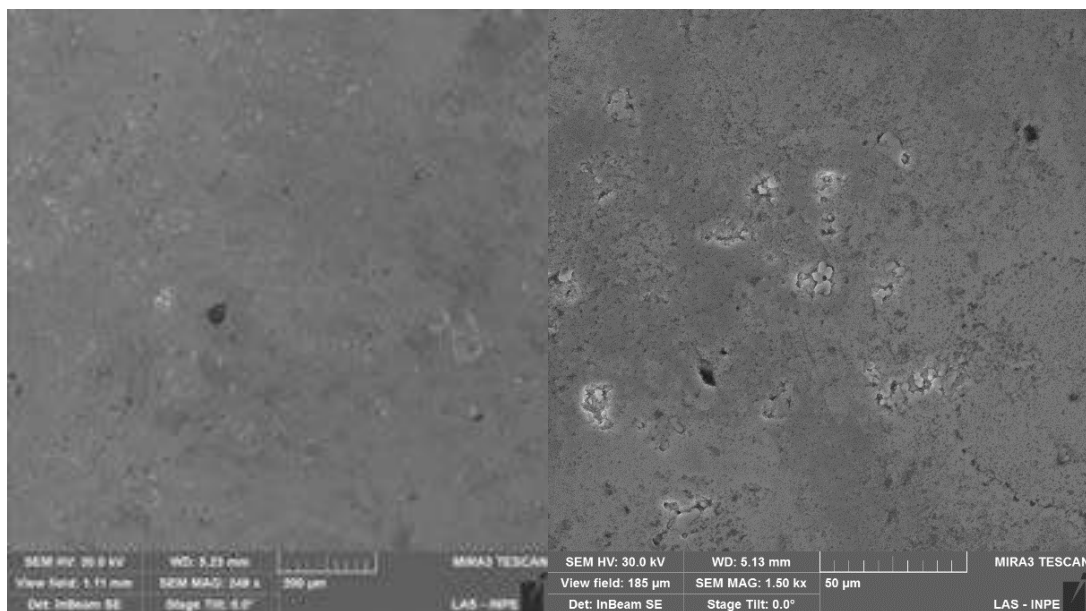


Ilustración 83. Micrografías SEM a 250x y 1500x de formación de picaduras sobre recubrimientos de carburo de vanadio por biodiesel en condición de oxidación cíclica.

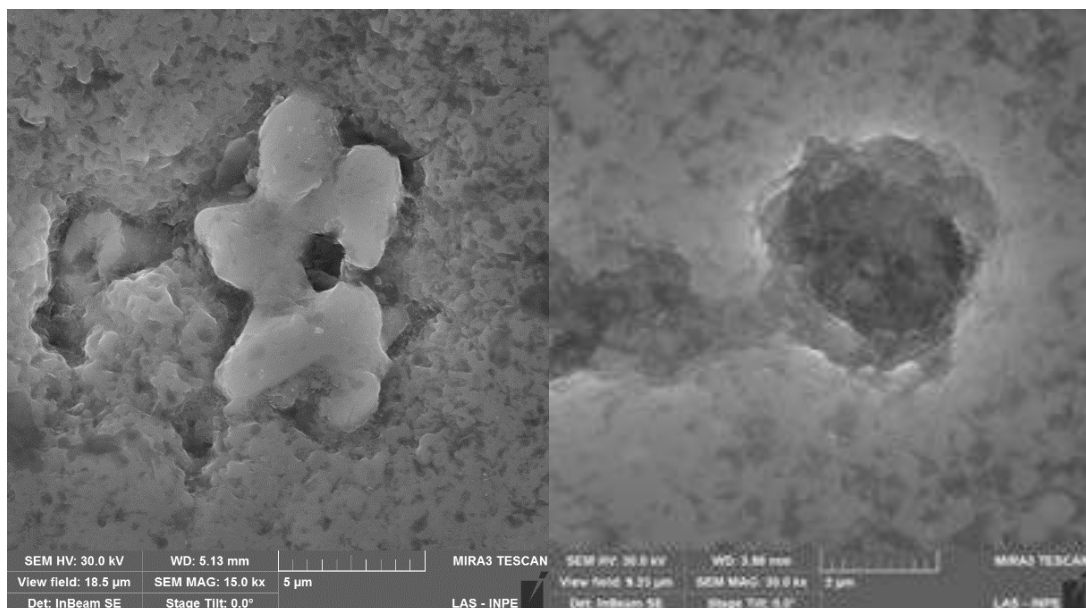


Ilustración 84. Micrografías SEM a 15000x y 30000x, sobre recubrimientos de carburo de vanadio de procesos de corrosión intergranular por biodiesel con óxido de vanadio en condición de oxidación cíclica.

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica permitieron construir los diagramas de Nyquist y de Bode partir de los ensayos realizados sobre los recubrimientos de carburo de vanadio, para el combustible Diesel y para el biodiesel como se muestra en la Ilustración 85 e Ilustración 86, respectivamente. Se observó, que la resistencia de la solución fue mayor en el caso del diesel que del biodiesel y que esta resistencia decreció en proporciones similares a las del carburo de niobio (para el caso del biodiesel guardó una relación inversamente proporcional al tiempo), en función de los procesos de auto oxidación y presencia de iones metálicos aportados desde la superficie del material.

Los diagramas de Nyquist mostraron una distribución compuesta por 2 semicírculos traslapados diferenciando dos procesos electroquímicos como se observó en el caso del carburo de niobio, donde el primero correspondió a los efectos de la doble capa en la interfase con el sustrato y el segundo al efecto del recubrimiento. El diagrama de Bode mostró que a la frecuencia más alta los tratamientos tienen valores altos de ángulo de desfase y bajos de módulo de impedancia debido a la acumulación de carga en la doble capa que aumentó la impedancia capacitiva, sin embargo, estas capas de óxidos pasivantes ceden rápidamente perdiendo sus propiedades protectoras a medida que pasa el tiempo. Al igual que para la fundición y el carburo de niobio, se observó un aumento de la resistencia a la polarización durante las primeras 24h para el caso del biodiesel y hasta las 48h para el diesel y posteriormente desciende hasta valores más estables y constantes. El comportamiento de la resistencia a la corrosión del recubrimiento fue menos efectivo para el caso del biodiesel en general. Sin embargo, el recubrimiento de carburo de vanadio mostró mejor comportamiento a la corrosión frente a la fundición de hierro, pero menos eficiente que el recubrimiento de carburo de niobio colocándolo su comportamiento en una posición intermedia.

