

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**RECUBRIMIENTOS MULTICAPA AL/SI DEPOSITADOS
MEDIANTE CVD EN LECHO FLUIDIZADO PARA LA
PROTECCIÓN DE MATERIALES QUE OPERAN A
ELEVADA T^a**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR**

M^a del Carmen Carpintero Piñana

Bajo la dirección de los doctores

Francisco Javier Pérez Trujillo

M^a Pilar Hierro de Bengoa

Consuelo Gómez de Castro

Madrid, 2005

ISBN: 84-669-2838-3

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

**RECUBRIMIENTOS MULTICAPA Al/Si
DEPOSITADOS MEDIANTE CVD EN LECHO
FLUIDIZADO PARA LA PROTECCIÓN DE
MATERIALES QUE OPERAN A ELEVADA T^a**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS QUÍMICAS

M^a del Carmen Carpintero Piñana

MADRID, 2005

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**RECUBRIMIENTOS MULTICAPA Al/Si
DEPOSITADOS MEDIANTE CVD EN LECHO
FLUIDIZADO PARA LA PROTECCIÓN DE
MATERIALES QUE OPERAN A ELEVADA T^a**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS DOCTORAL

DIRECTORES:

Prof. Dr. Francisco Javier Pérez Trujillo

Prof. Dra. M^a Pilar Hierro de Bengoa

Prof. Dra. Consuelo Gómez de Castro

M^a del Carmen Carpintero Piñana

Madrid, 2005

Agradezco a mi familia por haber sabido comprender el esfuerzo que supone concluir este trabajo, a veces espinoso. Especialmente agradezco a Tomás la paciencia y el cariño que me dio durante este tiempo, así como a la alegría que aportaron mis hijos, Mireya y Tomás, a este compromiso.

Agradezco la ayuda, enseñanza y todo lo aportado en mi formación científica a los Doctores Javier Pérez Trujillo, Pilar Hierro y Consuelo Gómez así como a todo el personal del departamento de Ciencia de los Materiales de la UCM que siempre me ayudaron en todo lo posible.

Por último agradezco a todos y cada uno de los compañeros que me han acompañado y ayudado durante este tiempo pues aportaron el ánimo y el espíritu de trabajo cuando las fuerzas cedían.

ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 Degradación de materiales.....	1
1.1.2 Durabilidad.....	2
1.1.3 Función de los recubrimientos.....	3
1.1.4 Tipos de recubrimientos.....	5
1.1.5 Otros tipos de modificación superficial.....	7
1.1.6 Ejemplos de daños sobre las superficies.....	8
1.2 Recubrimientos protectores para elevada temperatura	9
1.2.1 Evolución histórica.....	10
1.2.1.1 Recubrimientos de difusión.....	10
1.2.1.2 Recubrimientos tipo “Overlay”.....	12
1.2.1.3 Barreras Térmicas.....	13
1.2.2 Capas de óxido protectoras en aceros inoxidable.....	15
1.2.2.1 Propiedades de los óxidos protectores.....	16
1.2.3 Generación de óxidos protectores.....	21
1.2.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos.....	22
1.3 CVD	25
1.3.1 Introducción.....	25
1.3.2 Ventajas y desventajas de la CVD.....	30
1.3.3 Aplicaciones de la técnica CVD.....	31
1.3.4 Reacciones tipo en el proceso CVD.....	34
1.3.4.1 Precursores de la reacción CVD.....	34
1.3.4.2 Reacciones CVD.....	34
1.3.5 Condiciones experimentales.....	36
1.3.6 Proceso y equipos CVD.....	40
1.3.6.1 Sistema de suministro de gases.....	40
1.3.6.2 El reactor CVD.....	42
1.3.6.3 Sistema de salida de gases.....	42
1.3.7 Principios del proceso y mecanismo del depósito.....	46
1.3.8 Termodinámica, cinética y fenómenos de transporte.....	47
1.3.8.1 Termodinámica.....	47

