

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 928**

51 Int. Cl.:

C22C 33/00 (2006.01)
C22C 45/02 (2006.01)
C21D 6/00 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 27/22 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2012** E 12168207 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018** EP 2664683

54 Título: **Proceso para la producción de un carburo mesoporoso**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.10.2018

73 Titular/es:
**MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR EISENFORSCHUNG
GMBH (50.0%)
Max-Planck-Strasse 1
40237 Düsseldorf, DE y
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
(50.0%)**

72 Inventor/es:
**BRUNA, PERE;
DUARTE-CORREA, MARIA JAZMIN;
LENGSFELD, JULIA y
RENNER, FRANK UWE**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 686 928 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para la producción de un carburo mesoporoso

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un carburo mesoporoso en el que una aleación amorfa se somete a un tratamiento térmico y a un proceso químico y/o electroquímico, a un carburo mesoporoso que se puede obtener de acuerdo con dicho proceso, al uso del carburo mesoporoso como catalizador o material de soporte para un catalizador y a un acero cristalizado que puede obtenerse a partir de la aleación de acero amorfo.
- 10 Los materiales mesoporosos presentan una gran relación superficie-volumen que proporciona sitios para la catálisis, separación molecular, adsorción o detección química. Algunos de los materiales mesoporosos clásicos empleados incluyen sílice, alúmina, circonia, zeolitas y otros diversos óxidos como Ti o Co, y se sintetizan por vías como autoensamblado, sol-gel, secado por pulverización y algunas variaciones de estos métodos conocidos en el estado de la técnica. Además, algunos elementos del grupo del platino tal como Pd, Ru y sus aleaciones se usan e
- 15 investigan ampliamente, también como películas delgadas sobre soportes mesoporosos para conseguir menores costos o estabilidad superior. Los metales de transición como Fe representan una opción más económica con altas propiedades catalíticas. Una de las razones por las cuales el hierro o sus aleaciones no se consideran para este fin es su baja estabilidad ambiental y térmica.
- 20 A. Kraupner *et al.* propone en *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 6019 usar esponjas de Fe₃C, una alternativa para soportes magnéticos y la catálisis heterogénea. Además, los carburos de molibdeno también se evalúan como posibles catalizadores estables para la separación de H₂ en aplicaciones de membrana de alta temperatura por SK Gade *et al.* (*Adv. Mater.* 2011, 23, 3585). Estos materiales son estables a temperaturas medias-altas, que es adecuado para reacciones como la separación de H₂ o la reacción de desplazamiento de gas de agua (hasta 400 °C), y su costo es
- 25 bajo en comparación con aleaciones de Pd o Ru. Los estados nanoporosos en vidrios metálicos se han producido por disolución selectiva de fases amorfas no homogéneas, por ejemplo, en aleaciones basadas en Ti (J. Jayaraj, *Scr. Mater.* 2006, 55, 1063-1066 y J. Jayaraj, *Intermetallics*, 2009, 17, 1120-1123) o aleaciones basadas en Zr (A. Gebert, AA Kündig, L. Schultz, H. Hono, *Scr. Mater.* 2004, 51, 961) como resultado de un hueco de miscibilidad entre los dos elementos principales AA Kündig, *Acta Mater.* 2004, 52, 2441. Sin embargo, la fase amorfa muestra la baja
- 30 estabilidad conocida a temperaturas más altas.

Todavía hay una necesidad de materiales mesoporosos adicionales que tengan una buena estabilidad a altas temperaturas y una buena resistencia a la corrosión en un lado y que muestren propiedades mesoporosas en el otro lado de modo que sean útiles como material de catalizador o como material de soporte para un catalizador.

- 35 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la preparación de una aleación nanocristalina que además forme microestructura de mesoporos. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una aleación que muestra una estructura mesoporosa fina con estabilidad mejorada frente a la corrosión y a altas temperaturas.
- 40 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención es un proceso, tal como se define en las reivindicaciones, para producir un carburo mesoporoso que tiene un tamaño de poro de entre 10 nm y 70 nm, en el que una aleación amorfa que consiste en, en porcentaje atómico



en la que

- 50 a es un número entre 35 y 65,
 b es un número entre 10 y 20,
 c es un número entre 10 y 20,
 d es un número entre 12 y 20,
 e es un número entre 0 y 10,
 y O, Si, Ti y/o Cu como impurezas inevitables se somete a un tratamiento térmico con el fin de obtener una fracción cristalina por encima del 50 % de la aleación, y el producto del tratamiento térmico se somete a un
- 55 tratamiento químico y/o electroquímico.

Un objeto adicional de la presente invención es un carburo mesoporoso que se puede obtener de acuerdo con el proceso mencionado anteriormente.

- 60 En el proceso de la presente invención, la aleación amorfa se usa como precursor. Durante el tratamiento térmico, la cristalización de la aleación amorfa da como resultado la formación de una estructura fina que comprende cristales en un intervalo nanométrico. Esta estructura obtenida del tratamiento térmico se usa como un producto intermedio para generar una estructura mesoporosa de los denominados carburos M₂₃C₆ (M =Fe, Cr, Mo). El proceso completo se muestra en la Figura 1 que demuestra un diagrama esquemático del proceso de la presente invención para producir estructuras mesoporosas a partir de aleaciones de acero amorfo.
- 65

En el proceso de la presente invención, una aleación amorfa que tiene una composición que consiste en $Fe_aCr_bMo_cC_dB_e$, en la que a, b, c, d y e son como se definió anteriormente se usa como material de partida. Los buenos resultados de la cristalización y la posterior formación de la estructura mesoporosa se obtienen con una aleación en la que la relación de (a + b + c): (d + e) es de 3:1 a 6,5:1, y la relación de b: c es de 1,2:1 a 1:1,2.

5

La aleación usada como material de partida puede comprender impurezas inevitables tales como O, Si, Ti y/o Cu.