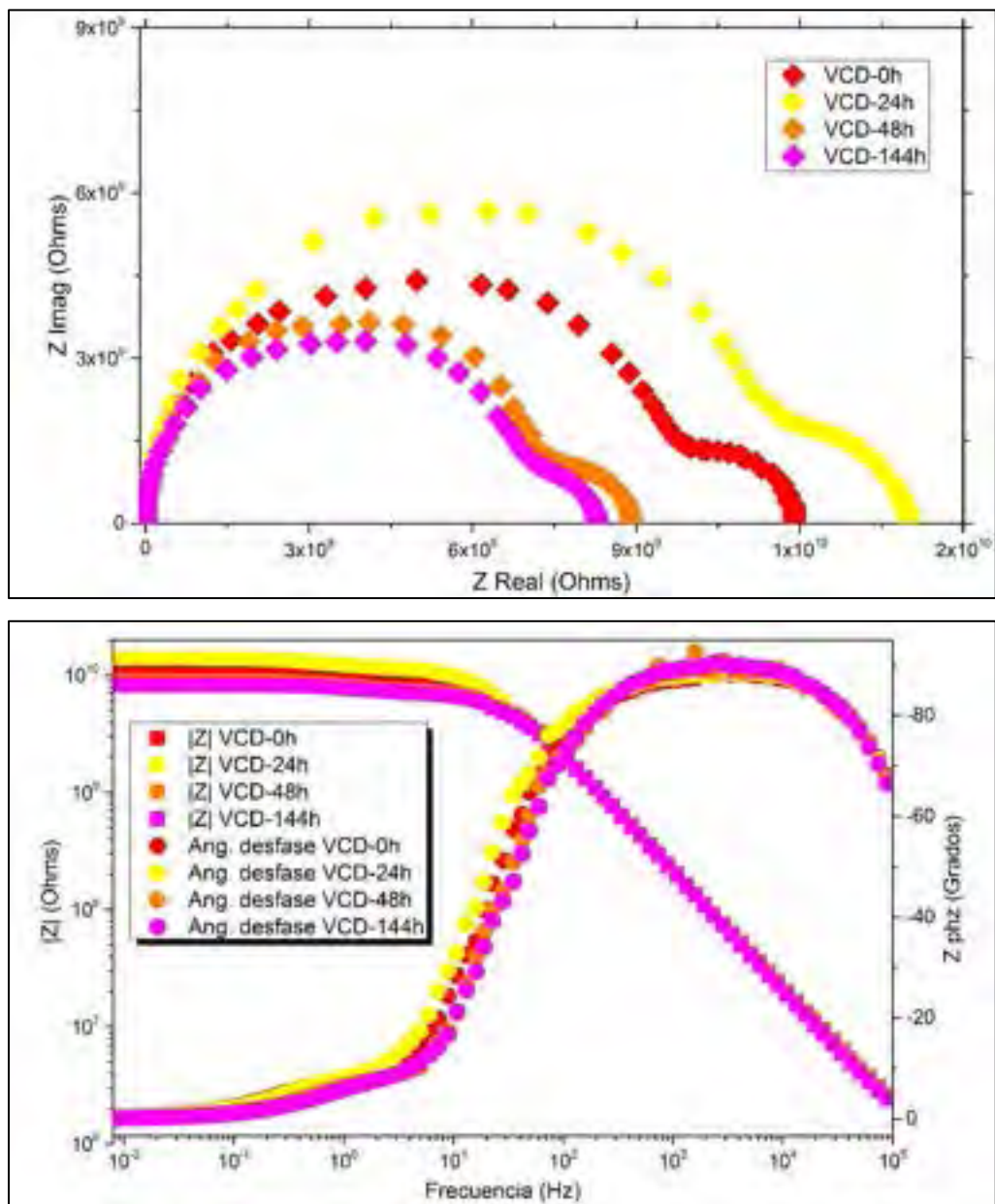


Ilustración 85. Diagramas experimentales de Nyquist y Bode a 1h, 24h, 48h y 144h para recubrimientos de carburo de vanadio usando combustible diesel y temperatura de ensayo de 291K

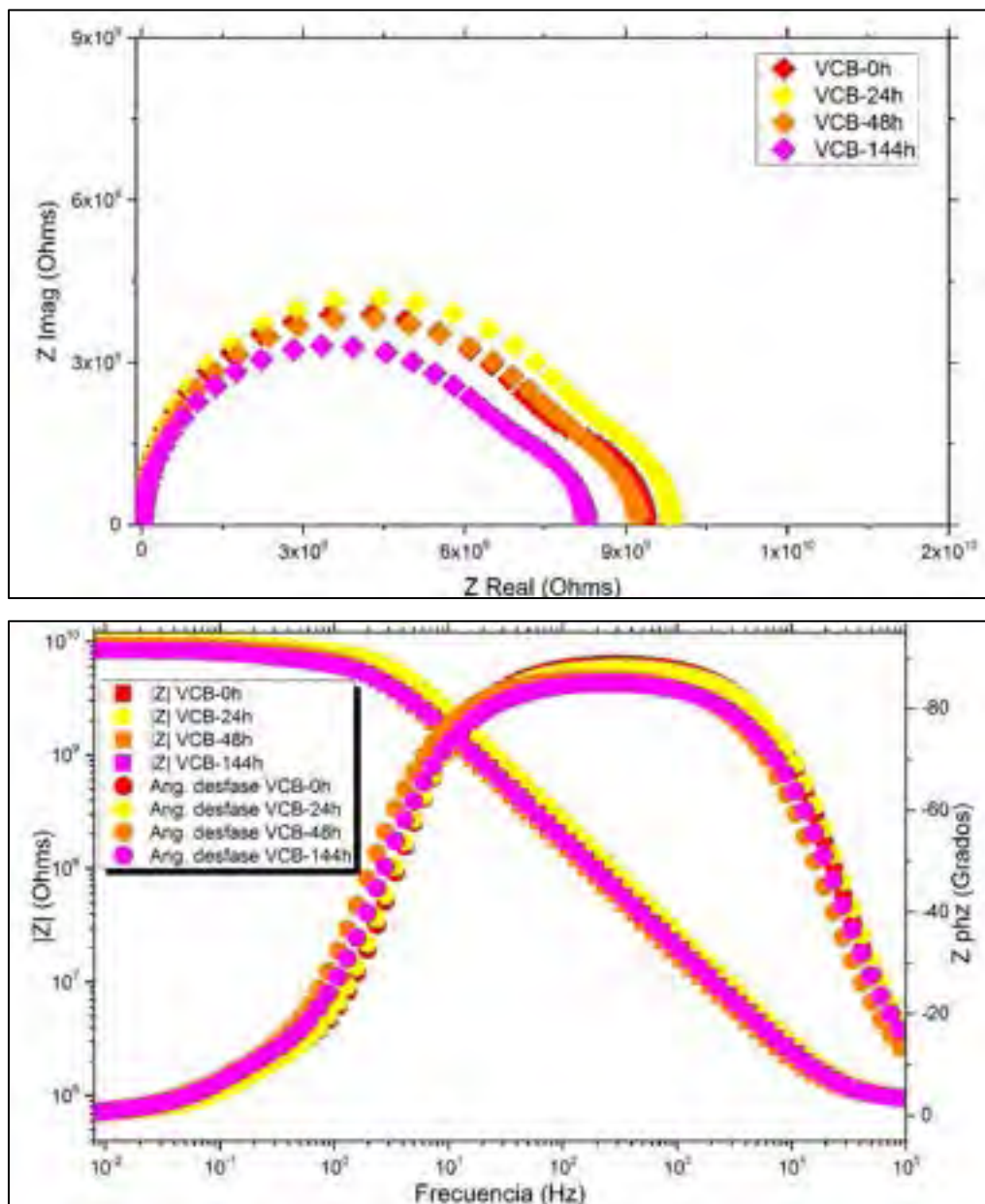


Ilustración 86. Diagramas experimentales de Nyquist y Bode a 1h, 24h, 48h y 144h para recubrimientos de carburo de vanadio usando combustible biodiesel y temperatura de ensayo de 291K.

El análisis gráfico tanto de los diagramas de Nyquist y como de Bode de los recubrimientos de carburo de vanadio, para los dos combustibles permitió estimar la resistencia a la polarización y la capacitancia del sistema como se muestra en la Tabla 34. Los resultados

permitieron establecer que la resistencia a la polarización (R_p) varía en función del tiempo y que durante los primeros días se observaron variaciones más marcadas para el caso del diesel. Los dos tratamientos de combustibles tienden a igualar la resistencia a la polarización a partir del día 6 de ensayo. Al igual que los otros materiales evaluados la superficie del material reaccionó activamente con cada combustible y fue más activa a mayor tiempo. El pico de resistencia a la polarización fue de 14GOhm y se dio a las 24h de evaluación para el caso del diesel y para el caso del biodiesel de 9,86GOhm para el mismo tiempo. El menor valor obtenido para la R_p en el sistema con diesel se obtuvo al sexto día y fue de 8,30GOhm, y para el biodiesel fue de 8,26GOhm, con una diferencia entre tratamientos de 0,04GOhm. Adicionalmente, se observó que durante el tiempo de evaluación la resistencia a la polarización del sistema con biodiesel presentó un comportamiento menor durante las primeras 24h comparado al sistema con diesel y posteriormente tendió a homogenizarse.