1.3.8.2	Cinética de las reacciones CVD.....	49
1.3.8.3	Transporte de masa.....	50
1.3.8.4	Transporte de calor.....	52
1.3.9	Características de los recubrimientos.....	53
1.3.10	Clasificación de las técnicas de CVD	55
1.3.10.1	CVD con activación térmica.....	55
1.3.10.2	CVD con activación por plasma.....	65
1.3.10.3	CVD con activación por fotones.....	67
1.3.10.4	Otras técnicas de activación.....	71
1.3.11	Comparación entre los distintos tipos de CVD.....	72
1.3.12	Comparación de la CVD con la PVD.....	74
1.3.13	CVD en lecho fluidizado.....	76
1.3.13.1	Lecho fluidizado.....	76
1.3.13.2	Recubrimientos por CVD-FBR.....	79
1.3.13.3	Aplicaciones.....	81
1.3.13.4	CVD-FBR frente a la CVD convencional.....	81
1.4	Recubrimientos Avanzados.....	82
2	OBJETIVOS DE LA MEMORIA.....	88
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	91
3.1	Cálculos termodinámicos.....	91
3.1.1	HSC <i>Chemistry</i> y Thermo-Calc.....	91
3.1.2	Recubrimientos de Si.....	94
3.1.3	Recubrimientos de co-deposición Al/Si.....	95
3.2	Material empleado.....	95
3.2.1	Substrato: Acero inoxidable AISI 304.....	95
3.2.2	Polvo empleado en la realización de los recubrimientos.....	101
3.2.3	Gases empleados en la realización de los recubrimientos.....	101
3.3	Sistema CVD-FBR.....	102
3.3.1	Sistema de distribución de gases.....	102
3.3.2	Reactor.....	102
3.3.3	Sistema de calefacción.....	103

3.4 Planificación experimental	104
3.4.1 Recubrimientos de Si.....	105
3.4.2 Ensayos de co-deposición.....	107
3.4.3 Ensayos de oxidación.....	108
3.5 Realización de los ensayos	111
3.6 Técnicas analíticas empleadas	112
3.7 Microdureza Vickers	114
4 RESULTADOS y DISCUSIÓN	115
4.1 Recubrimientos de Si	115
4.1.1 Resultados termodinámicos.....	116
4.1.2 Influencia de la relación de gases activadores.....	119
4.1.3 Influencia del tiempo.....	136
4.1.4 Influencia de la temperatura de depósito.....	149
4.1.4.1 Depósito de Si a 350°C.....	150
4.1.4.2 Depósito de Si a 400°C.....	153
4.1.4.3 Depósito de Si a 500°C.....	157
4.1.4.4 Depósito de Si a 600°C.....	158
4.1.4.5 Depósito de Si a 700°C.....	159
4.1.4.6 Depósito de Si a 800°C.....	164
4.1.4.7 Discusión general.....	166
4.1.5 Análisis del recubrimiento desprendido.....	169
4.2 Formación de la capa protector	171
4.2.1 Mecanismo de difusión en el sistema Fe/Si.....	171
4.2.1.1 Formación de siliciuros.....	173
4.2.2 Modelo de grupos cargados.....	177
4.2.3 Modelo de formación de capa.....	179
4.3 Co-deposición Al/Si en 1 etapa	184
4.3.1 Cálculos termodinámicos.....	184
4.3.2 Efecto de la temperatura.....	190
4.3.2.1 Co-deposición realizada a 400°C.....	190
4.3.2.2 Co-deposición realizada a 550°C.....	193
4.3.3 Efecto del tiempo.....	195

4.4 Co-deposición Al/Si en 2 etapas	207
4.4.1 Co-deposición Al/Si “directa”.....	208
4.4.1.1 Efecto de la temperatura.....	208
4.4.1.2 Efecto del tiempo.....	214
4.4.2 Co-deposición Al/Si “inversa”.....	219
4.4.2.1 Características del recubrimiento.....	220
4.4.2.2 Comparación de los recubrimientos.....	221
4.5 Co-deposición Al/Si: “consecutiva”	226
4.5.1 Co-deposición Al/Si + Si	226
4.5.2 Co-deposición Al/Si + Al.....	228
4.6 Oxidación de recubrimientos	231
4.6.1 Oxidación en atmósfera de aire.....	231
4.6.1.1 Resultados termodinámicos.....	231
4.6.1.2 Características de los recubrimientos oxidados.....	234
4.6.2 Oxidación en atmósfera de vapor.....	246
5 CONCLUSIONES	253
6 PROPUESTAS FUTURAS	257
7 BIBLIOGRAFÍA	258