En una primera etapa, la aleación amorfa se somete a un tratamiento térmico con el fin de obtener una fracción cristalina por encima del 50 % en la aleación. El tratamiento térmico incluye la desvitrificación inicial, es decir, la formación de cristales con un tamaño máximo de aproximadamente 50 nm mediante el recocido del material de partida a altas temperaturas. El intervalo de temperaturas para la cristalización de la aleación amorfa se puede evaluar mediante calorimetría diferencial de barrido (CDB). El tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a un intervalo de temperatura por encima de la segunda temperatura de cristalización, si la aleación amorfa muestra más de dos temperaturas de cristalización, y la temperatura de fusión. El tratamiento térmico se lleva a cabo entre 600 °C y 1000 °C, preferentemente entre 650 °C y 1000 °C.

10

15

Se descubrió que durante el tratamiento térmico se forman dos fases principales que pueden identificarse como una fase rica en Cr y una fase rica en Mo. Durante el tratamiento térmico se producen cambios en el orden de los átomos desde las disposiciones amorfas a las nanocristalinas. Los estados intermedios que se analizan mediante técnicas de alta resolución presentan diferentes grados de cristalización y muestran estructuras compuestas de precipitados cristalinos de hasta 50 nm de diámetro incrustados en una matriz de vidrio metálico. La microestructura de las fracciones cristalizadas de la aleación se compone de dos fases principales que se identificaron como una fase rica en Cr, que es una primera fase que tiene una composición de $(Fe_{a1}Cr_{b1}Mo_{c1})_{23}(C,B)_6$, en la que a1 es un número de 27,4 a 80, b1 es un número de 20 a 60, y c1 es un número de 0 a 12,6 y $a1+b1+c1 = 100$, y una segunda fase como una fase rica en Mo de $(Fe_{a2}Cr_{b2}Mo_{c2})_6(C,B)$, en la que a2 es un número de 25,3 a 63, b2 es un número de 0 a 8,2, y c2 es un número de 37 a 66,5 y $a2+b2+c2 = 100$.

20

25

El efecto del tratamiento térmico sobre una aleación amorfa se muestra mediante cintas amorfas con una composición nominal de $Fe_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$, (V. Ponambalam, *J. Mater. Res.* 2004, 19, 1320) obtenidas mediante un proceso de hilado de fusión.

30

La aleación amorfa usada como material de partida puede obtenerse mediante un proceso de templado rápido, preferentemente de un proceso de hilado de fusión o un proceso de colada, por ejemplo en molde de cobre, o mediante procesos de recubrimiento, como pulverización térmica o deposición de vapor física de la aleación sobre un material de soporte o sustrato.

35

En la etapa de proceso posterior, el producto del tratamiento térmico se somete a un tratamiento químico y/o electroquímico. En esta etapa, las fases débiles químicas y/o electroquímicas de la aleación cristalizada se disuelven, lo que conduce a la estructura mesoporosa. El tratamiento químico puede llevarse a cabo sumergiendo el material tratado térmicamente en una solución ácida o básica, por ejemplo con un ácido fuerte como HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , o cualquier mezcla de ellos tales como aqua regia. El tratamiento electroquímico de la aleación cristalizada se puede realizar con polarización galvanostática o polarización potencioestática. Para la polarización galvanostática, la corriente se mantiene constante; los valores típicos son 70-80 μA , dependiendo del tamaño de la muestra. La polarización potencioestática se lleva a cabo con un potencial constante que se selecciona en el potencial de ruptura del material. Los valores típicos para la aleación de partida $Fe_aCr_bMo_cC_dB_e$ son de 430-480 mV frente a un electrodo de hidrógeno convencional.

40

45

Un objeto adicional de la presente invención es un carburo mesoporoso que se puede obtener mediante el proceso descrito anteriormente.

50

El producto del tratamiento químico y/o electroquímico es un material mesoporoso que tiene un tamaño de poro de entre 10 nm y 70 nm, preferentemente de entre 20 nm y 60 nm.

Dependiendo del producto de partida y de las condiciones del tratamiento electroquímico o químico, la estructura mesoporosa puede estar presente en la superficie de la aleación o la aleación puede ser percolada por los poros, es decir, tiene la estructura de una esponja.

55

Preferentemente, el carburo mesoporoso tiene la forma de una película, una lámina, una placa, una barra o en forma de partículas, la superficie de cada una de estas películas muestra los mesoporos. El carburo mesoporoso de acuerdo con la presente invención se puede usar como catalizador o como material de soporte para un catalizador.

60

En el proceso de la presente invención, se obtiene un vidrio metálico cristalizado como un producto inmediato.

Por lo tanto, un objeto adicional de presente invención es un vidrio metálico cristalizado que tiene la composición que consiste en, en porcentaje atómico

65



en la que

- 5 a es un número entre 35 y 65
 b es un número entre 10 y 20, c es un número entre 10 y 20, d es un número entre 12 y 20, e es un número entre 0 y 10, O, Si, Ti y/o Cu como impurezas inevitables caracterizado porque la estructura cristalizada comprende fases con diferentes cantidades de Cr y Mo, una fase de $(\text{Fe}_{a1}\text{Cr}_{b1}\text{Mo}_{c1})_{23}(\text{C},\text{B})_6$, en la que a1 es un número de 27,4 a 80, b1 es un número de 20 a 60, y c1 es un número de 0 a 12,6 y $a1+b1+c1 = 100$, y una segunda fase de
 10 $(\text{Fe}_{a2}\text{Cr}_{b2}\text{Mo}_{c2})_6(\text{C},\text{B})$, en la que a2 es un número de 25,3 a 63, b2 es un número de 0 a 8,2, y c2 es un número de 37 a 66,5 y $a2+b2+c2 = 100$.