Tabla 34. Resultados del análisis grafico EIS para recubrimiento de carburo de vanadio.

Recubrimiento de carburo de vanadio - análisis grafico							
t	Diesel VC						
	R_s	R_s+R_p	R_p	Z''_{max}	$f(Z''_{max})$	Desfase max	Cd
1 h	9,71E+05	1,19E+10	1,19E+10	4,41E+09	19,21	88,63	6,96E-13
1 d	9,81E+05	1,40E+10	1,40E+10	5,67E+09	16,28	88,79	6,98E-13
2 d	9,80E+05	8,92E+09	8,92E+09	3,65E+09	22,98	92,67	7,77E-13
6 d	9,62E+05	8,30E+09	8,30E+09	3,31E+09	22,98	89,99	8,35E-13
Prom	9,74E+05	1,08E+10	1,08E+10	4,26E+09	20,46	90,02	7,51E-13
t	Biodiesel VC						
	R_s	R_s+R_p	R_p	Z''_{max}	$f(Z''_{max})$	Desfase max	Cd
1 h	9,30E+05	9,36E+09	9,36E+09	3,88E+09	3,47	88,74	4,90E-12
1 d	9,35E+05	9,86E+09	9,86E+09	4,19E+09	2,82	87,91	5,72E-12
2 d	9,42E+05	9,24E+09	9,24E+09	3,81E+09	1,58	85,88	1,09E-11
6 d	9,08E+05	8,26E+09	8,26E+09	3,31E+09	2,37	84,98	8,13E-12
Prom	9,29E+05	9,18E+09	9,18E+09	3,80E+09	2,56	86,87	7,41E-12

Los resultados obtenidos de la resistencia a la polarización para el recubrimiento de carburo de vanadio, fueron graficados en función del tiempo para cada sistema de combustible en la Ilustración 87. Como se mencionó anteriormente, la resistencia a la corrosión vario entre 8,26

a 14GOhm. La resistencia a la corrosión para el sistema con biodiesel fue relativamente estable para los 6 días de evaluación con una variación de 1,6GOhm, comparado al diesel de 5,7GOhm. Para las 24h de evaluación se observó la máxima diferencia entre los combustibles y la resistencia tendió a estabilizarse a partir de las 48h cuando la capa de óxidos pasivantes cede. Se ratifica, que para el recubrimiento de carburo de vanadio el tipo de combustible no mostró influencia significativa sobre los procesos electroquímicos que ocurrieron en el sistema.

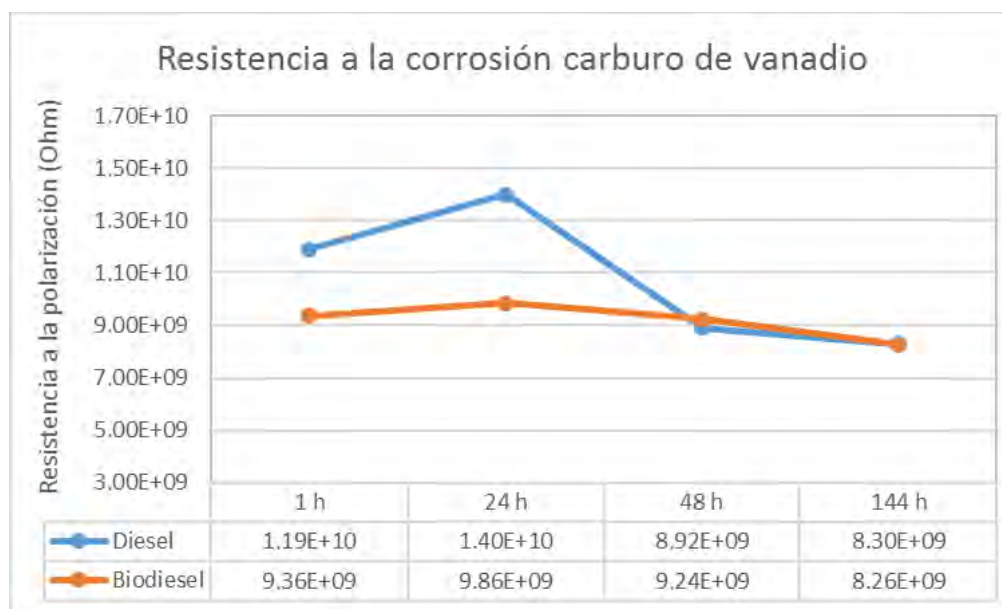


Ilustración 87. Resistencia a la polarización por análisis grafico del diagrama de Nyquist para el recubrimiento de carburo de vanadio.

Debido a la geometría de 2 semicírculos traslapados del diagrama de Nyquist Ilustración 85 e Ilustración 86, se utilizó el mismo circuito equivalente tipo metal-recubrimiento usado para los recubrimientos de carburo de niobio, para simular los resultados experimentalmente obtenidos (Ilustración 88).

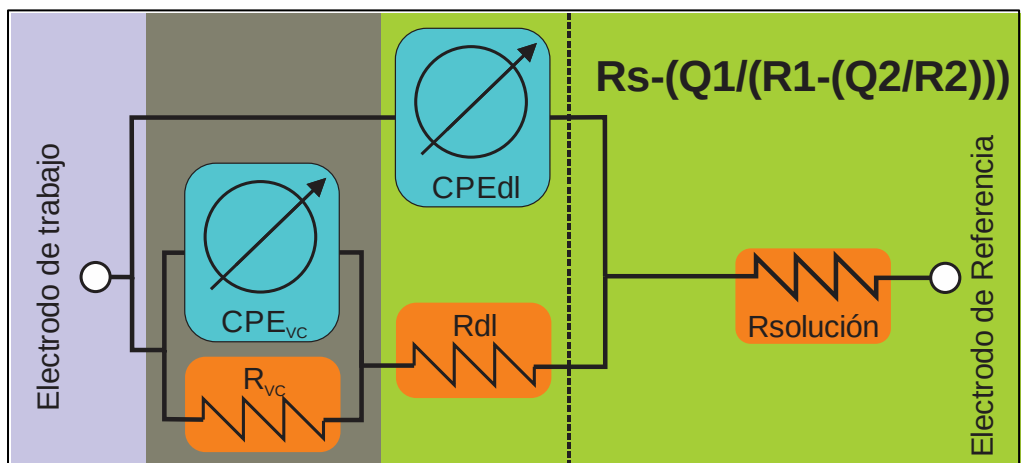


Ilustración 88. Circuito equivalente usado en el análisis EIS para el sistema de recubrimiento de carburo de vanadio-combustible.

Los resultados obtenidos a partir de la simulación del circuito Randles para el recubrimiento de carburo de vanadio son mostrados en la Tabla 35. El valor del coeficiente de idealidad (n) para todos los tratamientos fue cercano a uno, indicando nuevamente que los dos CPE presentes en el circuito tienen comportamientos completamente capacitivos. La resistencia de la doble capa tuvo valores entre $6,78E09$ Ohm a $1,13E10$ Ohm similares a los obtenidos para los recubrimientos de carburo de niobio, debido a que la superficie del recubrimiento fue menos reactiva con el medio, reduciendo las reacciones espontáneas que forman los óxidos. Por el contrario, los semicírculos asociados a las reacciones al interior del recubrimiento mostraron un mayor solapamiento con el de la doble capa mostrando que la resistencia asociada a este fue menor, como lo confirma los menores valores de resistencia del circuito equivalente. La resistencia del recubrimiento sumergido en biodiesel osciló entre $1,39E9$ Ohm y $1,78E9$ Ohm.

Tabla 35. Resultados de los componentes eléctricos del circuito equivalente para recubrimientos de carburo de vanadio a partir del ensayo EIS.