RECUBRIMIENTOS MULTICAPA Al/Si DEPOSITADOS MEDIANTE CVD EN LECHO FLUIDIZADO PARA PROTECCIÓN DE MATERIALES QUE OPERAN A ELEVADA TEMPERATURA

Uno de los métodos más comúnmente empleados para combatir la corrosión a alta temperatura es el empleo de recubrimientos protectores, que eviten el contacto directo del material con el medio agresivo. El empleo de un cerámico como la mullita como recubrimiento protector, posibilitaría la protección contra la corrosión a elevada temperatura, mejorando las propiedades mecánicas de los materiales. En la memoria se recogen los resultados obtenidos en la aplicación de diferentes tipos de recubrimientos protectores sobre el acero inoxidable AISI 304, empleando la técnica de depósito CVD-FBR (*“Chemical Vapor Deposition-Fluidized Bed Reactor”*). Mediante esta técnica de aplicación de recubrimientos se pueden conseguir recubrimientos características idóneas para la protección del material empleado. En una primera parte del trabajo se recogen los resultados obtenidos en el depósito de Si, analizando las características de los recubrimientos obtenidos, estudiando los diferentes siliciuros de hierro que se forman, según las condiciones de operación y proponiendo un mecanismo de formación de capa. En una segunda parte se analizan los resultados obtenidos en el depósito conjunto de Al y Si empleando diferentes tipos de experimentos, con variación de tiempos, temperaturas y relación de gases activadores. En esta parte se estudian cuales son las mejores condiciones para la obtención de recubrimiento. Por último en una tercera parte se estudia la posibilidad de oxidación de los recubrimientos de co-deposición obtenidos (tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de vapor de agua) para comprobar cual es la posibilidad de obtención de una capa de mullita o en su defecto los óxidos precursores de la misma.

Al/Si MULTILAYER COATINGS DEPOSITED BY CVD IN FLUIDIZED BED FOR MATERIALS THAT OPERATE AT HIGH TEMPERATURE PROTECTION

The use of protective coatings is one of the methods more commonly used to avoid the high temperature corrosion, because they avoid the direct bonding of the material with aggressive environments. The use of a ceramic one like the mullite like protective coating, would make possible the protection against the high temperature corrosion, improving the mechanical properties of the materials. In the memory the results obtained in the application take of different types from protective coatings on stainless steel AISI 304 are shown, using the CVD-FBR technique for the deposition (*“Chemical Steam Deposition-Fluidized Bed Reactor”*). In the first part of the work the results obtained in the Si deposition are studied, analyzing the coatings characteristics, studying the different iron silicides formation, according to the operation conditions and proposing a mechanism of layer formation. In the second part the results obtained in the joint Al and Si deposition are analyzed using different types experiments, with variation of times, temperatures and gases activators ratio. In this part, the best conditions for the coating obtaining are study. Finally in the third part the possibility of o-deposition coating oxidation are analyzed (as much in air atmosphere as in water steam atmosphere) to verify as it is the possibility of obtaining of a mullite layer or in its defect the precursory oxides of the same one.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

Existen numerosas industrias que operan con materiales metálicos susceptibles de ser atacados o deteriorados por agentes agresivos, bien en condiciones de presión y temperaturas ambiente, o bien en condiciones de temperatura y/o presiones elevadas. El coste asociado a la rehabilitación de estas estructuras, así como el mantenimiento global sostenible son los que fuerzan a estas industrias a invertir en el desarrollo de materiales y sistemas de protección que minimicen este coste.

Los recubrimientos protectores juegan un papel importante en todos estos aspectos pues permiten una optimización de todos los requisitos para mejorar en muchos casos las propiedades del material metálico y con ello mejorar la productividad¹. Informaciones recientes indican que sólo en USA la corrosión representa un coste por encima de los 300 billones de dólares por año². Se estima que el 40% de la producción americana de acero se destina al reemplazo de piezas deterioradas en las diferentes industrias. Aunque los problemas de corrosión no se pueden remediar de forma generalizada los costes que representan podrían reducirse hasta en un 30% con el desarrollo de nuevas formas de prevención y protección.

1.1.1 Degradación de materiales.

La degradación de los materiales constituyentes de los sistemas para las diferentes industrias, representa un importante papel en el coste de las mismas. La degradación puede estar asociada a la rotura de los componentes, a la corrosión producida por los agentes agresivos presentes en el medio, o a la pérdida de eficacia por disminución de propiedades mecánicas³.