El vidrio metálico cristalizado muestra una fracción cristalina de más del 50 % de la forma total de la aleación. Las fracciones cristalizadas preferentemente comprenden las fases principales $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_{23}(\text{C},\text{B})_6$ y $(\text{Fe},\text{Mo})_6\text{C}$, con M_7C_3 y alfa-Fe en menor concentración.
 15

Ejemplos

20 Las cintas amorfas de $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ (en % at.) se prepararon por hilado de fusión con una velocidad de 40 m/s (HH Liebermann, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1976, 12, 921; AL Greer, *Science*, 1995, 267, 1947). La temperatura de transición vítrea ($T_g = 550$ °C), el inicio de la primera y la segunda temperatura de cristalización ($T_{x1} = 602$ °C, $T_{x2} = 641$ °C), y la temperatura de fusión ($T_m = 1112$ °C) de la aleación amorfa se obtuvieron mediante calorimetría diferencial de barrido. Estos parámetros sirvieron como un indicador de las transformaciones sufridas por la aleación durante el calentamiento. La cristalización de la aleación amorfa se indujo luego mediante un
 25 recocido térmico en atmósfera de argón a 620 °C, 650 °C, 670 °C y 800 °C durante 20 min para obtener condiciones parcial y completamente cristalinas. El estado amorfo y la falta de orden de largo alcance en la aleación bruta templada se evidencian por el difractograma de rayos X respectivo que se muestra en la Figura 2. Las mediciones de DRX usando una radiación de Cu K α monocromática (Bruker AXS) se establecieron en un ángulo de 2θ en el intervalo de 10-110° con un tamaño de paso de 0,05°.

30 El patrón de las cintas brutas templadas muestra los amplios picos difusos característicos de las aleaciones amorfas. Las señales a 620 °C apuntan a una estructura compuesta de carburos cristalinos en una matriz amorfa. A medida que la temperatura de recocido aumenta a 650 °C y 670 °C, las firmas de una estructura cristalina son dominantes, sin embargo, una contribución amorfa sigue siendo apreciable como señal de fondo en el difractograma. Además de las fases principales a 800 °C, una fase M_7C_3 también está presente en estos estados intermedios. A 800 °C, la muestra se considera completamente cristalizada. Los picos de Bragg relativamente agudos en este último estado indican la presencia de dos fases nanocristalinas principales, identificadas por análisis correlacionados con la tomografía de sonda atómica (TSA) como $(\text{Fe},\text{Cr})_{23}(\text{C},\text{B})_6$ y $\eta\text{-Fe}_3\text{Mo}_3\text{C}$.

40 Los análisis TSA se realizaron usando una sonda local de átomo de electrodos (Imago LEAP™ 3000X HR) en modo de voltaje a frecuencia de pulso de 200 kHz, con una fracción de pulso de 15 % para una tasa de detección de 0,5 %. La temperatura de la base de la muestra fue de 60 K. Las muestras de TSA se prepararon usando un haz de iones enfocado de doble haz FEI Helios Nanolab 600 como se describe en K. Thompson, D. Lawrence, DJ Larson, JD Olson, TF Kelly, B. Gorman, *Ultramicroscopía*, 2007, 107, 131; MK Miller, KF Russell, GB Thompson, *Ultramicroscopía*, 2005, 102, 287. Durante la etapa final de la preparación de la punta, se usaron energías bajas de iones de 5 kV para reducir la implantación de Ga iones. El contenido de Ga en las muestras fue de ~0,02 % at. El mapeo elemental TSA de los metales se muestra en la Fig. 3 en colores verde, azul y rojo para Fe, Cr y Mo, respectivamente. B y C fueron omitidos por claridad en las figuras. Las imágenes inferiores corresponden a secciones transversales (cortes de 2-5 nm de espesor) de las reconstrucciones cilíndricas. Las superficies de isoconcentración de Cr y Mo se trazaron para resaltar los límites de fase. Una distribución uniforme de los elementos en la aleación bruta templada confirma la homogeneidad química en el estado amorfo. A 620 °C, la segregación se produce principalmente en los elementos metálicos. En la imagen se observa una redistribución atómica para formar precipitados casi esféricos ricos en Cr de tamaño inferior a 20 nm. Las superficies de isoconcentración a 14 % at. de Cr esbozan estas regiones en color azul en la Fig. 3. Las composiciones atómicas medias de las diferentes regiones se enumeran en la Tabla 1. La composición de las regiones ricas en Cr apuntan a una fase $\text{M}_{23}(\text{C},\text{B})_6$ (con M=Fe, Cr, Mo). Durante la formación de estos precipitados, los átomos de Mo se rechazan a la matriz amorfa a medida que aumenta la concentración de Cr. Este comportamiento se puede atribuir al bajo enlace entre estos dos elementos de acuerdo con su calor de mezcla de 0 kJ/mol (A. Takeuchi, A. Inoue, *Mat. Trans. JIM*, 2000, 41, 1372). Mo se enriquece cada vez más en la matriz amorfa (áreas rojas en la reconstrucción a 620 °C) hasta que finalmente una fase cristalina secundaria M_6C rica en Mo es nucleada, resaltada por las superficies de isoconcentración a 22 % at. de Mo en la Figura 3 a 650 °C. La Figura 3 muestra el mapeo elemental de átomos de Fe para la muestra recocida a 800 °C junto con superficies de isoconcentración para 15 % at. de Cr y 32 % at. de Mo. Las fases ricas en Mo y en Cr de tamaño hasta de 50 nm, son claramente visibles y sus límites están indicados por las superficies de isoconcentración. La composición de la región rica en Cr está de acuerdo con la fase $(\text{Fe},\text{Cr})_{23}(\text{C},\text{B})_6$ identificada por
 65 DRX, con una pequeña cantidad de átomos de Mo que sustituye parcialmente a algunos de los metales originales. Por otro lado, la composición de la fase M_6C corresponde a los datos obtenidos de la región rica en Mo, con una

pequeña concentración de boro que toma el lugar de los átomos de carbono. El recocido y la cristalización a 800 °C luego conduce a las concentraciones de las dos fases principales anteriores muy cerca del equilibrio predicho por los cálculos termodinámicos. Lo que es más importante, una percolación de ambas fases cristalinas a través de la muestra completamente cristalizada es claramente visible.