COMB.	t	Rsol. (Ohms)	Rdl (Ohms)	Rvc (Ohms)	Rp (Ohm)	CPEdl (S*s^a)	(n)dl	CPEvc (S*s^a)	(m)vc	Ajuste
DIESEL	1 h	9,87E+05	9,32E+09	2,38E+09	1,19E+10	8,33E-13	0,990	1,07E-10	0,908	5,83E-04
	1 d	9,93E+05	1,13E+10	2,48E+09	1,40E+10	8,24E-13	0,992	9,91E-11	0,935	3,93E-04
	2 d	9,90E+05	7,36E+09	1,53E+09	8,89E+09	7,42E-13	0,998	1,04E-10	0,997	5,79E-04
	6 d	9,90E+05	6,88E+09	1,49E+09	8,26E+09	7,65E-13	0,998	9,19E-11	0,998	7,19E-04
	Prom	9,90E+05	8,71E+09	2,04E+09	1,08E+10	7,91E-13	0,994	1,00E-10	0,959	5,69E-04
BIOD	1 h	8,70E+05	7,48E+09	1,78E+09	9,36E+09	6,54E-12	1,00	3,21E-10	0,999	9,27E-07
	1 d	8,67E+05	8,19E+09	1,68E+09	9,86E+09	7,84E-12	0,990	3,22E-10	1,00	1,21E-06
	2 d	8,52E+05	7,59E+09	1,66E+09	9,25E+09	1,24E-11	0,970	5,31E-10	0,914	1,35E-06
	6 d	8,20E+05	6,78E+09	1,39E+09	8,27E+09	1,13E-11	0,958	5,17E-10	0,986	1,19E-06
	Prom	8,70E+05	7,51E+09	1,68E+09	9,19E+09	9,51E-12	0,979	4,23E-10	0,974	1,17E-06

En resumen, a partir de los resultados obtenidos para los ensayos de inmersión estática, se evidenció que el recubrimiento de carburo de vanadio presentó velocidades de corrosión inferiores a los ensayos con fundición de hierro gris por biodiesel con una disminución de 0,0278mpy en OC y diesel con disminución de 0,0086mpy en OC, atribuido como en el caso del carburo de niobio a estructuras cristalinas compactas con enlaces más fuertes que los presentes en la fundición y superficies con menor reactividad. Los procesos corrosivos observados se dieron por corrosión intergranular seguidos por procesos de corrosión por picaduras, con densidad considerablemente menor comparado a la fundición de hierro gris. Así mismo, se pudo establecer que a mayor temperatura hubo un efecto negativo sobre la velocidad de corrosión, para el caso de diesel se observó un aumento entre la temperatura ambiente y oxidación cíclica de 0,01269mpy y para el caso del diesel de 0.01911mpy, ya que hubo más energía en el sistema favoreciendo las reacciones químicas que forman los óxidos de vanadio y aumentando en consecuencia la velocidad de corrosión. Finalmente, la resistencia a la corrosión media para los 6 días de evaluación mostró una diferencia de 1,61GOhm entre el combustible diesel (10,8GOhm) y biodiesel (9,19GOhm), indicando que el recubrimiento en general presentó mayor reactividad con el biodiesel.

3.3 ANÁLISIS COMPARATIVO DE MATERIALES EVALUADOS.

Como se ha mencionado con anterioridad la fundición de hierro gris presenta una serie de bondades que la hacen muy utilizada para la construcción de elementos mecánicos. Bondades de carácter mecánico como su dureza, resistencia al desgaste y coeficiente de fricción. Sin embargo, se identifican algunas debilidades relacionadas con la resistencia a la corrosión de este material.

A continuación, se realizará la comparación de estas propiedades, con el fin de determinar si los recubrimientos de carburo de vanadio y el carburo de Niobio, brindan a las piezas construidas en fundición de hierro gris propiedades adecuadas y ventajas frente a los efectos corrosivos por biodiesel para mantener su funcionalidad como elemento mecánico.

A fin de determinar diferencias en el efecto protector de cada uno de los recubrimientos evaluados y poder establecer su efectividad frente a la corrosión se analizan los resultados obtenidos tanto en los ensayos de inmersión estática como de espectroscopia de impedancia electroquímica. En este análisis se usó la información de los sistemas sometidos a biodiesel, es así, como para el ensayo de inmersión se presentan los resultados en función de la temperatura para los 3 materiales evaluados, y para el ensayo de EIS se presentan los resultados para cada tiempo.

La comparación de los resultados de dureza Vickers, presentados en la Ilustración 89, observándose una diferencia considerable entre el valor de la fundición de hierro gris (264,8 HV) y los recubrimientos de carburo de niobio (2744,4 HV) y carburo de vanadio (3000,1 HV). Los dos recubrimientos tuvieron durezas de más de 10 veces mayores a los presentados por la fundición de hierro gris. La diferencia de la dureza HV entre los 2 carburos fue de 255,7 HV, valor similar a la dureza de la fundición. El valor de dureza Vickers mayor por parte del carburo de vanadio establece una ventaja para este en aplicaciones de contacto mecánico.

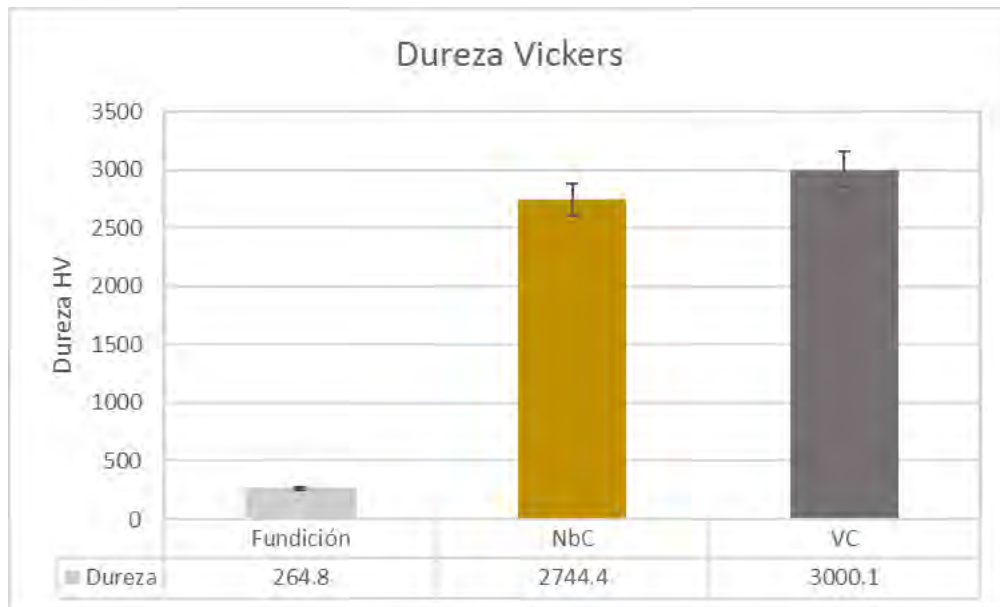


Ilustración 89. Análisis comparativo de la dureza Vickers HV de fundición de hierro y recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio.

Los resultados obtenidos de la comparación del coeficiente de fricción y de el volumen desgastado con sus respectivas desviaciones estándar permitieron inferir que en términos resistencia al desgaste, la fundición fue la más afectada con un valor de volumen desgastado de $4,08 \text{ mm}^3$, seguida por el carburo de niobio con $2,78 \text{ mm}^3$ y finalmente el carburo de vanadio presentó el mejor comportamiento con un menor desgaste de $1,71 \text{ mm}^3$. El coeficiente de fricción de los 2 carburos estuvo dentro del rango de la desviación estándar de la fundición lo cual permitió establecer que no hubo diferencias significativas para este parámetro entre los 3 materiales evaluados, esto indicó que los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio pueden ser utilizados indistintamente en aplicaciones donde es comúnmente usada la fundición (Ilustración 90).