En la mayoría de los casos este fallo está directamente relacionado con la degradación de las superficies de los componentes y por lo tanto, la aplicación de recubrimientos protectores resulta altamente beneficiosa para aumentar la rentabilidad y eficacia de las diversas industrias y sus aplicaciones concretas^{4,5,6}. La conductividad térmica de los productos de corrosión es más baja que la del propio metal estructural y en aquellos casos en los que las condiciones de operación llevan asociadas flujos térmicos, pueden

inducir la acumulación de estos productos de corrosión en determinadas zonas, en función de la distribución de temperaturas que se dé en cada caso concreto. En el caso de crecimiento de óxidos en el interior de las tuberías de los intercambiadores de calor, los óxidos provocan un aumento de la resistencia térmica del metal sobre el que se forman, con la subsiguiente degradación del mismo al producirse aumentos locales de la temperatura. Por lo que aquellos materiales que operan a temperaturas elevadas deben protegerse para alargar su durabilidad en servicio.

1.1.2 Durabilidad.

La durabilidad de un material la mayoría de los sistemas de ingeniería, esta determinada por la degradación que experimentan las estructuras metálicas que los conforman, claro está que esta degradación es mayor cuanto mayores sean las características agresivas del medio de trabajo, y por supuesto, cuanto mayor sea la temperatura de operación. En la mayoría de los casos es de nuevo, el deterioro superficial el que determina la vida útil de los materiales:

- a) Pérdida de la sección de carga como consecuencia de un ataque corrosivo (pistones y cojinetes de automoción).
- b) Pérdida de las propiedades mecánico-químicas superficiales por disminución en la concentración de algún elemento aleante.
- c) Fractura de los componentes por fatiga a causa de la aparición de picaduras superficiales (alabes de turbinas aeronáuticas).
- d) Corrosión catastrófica por la acción de reactivos de alta agresividad (oxidación en intercambiadores de calor).
- e) Erosión por partículas (turbinas de vapor).

La vida útil de un material es función directa de la degradación que experimente en su puesta en servicio y de las diferentes condiciones de trabajo que promuevan alguno de los diferentes tipos de ataque posibles. Es cierto que es difícil separar unos ataques de otros pues realmente en la práctica no se produce exclusivamente uno de ellos, sino que es frecuente que se produzcan de forma simultánea:

- a) Aparición de picaduras junto con pérdida de resistencia mecánica y fluencia, por partículas existentes en el medio, puede provocar el fallo por fatiga del material.

- b) La pérdida de sección como resultado de la corrosión y erosión produciría un aumento de tensiones por sección que desencadenaría un “*creep corrosión*”.
- c) La pérdida de elementos de aleación junto con la acción de agentes agresivos a elevada temperatura produciría un fallo catastrófico del material.
- d) La propia degradación de la superficie, así como el desprendimiento de partículas erosivas con carácter oxidante en las turbinas deteriora al material rápidamente.

Por lo tanto, todas aquellas investigaciones encaminadas a ampliar la vida útil de un material tienen plena justificación, y los empeños para conseguirlo conllevan una mejora general de la economía. Una importante vía de investigación es la que se orienta hacia el desarrollo y estudio de recubrimientos protectores que permitan aumentar el tiempo de uso de los diferentes materiales.

1.1.3 Función de los recubrimientos.

Los recubrimientos protectores son candidatos idóneos para controlar el ataque y deterioro superficial en el caso de materiales estructurales. En la mayoría de los casos la selección del material adecuado para cada aplicación concreta en servicio es primordial para el buen funcionamiento de cualquier sistema, e importante para mejorar la durabilidad de los componentes. Si a su vez, este material es debidamente protegido superficialmente, la durabilidad del material se amplía.

La evolución y estudio de nuevos materiales permite una mejora importante en la aplicabilidad de los mismos y su mejor rendimiento. Esta mejora esta asociada en algunos casos a un importante aumento en el coste de cualquier proceso industrial que, en la mayoría de los casos, no resulta rentable. Es decir, debe llegarse a un compromiso entre coste y vida útil del material.