5

Tabla 1. Concentración representativa (en % at.) de las diferentes regiones determinadas por TSA.

<i>Aleación</i>	<i>Región</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>C</i>	<i>B</i>
Bruta templada	Nominal	50	15	14	15	6
	Medida	45,8	15,1	17,1	14,2	6,7
620 °C	Rica en Cr	47,1	20,3	11,6	13,8	7,1
	Rica en Mo	43,5	12,4	23,0	14,9	5,6
	Matriz	46,9	15,0	16,8	14,3	6,6
650 °C	Rica en Cr	54,0	19,1	11,5	10,2	4,8
	Rica en Mo	38,5	8,1	29,5	16,4	5,5
	Matriz	51,4	13,1	17,3	12,3	4,3
670 °C	Rica en Cr	56,1	18,3	9,8	10,5	4,8
	Rica en Mo	38,1	5,8	34,8	16,1	2,7
800 °C	Rica en Cr	53,1	17,5	10,0	12,4	6,7
	Rica en Mo	32,5	5,1	41,4	16,5	2,9

Después del recocido, la formación de óxido y nitruro potencialmente relacionada con las contaminaciones de gases residuales, así como con las posibles impurezas del material a granel, se revelaron mediante microscopía electrónica de barrido Auger (SAEM). Los mapas de electrones Auger se registraron con una microsonda de Auger de barrido (Jeol JAMP-9500F). La Figura 4A muestra SAEM superponiendo mapas de O y N después del tratamiento térmico a 800 °C. Un análisis más detallado de las firmas de Fe y Cr de las exploraciones registradas reveló la presencia de Fe₂O₃ y Cr₂O₃ como principales componentes de óxido de la capa superficial, mientras que el nitrógeno, en menor concentración, tiende a formar compuestos con molibdeno. Aunque las capas de reacción de impurezas se disolverían en los electrolitos ácidos usados, las superficies de partida limpias recién preparadas mediante pulverización catódica Ar garantizarían la reproducibilidad de las mediciones. Después de eliminar una capa superficial nominal de 300 nm de espesor por bombardeo de iones Ar, la superficie estaba esencialmente libre de N y O. Además, se expuso una correspondencia entre las distribuciones de Fe y Cr de los mapas SAEM individuales mientras que Mo forma islas separadas pequeñas ricas en Mo. La Figura 4B muestra el solapamiento de los mapas Fe, Cr y Mo. La distribución elemental de la superficie fresca se corresponde estrechamente con la distribución que se muestra en el corte TSA en la Figura 3. La pulverización catódica puede así producir un corte casi ideal del material a granel, (aunque algunas ondulaciones aparecen en la morfología de la superficie). Por lo tanto, cualquier capa formada durante el tratamiento de recocido se eliminó siempre por pulverización catódica con iones Ar antes de cualquier medición electroquímica y pruebas de rendimiento de corrosión con un Ion Miller, Gatan Co., Ltd., modelo 682 PECS durante 5 min, que funciona en un ángulo de 70° y una energía de haz de 5 kV.

El comportamiento frente a la corrosión de la aleación en las diferentes etapas de cristalización se analizó mediante barridos de polarización lineal electroquímica en dirección anódica (positiva), en solución de HCl 0,1 M, Figura 4C. Las mediciones electroquímicas se realizaron usando una celda de gotita de barrido con oro como contraelectrodo y un micro Ag|AgCl como electrodo de referencia (SO Klemm, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 4315). La muestra se conectó como electrodo de trabajo con un área de 374 μm². Las mediciones de potencial de circuito abierto se registraron durante 100 segundos en HCl 0,1 M seguido de curvas de polarización lineal (en dirección positiva) comenzando -0,3 V con una velocidad de exploración de 2 mVs⁻¹ a presión y temperatura ambiente. Todos los potenciales fueron referidos a SHE. La aleación completamente amorfa pasiva espontáneamente y muestra el intervalo de pasivación más grande. La pasivación se produce a baja densidad de corriente (menos de 50 μA cm⁻²) solo ligeramente más alta que la presentada por Cr puro, cuando se compara en el diagrama. El potencial de ruptura alcanza 1,1 V frente a SHE, vinculado a la disolución masiva de los elementos presentes en la aleación, mostrando así una película altamente protectora contra soluciones ácidas. Una temperatura de recocido creciente a 620 °C conduce a una corriente pasiva moderadamente más grande y un pico de disolución inicial con una intensidad claramente más alta que el material bruto templado. La curva de polarización de la muestra recocida a 650 °C presenta en su lugar una curva de polarización pseudopasiva con un potencial de ruptura cercano al estado completamente amorfo de aproximadamente 1,1 V. Estas desviaciones que muestran un efecto perjudicial sobre el comportamiento frente a la corrosión se deben a la segregación química y a la formación de los primeros nanocristales. A medida que la temperatura de recocido aumenta aún más y la aleación se cristaliza (a 670 °C y 800 °C), la curva de polarización muestra un comportamiento activo. El potencial de ruptura es cercano a 0,3 V, considerablemente más bajo que el estado completamente amorfo. La curva de polarización se asemeja mucho al comportamiento activo del Mo puro como se indica en la Fig. 4C.

Mediante el análisis de corrosión resuelto por elementos en H₂SO₄, 0,1 M, recientemente los investigadores atribuyeron directamente las diferencias en el comportamiento frente a la corrosión a las fases formadas durante el proceso de recocido. La estequiometría de disolución difiere de la amorfa a la aleación cristalizada a 800 °C. Importante es la parte de disolución final en la que se produce la ruptura del material. En el caso de las muestras pasivas (amorfa, 550 °C y 620 °C), el material se disuelve con la estequiometría en masa al potencial de ruptura. Las principales especies disueltas son Fe con ambos Mo y Cr en concentraciones menores en una relación equivalente. Las muestras activas (670 °C y 800 °C) muestran al potencial de ruptura una estequiometría de disolución con una relación casi 1:1 de Fe y Mo con solo una pequeña disolución de Cr (Figura 5). Por lo tanto, este cambio drástico en la estequiometría de disolución coincide con la transición repentina de un estado pasivo a uno activo, lo que indica que una fase electroquímicamente agotada en cromo y rica en Mo domina el comportamiento frente a la corrosión. Curiosamente, la estequiometría para esta fase débil electroquímica en la muestra nanocristalina de 800 °C concuerda muy bien con la relación atómica del carburo rico en Mo encontrado en TSA (Tabla 2).