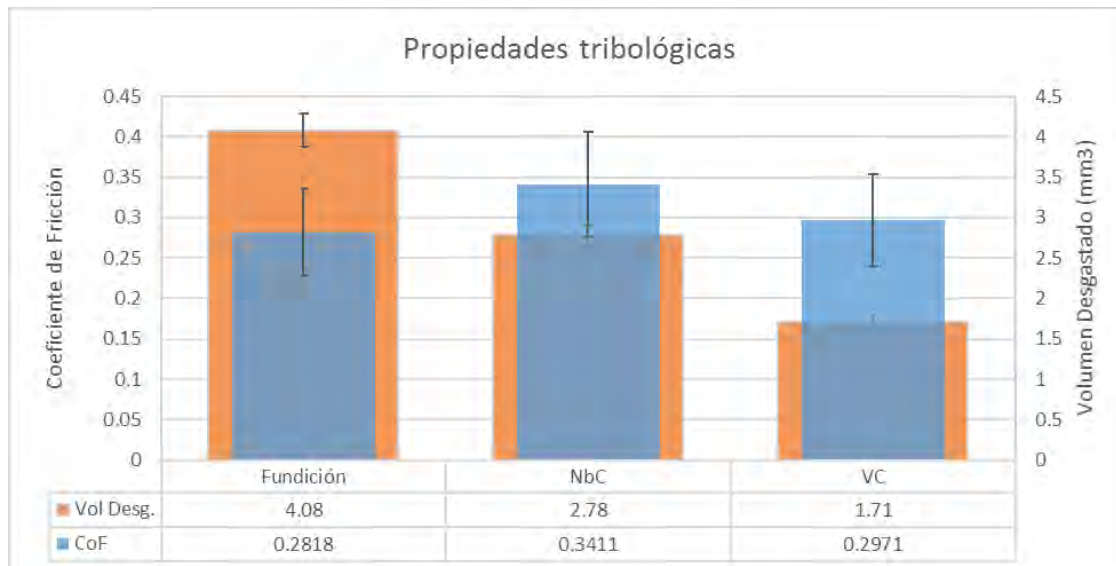


Ilustración 90. Comparación de las propiedades tribológicas de la fundición de hierro gris y de los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio.

Los análisis de los parámetros de crecimiento de los recubrimientos son presentados en la Ilustración 91. Tanto la energía de activación (Q), como del factor de frecuencia (K_0) fueron mayores para el carburo de vanadio, comparados con el carburo de niobio. Esto indicó que el carburo de vanadio requiere una mayor cantidad de recurso energético para la producción de un espesor de capa determinado, lo que se traduce en mayores tiempos y temperaturas de depósito. La cinética de crecimiento establece una ventaja económica y logística para la producción de carburo de niobio por la técnica de depósito de TRD, frente al carburo de vanadio.

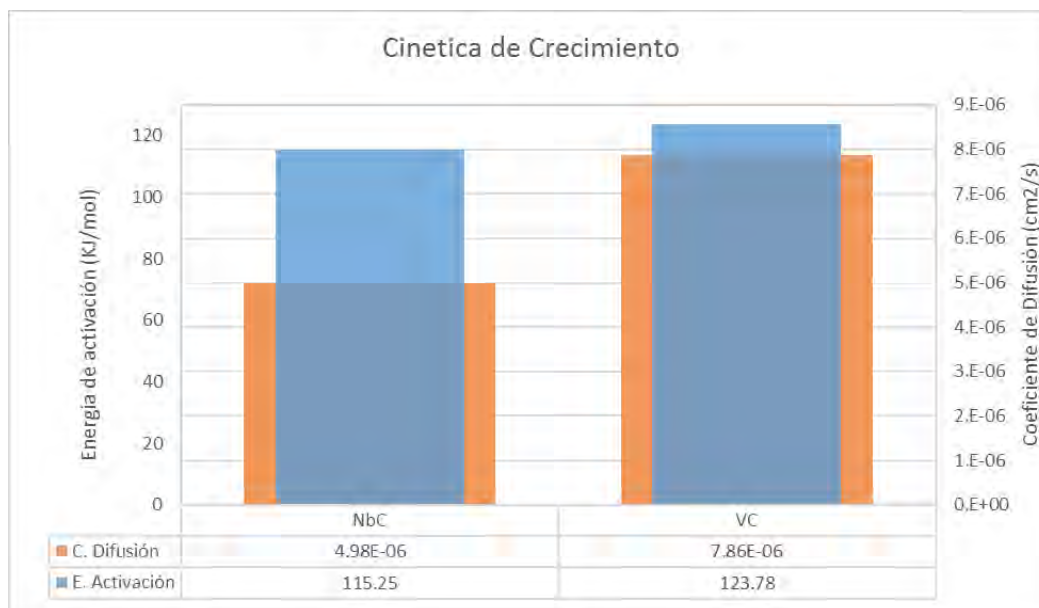


Ilustración 91. Parámetros de cinética de crecimiento de recubrimientos de carburos de niobio y carburo de vanadio depositados por TRD.

En la Ilustración 92, se presenta la comparación de los resultados de velocidad de corrosión para los tres materiales evaluados sumergidos en biodiesel y a las tres condiciones de temperatura. Se observó que, para los dos combustibles usados, los recubrimientos tienen menor velocidad de corrosión, respecto a la fundición de hierro gris. La respuesta de la velocidad de corrosión en condición de oxidación cíclica del recubrimiento de carburo de niobio fue de (0,1811mpy) y fue aproximadamente la mitad frente al de carburo de vanadio (0,3438mpy), demostrando que el carburo de niobio tiene su mayor resistencia a la corrosión en las condiciones más críticas evaluadas. También, se observó que la diferencia entre la temperatura ambiente y la oxidación cíclica fue mayor para el carburo de vanadio (0,01911mpy) comparada a la diferencia del carburo de niobio (0,0090mpy), implicando que el VC fue más sensible al aumento de la temperatura y que el NbC por el contrario fue más estable. Esto permitió establecer que en función de la velocidad de corrosión los recubrimientos duros de carburos tienen un efecto protector sobre la fundición de hierro gris y que el carburo de niobio tiene una mejor respuesta frente a los efectos corrosivos del combustible biodiesel en comparación a los carburos de vanadio.

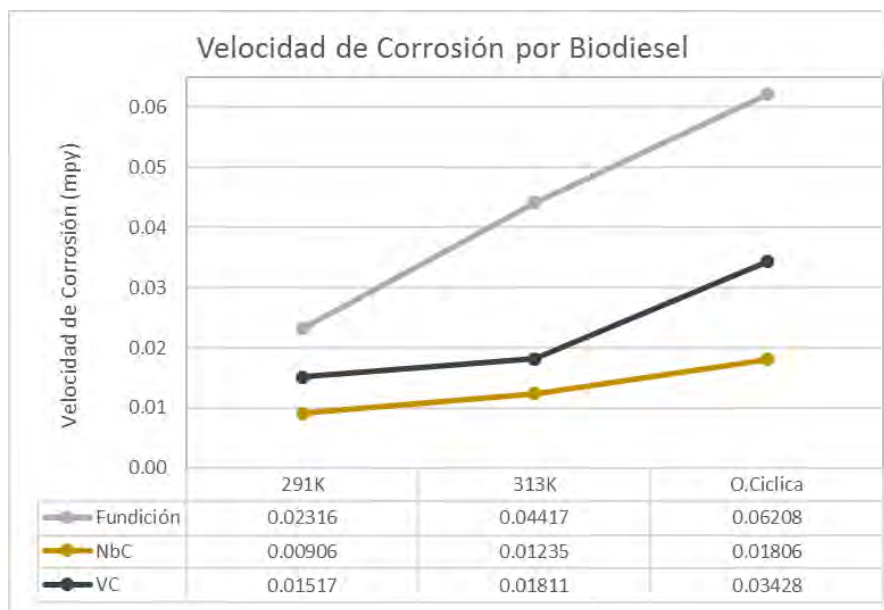


Ilustración 92. Análisis comparativo de la velocidad de corrosión media en función del material y la temperatura.