Como la mayoría de los procesos de degradación tienen lugar a nivel superficial, una buena alternativa sería la aplicación de un recubrimiento protector sobre la superficie que en ningún caso debe afectar a las propiedades mecánico-químicas del metal base^{7,8}. Según los requerimientos de cada caso, se pueden desarrollar capas protectoras de

elevada resistencia mecánica (casos en los que la fricción y desgaste son importantes), o capas protectoras de elevada resistencia química (casos en los que la corrosión es importante por las condiciones del medio).

Además de esta diferencia en el tipo de protección que un recubrimiento debe ofrecer en cada caso, tienen que cumplirse una serie de requisitos que permitan al recubrimiento dar la mayor capacidad protectora:

- [1] Un recubrimiento debe tener una buena adherencia con el sustrato en todo el rango de las condiciones de utilización en servicio. Sobre todo deben considerarse los cambios de temperatura que puedan ocurrir, pues éstos, pueden provocar desprendimientos de los recubrimientos al generar diferencias de tensión entre sustrato y capa protectora. A esto se le une la diferencia de espesores que ambos exhiben que puede también afectar a la adherencia.
- [2] Un recubrimiento no sólo debe ser resistente en las condiciones para las cuales ha sido desarrollado, pues pueden producirse situaciones puntuales extremas durante la operación con las que se tiene que contar a la hora de plantear el diseño del mismo.
- [3] Las condiciones que se empleen para realizar el recubrimiento protector deben ser consistentes con el propio sistema que se va a proteger, con su naturaleza y sus características.
- [4] El método que se elija para realizar el recubrimiento no debe afectar al material base en ningún caso, sobre todo debe, controlarse la temperatura de operación en aquellas condiciones en las que el propio material base es susceptible a las fluctuaciones térmicas.
- [5] Las condiciones de difusión que se produzcan en el proceso de generación de la capa protectora tienen que controlarse, pues la difusión de ciertas especies puede ser contraproducente.
- [6] Un recubrimiento no debe inducir una fractura en el sustrato, es decir no debe provocar grietas que se propaguen hacia el interior del material base.
- [7] Las propiedades en la interfase metal-recubrimiento son muy sensibles a la presencia de cualquier impureza. Éstas pueden, incluso, sufrir una desorción química que genere una fina monocapa no protectora, y por lo tanto no deseable. Así mismo debe evitarse cualquier tipo de segregación

de elementos que varíe puntualmente la naturaleza química, tanto del substrato como del recubrimiento.

- [8] La conformación y apariencia del recubrimiento debe ser lo más compacta y homogénea posible para producir la máxima protección. Así, la continuidad del mismo debe ser perfecta, de tal modo que sea capaz de recubrir todas y cada una de las superficies visibles del material base.

1.1.4 Tipos de recubrimientos.

La protección de materiales estructurales se basa, en la mayoría de los casos, en la formación de una película de óxido en la superficie metálica por interacción con el medio, de elevada densidad y buena adherencia al substrato. Esta capa protectora debe de actuar de barrera de difusión de agentes agresivos externos como oxígeno, nitrógeno o sulfuro hacia el substrato. En la práctica el Al, el Cr y el Si son los elementos principales que se emplean para generar películas de óxidos con carácter protector. Estas películas son capaces de proteger el substrato y evitar su deterioro a elevada temperatura. Los materiales resistentes a la oxidación a alta temperatura, en la casi totalidad de los casos, son los que se basan en la generación de una densa capa de cromia (Cr_2O_3) y alúmina (Al_2O_3) entre la interfase material-medio agresivo, por lo tanto el recubrimiento que debe realizarse sobre el substrato debe contener una elevada cantidad de cromo y/o aluminio (reserva de Cr y/o reserva de Al) que pueda generar en cualquier momento la cromia y/o la alúmina protectora. Un caso típico es el de una capa protectora de Al sobre el metal directamente, éste tiene el inconveniente de tener un punto de fusión bastante bajo.

Un método generalizado de realizar recubrimientos de Al es mediante el uso de la “*pack cementation*” (cementación en pack), en la que se emplea aluminio o aleación de aluminio en forma de polvo, junto con un activador adecuado (generalmente haluro)⁹. El aluminio se transfiere hasta la superficie del substrato en fase de vapor donde se disocia y difunde hacia el interior del material base. Este proceso es también conocido como aluminización, y en general al verse implicadas especies en fase gaseosa en el proceso, se le denomina “*Chemical Vapor Deposition*” (CVD). Cuando se emplea la cementación en pack debe tenerse en cuenta que tanto las temperaturas empleadas, como la química que provoca el proceso, pueden afectar en parte, a la naturaleza del material base, con lo que en ocasiones sus propiedades superficiales se ven afectadas.