Tabla 2. Fracción elemental calculada a partir de la ICP-MS correspondiente (perfil de disolución en diferentes regiones potenciales.

Material	Potencial/V ^[a]	Región ^[a]	Fe	Mo	Cr
material a granel			0,63	0,18	0,19
amorfo	0,80	a	0,66	0,22	0,12
amorfo	1,12	c	0,63	0,17	0,20
550 °C	0,80	a	0,68	0,22	0,10
550 °C	1,12	c	0,63	0,18	0,19
620 °C	0,80	a	0,71	0,22	0,06
620 °C	1,12	c	0,64	0,19	0,17
670 °C	0,54	a	0,56	0,37	0,07
800 °C	0,51	a	0,53	0,43	0,04
Resultados de TSA, 800 °C	rico en Mo		0,44	0,51	0,06
	rico en Cr		0,62	0,17	0,21

[a] (nota correspondiente a la Fig.5))

El buen comportamiento frente a la corrosión observado de los materiales amorfos a menudo se atribuye a la falta de defectos y límites, y la homogeneidad de la fase amorfa que proporciona una gran cantidad de elementos pasivantes. Se ha propuesto la formación de una película homogénea de oxihidróxido de cromo como responsable del estado pasivo en aceros amorfos (K. Hashimoto, *Corrosion* 2002, 58, 715 y SJ Pang, *Mater. Trans. JIM* 2002, 43, 2137). Una estructura heterogénea, como se describió anteriormente, puede promover un proceso de corrosión y, en consecuencia, tendrá un efecto desfavorable sobre la resistencia a la corrosión. Con más detalle, la separación de fases y cristalización en el vidrio metálico Fe₅₀Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆ provoca la formación de zonas ricas en Mo con baja concentración de Cr, y esta fase más inestable se disolverá preferentemente. Una morfología de red interconectada, como se observa en las reconstrucciones TSA a una temperatura de recocido de 800 °C (Figura 3), generaría la disolución en todo el material, provocando una ruptura temprana. En el estado parcialmente cristalino (recocido a 620 y 650 °C), las regiones ricas en Mo débiles inician el proceso de corrosión. Sin embargo, los tamaños de cristal más pequeños, la falta de percolación y la presencia restante del estado amorfo bloquean la disolución.

En el caso de las microestructuras de percolación, la disolución continua se mantendrá como se muestra en la Figura 5. La disolución de las fases ricas en Mo después de la cristalización se promovió después de la polarización galvanostática en diferentes momentos en solución ácida después de que se registraron las curvas de polarización. Diferentes tiempos de polarización de 2000 s y 4000 s (SEM Figs. 6B y C) demuestran la capacidad de producir estructuras mesoporosas con diferente profundidad controlando el tiempo de tratamiento. Se observaron muestras de sección transversal en un Hitachi SU8030 FEG SEM frío. Los cortes se realizaron en un pulidor de sección transversal (Hitachi IM4000) usando una energía de haz de 6 keV y un ángulo de oscilación de ±30°. La solución puede penetrar así en el material bifásico percolado (Fig.6A). Estas afirmaciones son confirmadas por la microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM) y la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX). Las muestras TEM se prepararon a partir de regiones de interés usando un sistema de haz de iones focalizado de doble haz FEI Helios Nanolab 600 accionado a 30 kV. Para minimizar los efectos del daño del haz de Ga iones, la molienda final de las muestras se realizó a bajas energías de iones (5 kV). TEM se realizó usando un Jeol JEM-2200FS accionado a 200 kV y equipado con sistema Jeol EDX para análisis químico. Las imágenes con un alto contraste de número atómico se adquirieron usando un detector de campo oscuro anular de ángulo alto (HAADF) en

modo STEM. La segregación química se observa como variaciones en el contraste en la micrografía STEM de campo oscuro en la Figura 5D. El elemento más pesado, Mo en este caso, está presente en las regiones más claras, mientras que la fase rica en Cr corresponde a las áreas oscuras. Los resultados cuantitativos de estas dos fases, obtenidos por análisis de punto EDX en varias regiones de la muestra, muestran el enriquecimiento en Cr en la capa porosa (*es decir*, regiones encerradas en blanco). Allí, el Cr alcanza una concentración media de 22 % at. Las áreas ricas en Mo como la que está rodeada de negro, contienen alrededor de 39 % at. de Mo mientras que la concentración de Cr disminuye a 10 % at. Como se puede ver más claramente en los mapas EDX superpuestos de Mo-Fe-Cr (Figura 6E), solo una pequeña concentración de Mo está presente en la capa porosa, confirmando así la disolución de una fase rica en Mo que se percola.

La **Fig. 2** muestra los patrones de rayos X de la aleación bruta templada (amorfa) y recocida durante 20 minutos a 620 °C, 650 °C, 670 °C (parcialmente cristalina) y 800 °C (completamente cristalina).

La **Fig. 3** muestra la distribución de los elementos metálicos (Fe: verde •, Cr: azul •, Mo: rojo •) en las aleaciones brutas templadas, parcial y totalmente cristalizadas. Las superficies de isoconcentración de 22 % at. de Mo y 16 % at. de Cr resaltan tres regiones diferentes en las muestras recocidas a 620 °C y 650 °C. 32 % at. de Mo y 15 % at. de Cr se representan para la aleación cristalizada a 800 °C. Las imágenes inferiores tienen secciones transversales de 2-5 nm de espesor de las respectivas reconstrucciones.