El ensayo de variación de masa por unidad de área en condición de oxidación cíclica para la fundición de hierro gris y los recubrimientos de carburo de niobio y de carburo de vanadio sumergidos en biodiesel, mostró que durante los primeros ciclos se dio un cambio mayor en la masa de las muestras que en el caso de los recubrimientos fue positiva debido a la formación de óxidos y en el caso de la fundición fue negativa debido a la pérdida de grafito por disolución en el combustible. En el caso de la fundición y el recubrimiento de carburo de vanadio se observó un comportamiento variable de la masa durante los 350 ciclos asociado a una mayor reactivada de la superficie, a diferencia del carburo de niobio que presentó un comportamiento estable a partir del ciclo 50. El recubrimiento de carburo de vanadio presentó mayor tasa de formación de óxidos en la superficie respecto al carburo de niobio, sin embargo, los óxidos tendieron a perder adherencia y desprenderse durante el proceso de limpieza previo a la toma de peso. En general el recubrimiento de carburo de niobio sumergido en biodiesel presentó un mejor comportamiento a la corrosión frente a los otros dos materiales evaluados ya que tuvo una menor formación de óxidos y una tendencia estable durante el

tiempo de evaluación, lo cual fue consistente con los resultados obtenidos en los ensayos gravimétricos de pérdida de masa y de impedancia electroquímica (Ilustración 93).

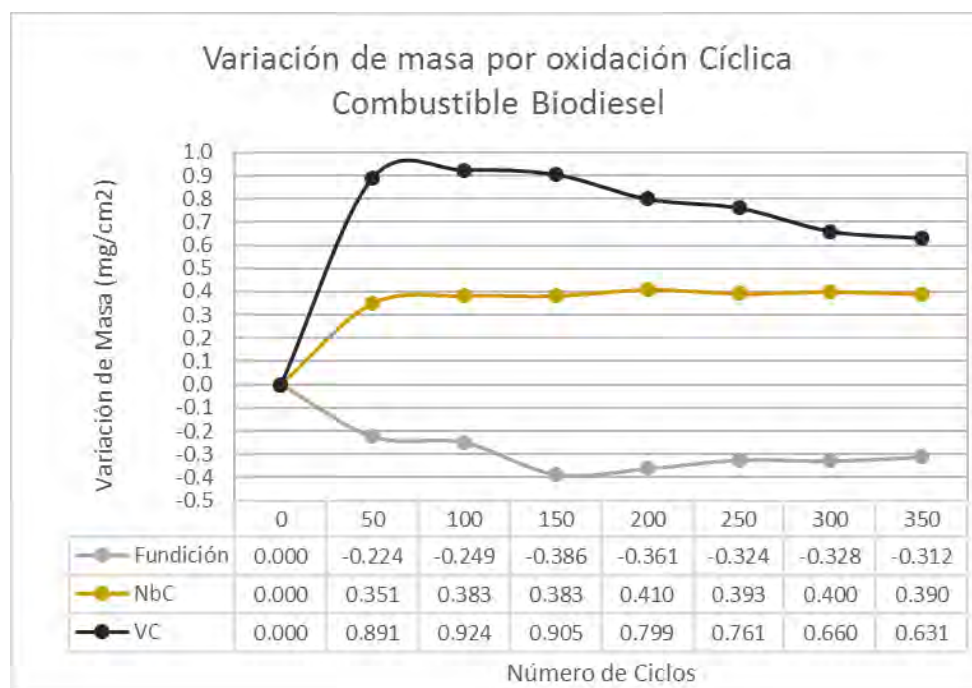


Ilustración 93. Variación de masa por unidad de área en ensayo de inmersión en condición de oxidación cíclica para la fundición y recubrimientos en combustible biodiesel por 350 ciclos (575h)

En la Ilustración 94, se presenta una serie de micrografías SEM, obtenidas de los 3 materiales evaluados antes y después de ser sometidos al proceso de corrosión en condición de oxidación cíclica. En las micrografías a 200 aumentos, posteriores al proceso de corrosión se pueden observar que los efectos corrosivos del biodiesel sobre los materiales fueron principalmente debido a la corrosión por picaduras. Las picaduras observadas en las 3 micrografías posterior al ensayo de corrosión, fueron de mayor tamaño y densidad en el caso de la fundición de hierro gris, para el caso del recubrimiento de carburo de vanadio la densidad de picaduras fueron similares a las observadas en la fundición, pero fue de tamaño menor y finalmente el recubrimiento de carburo de niobio mostró una superficie con una densidad de picaduras considerablemente inferior a los otros 2 materiales y estas fueron de tamaño intermedio.

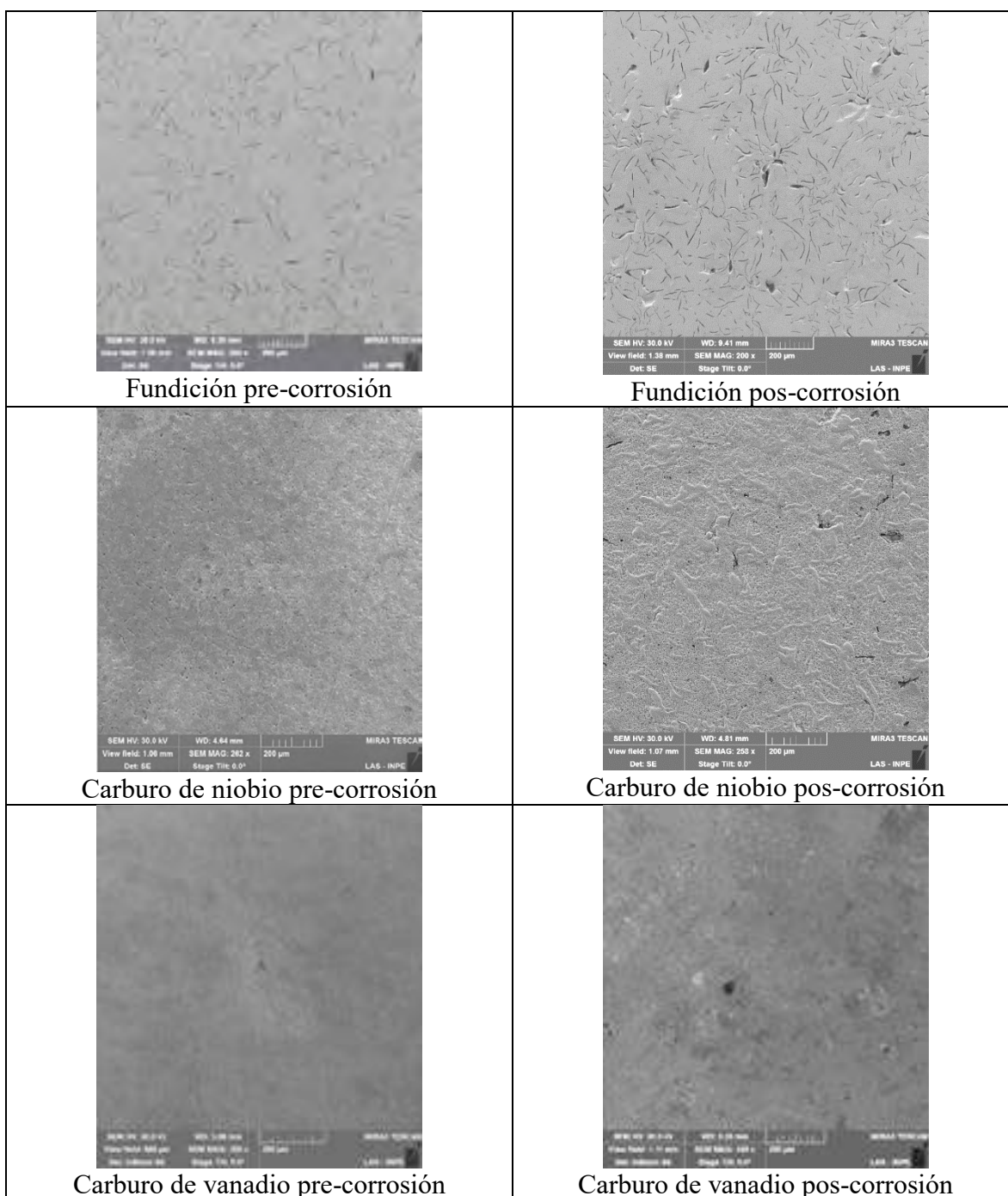


Ilustración 94. Micrografías SEM a 200x antes y después de la corrosión por biodiesel en condiciones de oxidación cíclica.