La **Fig. 4** muestra el solapamiento de los mapas SAEM individuales después de la cristalización a 800 °C de

(A) N y O en la superficie oxidada original, y

(B) Fe, Cr y Mo después del bombardeo de Ar.

(C) Curvas de polarización de Mo y Cr puros además de la aleación en los estados completamente amorfos, parcialmente cristalinos y cristalinos.

La **Fig. 5** muestra los datos de barrido potencial y los perfiles de disolución ICP-MS en línea,

a, curvas de polarización potenciodinámica (dirección positiva) de $\text{Fe}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ amorfo, nanocristalino parcial (620 °C) y completamente nanocristalino (800 °C) en H_2SO_4 0,1 M

b, perfil de disolución de la muestra amorfa.

c, perfil de disolución de la muestra recocida de 620 °C.

d, perfil de disolución de la muestra recocida de 800 °C.

La **Fig. 6** muestra (A) la reconstrucción de TSA que muestra la percolación de las fases ricas en Mo en la muestra recocida a 800 °C (las superficies de isoconcentración de 15 % at. de Cr y 32 % at. de Mo se presentan en azul y rojo respectivamente). Imágenes SEM de la sección transversal de la aleación nanocristalina después de la polarización galvanostática a 72 μA durante 2000s (B) y 4000s (C). (D) Micrografía HAADF-STEM después de la polarización durante 4000s y (E) mapa EDS correspondiente que muestra las distribuciones de molibdeno, hierro y cromo en la capa porosa y el volumen. Los ejemplos de áreas ricas en Mo y ricas en Cr están rodeadas por círculos discontinuos blancos y negros, respectivamente.

Tratamiento químico:

Inmersión de la muestra en una solución ácida

Ej. 1: inmersión de una muestra de 800 °C (sin molienda de iones) en HNO_3 0,1 M durante aprox. 24 h

Ej. 2: inmersión de una muestra de 800 °C (sin molienda de iones) en HNO_3 ~5 M durante aprox. 1 h

Tratamiento electroquímico:

La disolución de las fases ricas en Mo después de la cristalización se realizaron con polarización galvanostática o polarización potencioestática. Durante la polarización galvanostática, se aplica una corriente constante a la muestra con valores habituales de 70-80 μA , dependiendo del tamaño de la muestra. En la polarización potencioestática, se aplica un potencial constante con un voltaje habitual de 430-480 mV frente a SHE, el potencial se selecciona del potencial de ruptura del material. En ambos casos, la muestra se sumerge en la solución ácida o básica (HCl 0,1 M o H_2SO_4 0,1 M por ejemplo) y el potencial o corriente se aplican durante un periodo de tiempo definido en las condiciones explicadas anteriormente (el tiempo de inmersión típico es de 1000-4000s). Al aumentar el tiempo de inmersión, la profundidad de la estructura mesoporosa aumentará.

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo usando una configuración de tres electrodos, en la que la muestra se conecta como electrodo de trabajo, grafito y Ag/AgCl se usan como contraelectrodo y electrodo de

referencia, respectivamente (cualquier otro contraelectrodo y electrodos de referencia funcionan también).

Bibliografía no de patente

5 **Estado de la técnica**

Kraupner *et al.* propone en *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 6019

SK Gade *et al.* (*Adv. Mater.* 2011, 23, 3585)

J. Jayaraj, *Scr. Mater.* 2006, 55, 1063-1066

10 J. Jayaraj, *Intermetallics*, 2009, 17, 1120-1123

A. Gebert, AA Kündig, L. Schultz, H. Hono, *Scr. Mater.* 2004, 51, 961

A. Kündig, *Acta Mater.* 2004, 52, 2441

V. Ponambalam, *J. Mater. Res.* 2004, 19, 1320

15 **Métodos experimentales y analíticos**

HH Liebermann, *IEEE Transactions on Magnetics*, 1976, 12, 921;

AL Greer, *Science*, 1995, 267, 1947

K. Thompson, D. Lawrence, DJ Larson, JD Olson, TF Kelly, B. Gorman, *Ultramicroscopy*, 2007, 107, 131

20 MK Miller, KF Russell, GB Thompson, *Ultramicroscopy*, 2005, 102, 287

A. Takeuchi, A. Inoue, *Mat. Trans. JIM*, 2000, 41, 1372

SO Klemm, *Electrochim. Acta*, 2011, 56, 4315

K. Hashimoto, *Corrosion* 2002, 58, 715

SJ Pang, *Mater. Trans. JIM* 2002, 43, 2137). A

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un carburo mesoporoso que tiene un tamaño de poro de entre 10 nm y 70 nm, en el que una aleación de acero amorfo que, en porcentaje atómico, consiste en

5



en donde

10

a es un número entre 35 y 65,
b es un número entre 10 y 20,
c es un número entre 10 y 20,
d es un número entre 12 y 20,
e es un número entre 0 y 10 y

15

O, Si, Ti y/o Cu como impurezas inevitables

se somete a un tratamiento térmico a una temperatura de entre 600 °C y 1000 °C obteniendo un producto que tiene una fracción cristalina por encima del 50 % de la aleación y que comprende una primera fase de $(\text{Fe}_{a_1}\text{Cr}_{b_1}\text{Mo}_{c_1})_{23}(\text{C},\text{B})_6$, en donde a_1 es un número de 27,4 a 80, b_1 es un número de 20 a 60 y c_1 es un número de 0 a 12,6 y $a_1+b_1+c_1 = 100$, y una segunda fase de $(\text{Fe}_{a_2}\text{Cr}_{b_2}\text{Mo}_{c_2})_6(\text{C},\text{B})$, en donde a_2 es un número de 25,3 a 63, b_2 es un número de 0 a 8,2, y c_2 es un número de 37 a 66,5 y $a_2+b_2+c_2 = 100$, y el producto del tratamiento térmico se somete a un tratamiento químico y/o electroquímico.

20

25

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la relación de $(a + b + c) : (d + e)$ es de 3:1 a 6,5:1, y la relación de $b : c$ es de 1,2:1 a 1:1,2.

30

3. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado por que** el tratamiento térmico se lleva a cabo a un intervalo de temperatura por encima de la segunda temperatura de cristalización, si la aleación amorfa muestra más de dos temperaturas de cristalización, y la temperatura de fusión.

35

4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** los tratamientos químico y/o electroquímico comprenden poner en contacto el producto del tratamiento térmico con una solución ácida o básica y el tratamiento electroquímico se realiza con polarización galvanostática o polarización potencioestática.

40

6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 56, **caracterizado por que** la aleación amorfa se obtiene mediante un proceso de templado rápido, preferentemente a partir de un proceso de hilado de fusión o colada en moldes de cobre, o producción de recubrimientos mediante pulverización térmica y deposición física de vapor.

45

7. Un carburo mesoporoso que se puede obtener de acuerdo con el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

50

8. Carburo mesoporoso de acuerdo con la reivindicación 7, que tiene la forma de una película, una lámina, una placa, barras y partículas, cuya superficie muestra mesoporos.

55

9. Uso del carburo mesoporoso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8 como catalizador o material de soporte para un catalizador.

10. Aleación de vidrio metálico cristalizado con una fracción cristalina por encima del 50 % que tiene la composición que, en porcentaje atómico, consiste en



en donde

60

a es un número entre 35 y 65,
b es un número entre 10 y 20,
c es un número entre 10 y 20,
d es un número entre 12 y 20,
e es un número entre 0 y 10,

65

y O, Si, Ti y/o Cu como impurezas inevitables,

caracterizada por que la estructura cristalizada comprende fases con diferentes cantidades de Cr y Mo, una fase de $(\text{Fe}_{a_1}\text{Cr}_{b_1}\text{Mo}_{c_1})_{23}(\text{C},\text{B})_6$, en la que a_1 es un número de 27,4 a 80, b_1 es un número de 20 a 60, y c_1 es un número de 0 a 12,6 y $a_1+b_1+c_1 = 100$, y una segunda fase de $(\text{Fe}_{a_2}\text{Cr}_{b_2}\text{Mo}_{c_2})_6(\text{C},\text{B})$, en la que a_2 es un número de 25,3 a 63, b_2 es un número de 0 a 8,2, y c_2 es un número de 37 a 66,5 y $a_2+b_2+c_2 = 100$.

- 5
11. Aleación de vidrio metálico de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada por que** comprende como fases principales $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_{23}(\text{C},\text{B})_6$ y $(\text{Fe},\text{Mo})_6\text{C}$, con M_7C_3 y alfa-Fe en menor concentración.