La resistencia a la corrosión determinada por ajuste a circuitos eléctricos, a partir la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, para los 3 materiales evaluados sumergidos en biodiesel es mostrada en la Ilustración 95. La resistencia a la corrosión del recubrimiento de NbC presentó un mejor comportamiento para el ensayo con biodiesel. En concordancia con los resultados obtenidos en el ensayo de inmersión la fundición en comparación a los recubrimientos presentó una baja resistencia a la corrosión (entre 3,1GOhm a 4,6GOhm), seguida por el VC (entre 8,3GOhm a 9,9GOhm) y finalmente el mejor comportamiento fue presentado por el NbC (entre 9,1GOhm a 1,5GOhm). La diferencia entre los dos recubrimientos para el ensayo de EIS con biodiesel fue mayor para el carburo de niobio, indicando un mejor comportamiento de este recubrimiento ya fue comprobado en las técnicas anteriores.

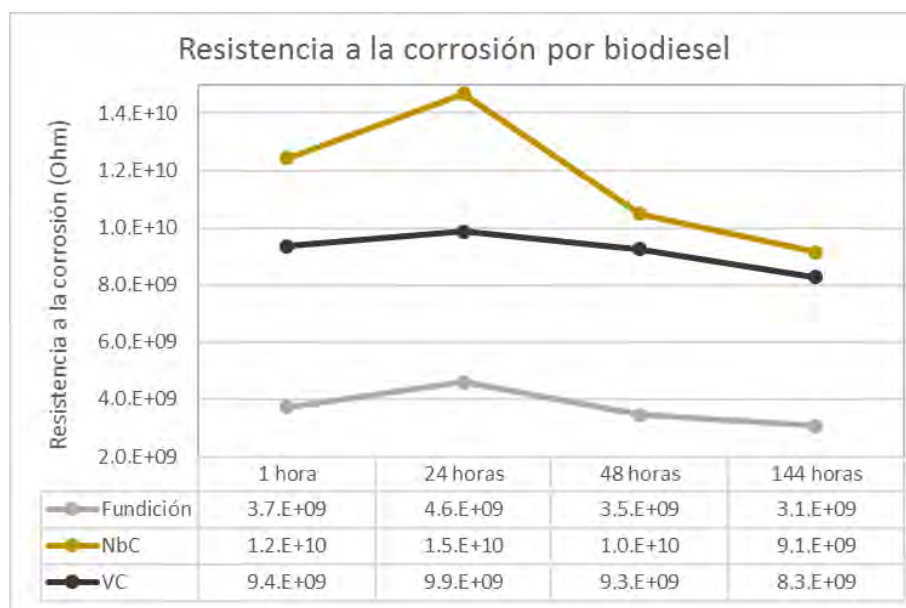


Ilustración 95. Análisis comparativo de la resistencia a la corrosión determinada por el ensayo EIS en función del material.

A pesar que la diferencia de la resistencia a la corrosión promedio entre los dos recubrimientos fue baja frente a la de la fundición ($5,2 \pm 0.4 \text{GOhm}$), teniendo en cuenta que el proceso de producción de los recubrimientos fue igual y que el espesor de capa obtenido

por TRD en el caso del carburo de niobio fue mayor se estableció una clara ventaja del uso de recubrimientos de NbC frente a la corrosión por biodiesel.

A partir de los ensayos de corrosión realizados se establece que efectivamente los carburos evaluados tienen un efecto protector contra la corrosión, disminuyendo sus efectos en aplicaciones donde estén en contacto con combustible diesel y biodiesel. Adicionalmente los ensayos de caracterización permitieron establecer que los carburos tienen propiedades mecánicas, mostrando beneficios en la resistencia al desgaste comparados con la fundición sin afectar notoriamente su coeficiente de fricción, una de las principales ventajas que tiene el sustrato para este tipo de aplicaciones. Finalmente, se evidencio con la cinética de crecimiento que el carburo de niobio presentó ventajas técnicas y comerciales de producción.

4 CONCLUSIONES

En esta investigación se logró comprobar la naturaleza corrosiva del biodiesel, así como producir con éxito recubrimientos duros carburos de niobio (NbC) y carburos de vanadio (VC), utilizando el proceso de deposición por difusión termoreactiva TRD. Estas capas mostraron uniformidad en el espesor y una interfase perfectamente definida. También se logró cuantificar los efectos corrosivos de combustible diesel y biodiesel a partir de la técnica de inmersión estática a temperatura constante y en condición de oxidación cíclica, así como por los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica, logrando determinar diferencias cuantitativas que permitieron obtener un mejor desempeño de los recubrimientos de carburo de niobio frente al combustible biodiesel. A continuación, se destacan las conclusiones más importantes de esta investigación:

1. La velocidad de corrosión de la fundición de hierro gris para el combustible diesel fue 9,26 veces menor en comparación con el biodiesel a temperatura ambiente (291K). Este comportamiento fue similar para las diferentes condiciones de temperatura evaluadas (291K, 313K y Oxidación cíclica), estableciendo que bajo las condiciones de evaluación el biodiesel siempre fue más corrosivo que el diesel al estar en contacto con la fundición de hierro gris.
2. En los procesos corrosivos presentes entre la fundición de hierro gris y el combustible biodiesel se identificaron a partir de la técnica de DRX, la formación de 3 especies de óxidos principales, Fe_2O_3 (Hematita), Fe_3O_4 (Magnetita) y $\text{FeO}(\text{OH})$ (Goethita). Estas especies de óxidos fueron identificadas a temperatura ambiente, 313K y oxidación cíclica.
3. Se establecieron 2 mecanismos de corrosión en la fundición de hierro gris, el primero se dio inicialmente a partir de formación de capas de óxidos superficiales frágiles y discontinuas sobre las regiones con grafitos, producto de procesos de corrosión galvánica que actuó como

precursor de la corrosión por picaduras que se dio bajo la capa de óxido. El segundo inició con la desgrafitización de la fundición por disolución del grafito en el biodiesel dando paso a cavidades de geometría irregular de mayor reactividad. Esto expuso la fase perlítica a corrosión selectiva afectando la fase ferrita- α y dejando un esqueleto de láminas de cementita frágil que terminan fracturándose en el proceso de crecimiento de los óxidos de hierro, dando lugar a la corrosión por picaduras.

4. La resistencia a la corrosión de la fundición de hierro gris determinada a partir de la espectroscopia de impedancia electroquímica, ratificó una mayor naturaleza corrosiva del biodiesel ya que presentó una menor resistencia (3,71GOhm), comparado al diesel (6,69GOhm), y que esta tendió a disminuir en función del tiempo independiente del combustible utilizado, así como la resistencia de la solución.
5. El fenómeno electroquímico presente en el sistema fundición-biodiesel se ajustó a un circuito eléctrico simple Randles, con un valor de coeficiente de idealidad cercano a 1, consistente con el comportamiento eléctrico de un capacitor y una superficie con baja rugosidad.
6. Fue viable producir recubrimientos duros de carburo de niobio y de carburo vanadio a partir de sustratos de fundición de hierro gris por la técnica de depósito TRD. Los recubrimientos producidos fueron homogéneos, continuos, con durezas de 26,9 GPa para el NbC y 29,4 GPa para VC y menores valores de volumen desgastado, permitiendo obtener recubrimientos con espesor superior a 10 μ m para tiempos de depósito mayores a 4 h.
7. El carbón presente en la fundición en forma de grafito no fue un factor incidente en la velocidad de crecimiento del recubrimiento. Adicionalmente, no fue posible determinar una relación de proporcionalidad entre el contenido de carbón presente en la fundición y el espesor de capa obtenido.