Fig. 1

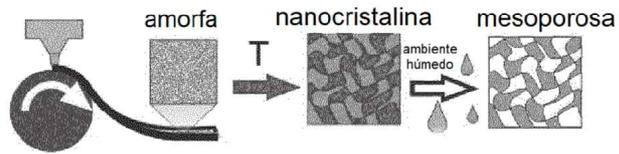


Fig. 2

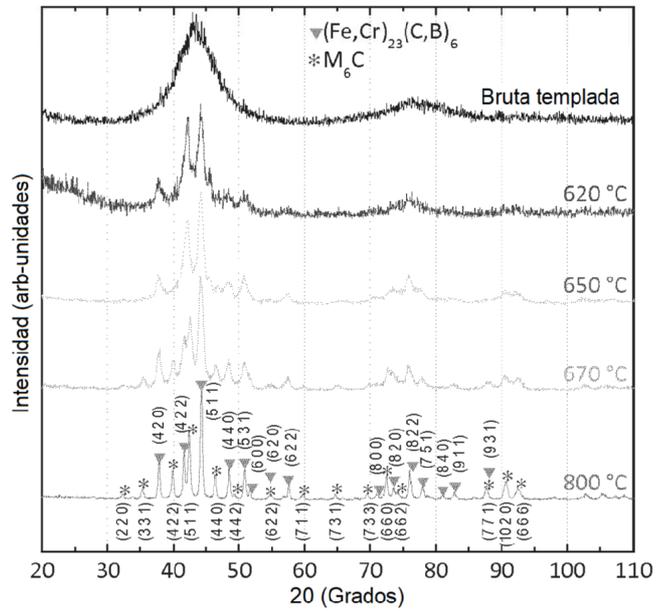


Fig. 3

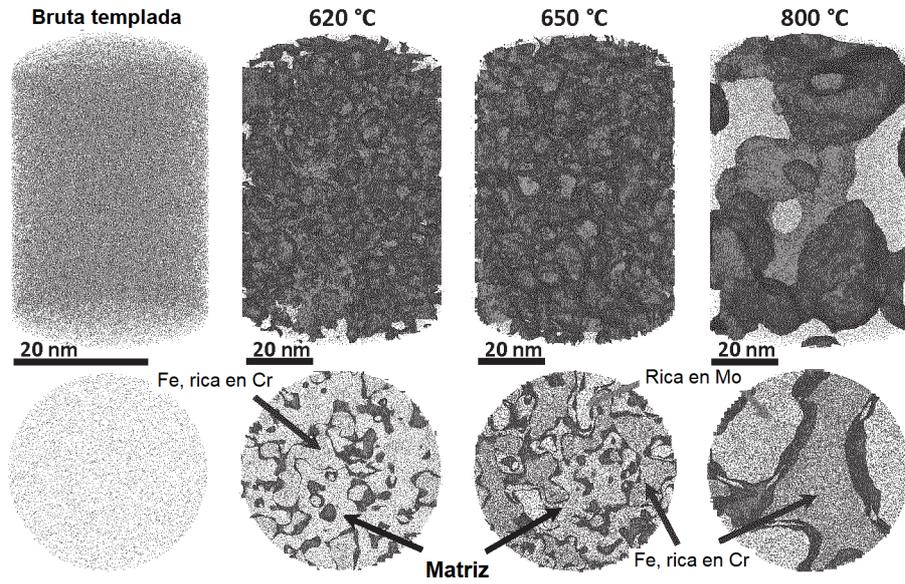


Fig. 4

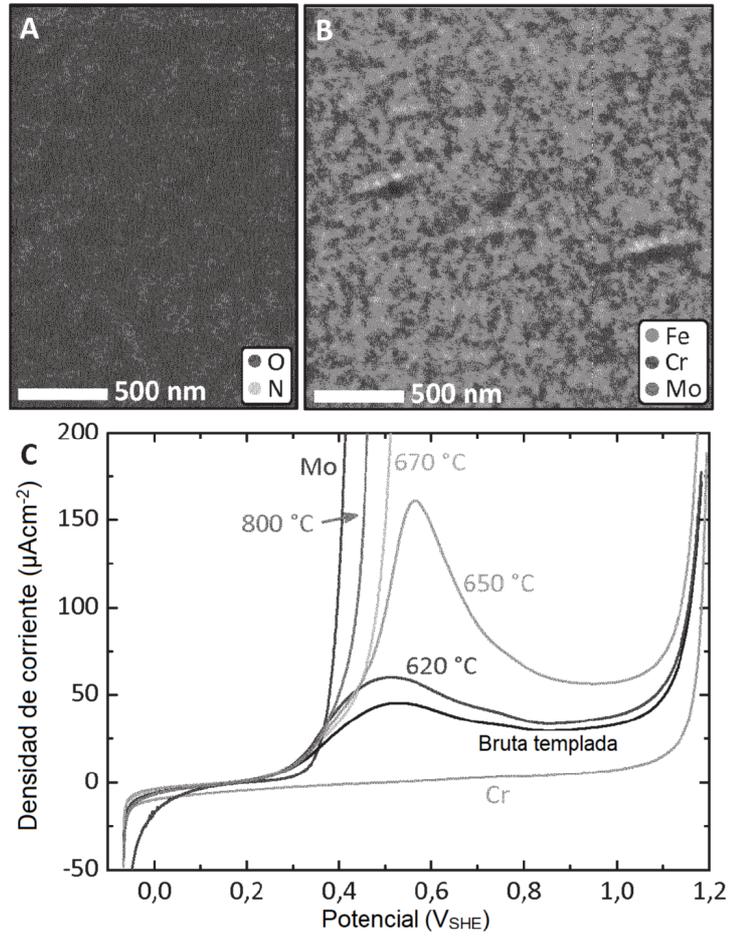


Fig. 5

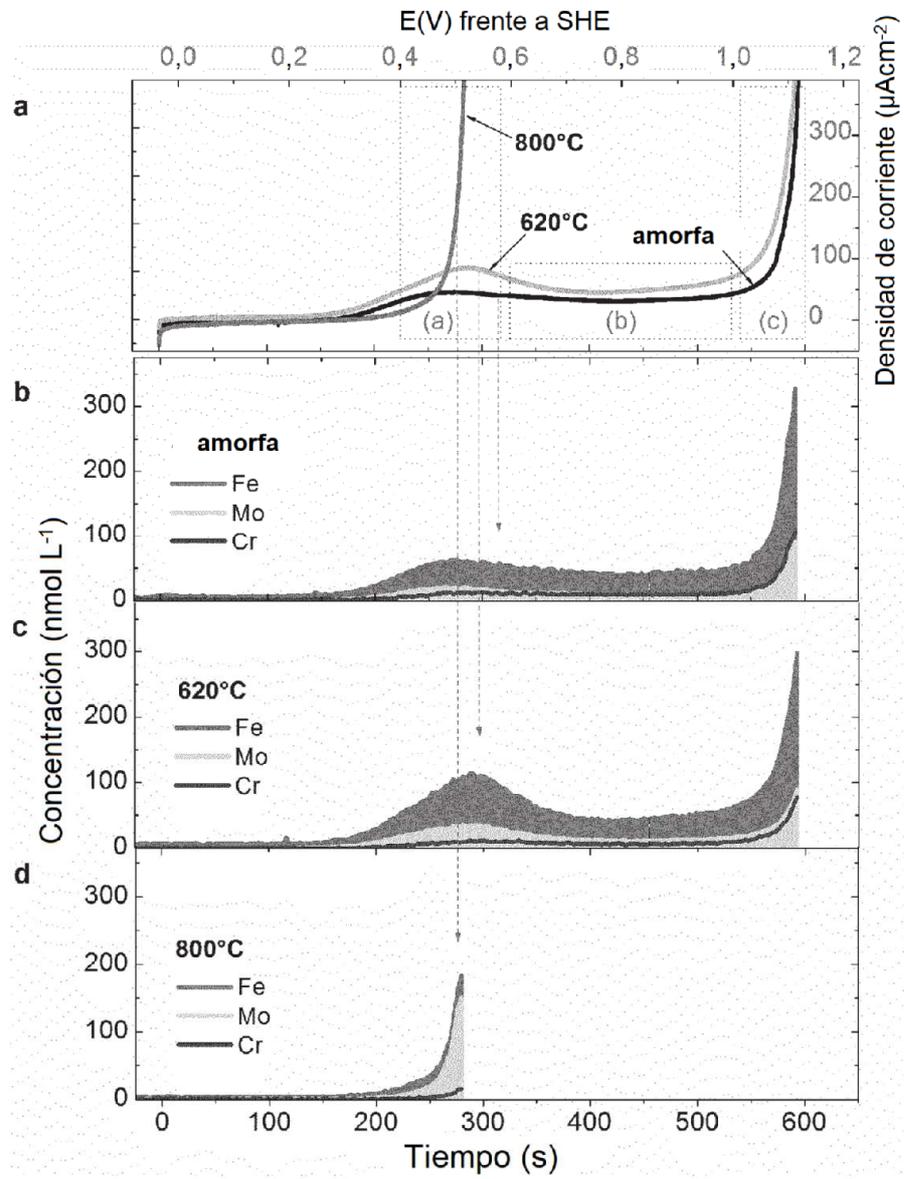


Fig. 6