8. El análisis de cinética de crecimiento de los carburos de niobio y de vanadio depositados por la técnica de TRD mostró que el modelo de crecimiento depende exponencialmente de la temperatura y que fue directamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo de tratamiento.
9. Fue posible producir recubrimientos de carburo de niobio con composición elemental 49,25% Niobio y 50,75% Carbón. El difractograma de rayos X concordó con la carta patrón JCPDS 00-038-1364 con formula química NbC y planos preferenciales en (111) y (200). Se determinó el tamaño de cristalito en 38,11nm, las microdeformaciones en 0,0013 y el parámetro de red experimental en 4,4671 nm.
10. Fue posible obtener recubrimientos de carburo de vanadio con composición elemental 55,22% Vanadio y 44,78% Carbón. El difractograma de rayos X concordó con la carta patrón JCPDS 00-035-0786 con formula química V_8C_7 y planos preferenciales en (222) y (400). Se determinó el tamaño de cristalito en 60,34nm, las microdeformaciones en 0,0025 y el parámetro de red experimental en 8,3280 nm.
11. El modelo de crecimiento planteado permitió determinar una ventaja comercial del carburo de niobio frente al carburo de vanadio, ya que requirió menor cantidad de recurso energético para obtener un espesor de capa similar. El valor de la energía de activación determinado fue de 115,25KJ para el NbC y de 123,78 para el VC, siendo mayor para el VC, en consecuencia, este presentó una menor velocidad de crecimiento con respecto al NbC en condiciones de proceso TRD a una misma temperatura.
12. La dureza de los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio fue mayor a 10 veces la de la fundición de hierro gris (2,6 GPa). Consecuentemente, el volumen desgastado de los recubrimientos (NbC 2,78 mm³ y VC 1,71 mm³), fue menor a los presentados por la fundición de hierro (4.08 mm³), indicando una mayor resistencia al

desgaste de los recubrimientos. El carburo de vanadio presentó menor volumen de desgaste ($1,71 \text{ mm}^3$) y de coeficiente de fricción (0,2971), comparado con el carburo de niobio, haciéndolo una mejor alternativa para aplicaciones de desgaste.

13. Los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio presentaron un mejor comportamiento a la corrosión por biodiesel comparados con la fundición de hierro gris. El carburo de niobio fue más eficaz protegiendo al sustrato. El mecanismo de corrosión predominante en los carburos fue la corrosión por picaduras.
14. La velocidad de corrosión por biodiesel fue menor para el carburo de niobio (0,009mpy-0,018mpy) y para el carburo de vanadio (0,015mpy-0,034mpy), en comparación a los obtenidos por la fundición de hierro gris (0,0231mpy-0,0620mpy). El carburo de niobio en biodiesel demostró ventajas frente al carburo de vanadio como recubrimiento protector contra la corrosión.
15. En los procesos corrosivos presentes entre los recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio sumergidos en el combustible biodiesel se pudo determinar a partir de la técnica de DRX, la formación de 3 especies de óxidos de niobio NbO, NbO₂ y Nb₂O₅, y 2 especies de óxidos de vanadio, V₂O₅ y V₃O₅. Estas especies de óxidos fueron identificadas en todas las temperaturas evaluadas en esta investigación.
16. La corrosión presente en el carburo de niobio se caracterizó por una baja densidad de picaduras de distribución aleatoria comparado con las muestras de fundición. El tamaño medio de las picaduras fue de $2\mu\text{m}$, en regiones con presencia de poros. Las aristas de la picadura fueron irregulares y escalonadas, consistentes con un sistema de fractura frágil en capas, por corrosión intergranular para materiales duros.
17. La corrosión presente en el carburo de vanadio se caracterizó por una densidad de picaduras similar a la presentada por la función de distribución aleatoria. El tamaño medio

de las picaduras fue 5µm, superior a las observadas en carburo de niobio. Al igual que en el carburo de niobio, las aristas de la picadura fueron irregulares y escalonadas, consistentes con un sistema de fractura frágil en capas, por corrosión intergranular para materiales duros.

18. El valor de la resistencia a la corrosión promedio ($R_{p_{media}}$) de los 6 días de evaluación determinada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica para la fundición y el recubrimiento de carburo de vanadio, fueron menores para el ensayo con biodiesel comparado con el diesel indicando una menor naturaleza corrosiva del diesel. El carburo de niobio presentó valores similares de la resistencia a la corrosión promedio para los dos combustibles evaluados, indicando que no fue susceptible al tipo de combustible utilizado.
19. En concordancia la resistencia a la corrosión promedio ($R_{p_{media}}$) de 144h (6 días) de evaluación determinada por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica por biodiesel de la fundición en comparación a los recubrimientos presentó una baja resistencia a la corrosión (3,71 GOhm), seguida por el carburo de vanadio (9,19 GOhm) y finalmente el mejor comportamiento fue presentado por el carburo de niobio (11,7 GOhm).

En resumen, esta investigación permitió concluir que en general el biodiesel tuvo un comportamiento más corrosivo que el diesel de origen fósil, para la fundición y los recubrimientos independientemente de la temperatura. Se observó que tanto la temperatura como el tipo de combustible tienen un efecto catalizador de las reacciones de oxidorreducción presentes en la superficie del material y que en el caso de la temperatura es proporcional. Sin embargo, los recubrimientos duros de carburo de niobio y de carburo de vanadio brindaron un efecto protector a los procesos corrosivos debidos al contacto con el combustible. Adicionalmente el carburo de niobio presento el mejor comportamiento frente a la corrosión y la interacción fue similar frente a los dos combustibles evaluados indicando una menor reactividad.

- [126] ASTM International, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Tests*, vol. G1 – 03 (Reapproved 2011), USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- [127] B. Grambow y R. Revie, *Uhlig's Corrosion Handbook*, USA: John Wiley and Sons, 2012.
- [128] G. W. N. H. Y. L. P. Y. y J. W. , «TiN and Ti-O/TiN films fabricated by PIII-D for enhancement of corrosion and wear resistance of Ti-6Al-4V.,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 186, pp. 136-140, 2004.
- [129] S. C. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BICAPA VxNbYcZ/BiXTiYOZ DEPOSITADOS SOBRE ACERO, Bogota, Colombia: Universidad Nacional de Colombia, 2014.
- [130] U. Sen, «Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique,» *Mater. Chem. Phys.*, vol. 86, nº 1, pp. 189-194, 2004.
- [131] S. Fan, Z. Yang, C. Zhang, D. Zhang y H. Che, «Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique,» *Surf. Coatings Technol*, vol. 205, nº 2, pp. 641-646, 2010.
- [132] D. P. K. P. N. A. J. I. N. I. M. B. S. M. Rast, «THE DIFFUSION GROWTH OF CARBIDE LAYERS ON STEEL SURFACES,» *Mater Tehnol.*, vol. 34, nº 6, pp. 425-428, 2000.
- [133] T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto y Y. Ohta, «Diffusion carbide coatings formed in molten borax systems,» *J. Mater. Eng.*, vol. 9, nº 2, pp. 183-189, 1987.
- [134] T. Richardson y S. Lyon, «Materials Selection for Corrosion Resistance,» *Elsevier*, pp. 3052-3064, 2010.