Por esta razón cada vez se tiende más al empleo de otros procesos de CVD, con diferentes activadores y distintos mecanismos de reacción que permiten el mejor control de las condiciones.

Por otro lado, la generación de capas resistentes a la corrosión de aluminuros de hierro hace que este elemento sea el más ampliamente empleado. En concreto el compuesto intermetálico Fe_3Al presenta una resistencia excepcional al ataque a alta temperatura en medios sulfurados¹⁰. Las capas protectoras basadas en este material pueden reducir la corrosión y ampliar la vida de muchos componentes encontrados en turbinas y plantas de generación de energía industriales. Aunque el Al es el elemento más habitualmente empleado para realizar recubrimientos para elevada temperatura, en ocasiones, se emplean otro tipo de elementos para generar la capa protectora. Tal es el caso del Cr, que genera capas de Cr_2O_3 , que aunque posee un carácter protector inferior al que proporciona la alúmina, éste es bastante aceptable. Los recubrimientos de Cr pueden también realizarse mediante un proceso de CVD o mediante cementación en pack. Actualmente se han desarrollado nuevos tipos de recubrimientos de alta protección que implican especies más selectivas como los recubrimientos de Pt-Al sobre componentes de turbinas que proporcionan excelentes resultados¹¹.

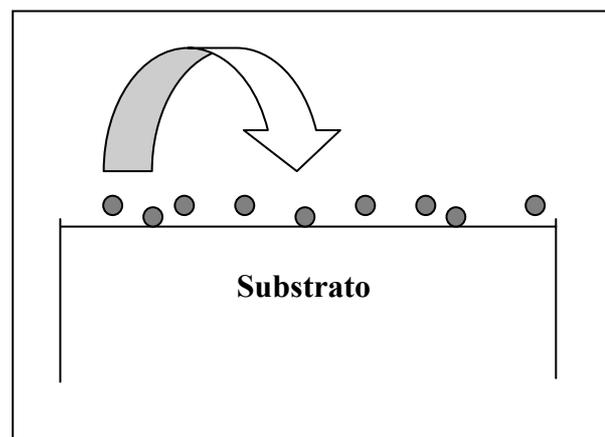


Figura 1.1.- Esquema representativo de la implantación de iones sobre un sustrato.

Otra alternativa para la realización de recubrimientos, aunque menos frecuente por su elevado coste, es el empleo de PVD (*Physical Vapor Deposition*).

En todos los casos de aplicación de recubrimientos, debe realizarse posteriormente un tratamiento de optimización del mismo, ya sea térmico, de acabado, de refusión parcial, etc. Cuando se quieren conseguir recubrimientos de composición variable pueden emplearse diferentes técnicas de depósito para distintas sustancias. De este modo se pueden conseguir sistemas de multicapa en los que las propiedades mecánico-químicas van variando progresivamente a lo largo del recubrimiento, estos son los comúnmente llamados “Materiales funcionalmente gradados” (FGM).

1.1.5 Otros tipos de modificación superficial.

Existen otros procedimientos para realizar modificaciones superficiales que proporcionan al material propiedades específicas, por ejemplo pueden modificarse substancialmente propiedades ópticas, térmicas o eléctricas de un determinado material mediante el tratamiento superficial adecuado. De todos, ellos la implantación iónica es la más extendida. La técnica de implantación iónica se basa en ionizar elementos en un cátodo y aplicar una diferencia de potencial para dirigir los iones creados hacia el ánodo o substrato donde se desea implantar, bajo condiciones de vacío de unos 10^{-6} - 10^{-7} torr. Previamente, los iones deben pasar por un analizador de masas para conseguir que sólo las especies iónicas deseadas bombardeen la superficie del substrato de interés.

Los problemas típicos que se resuelven por implantación iónica son los de desgaste, desgaste abrasivo no muy severo, fricción y determinados tipos de corrosión u oxidación. La mayor parte de los materiales así tratados son aceros, aunque las aleaciones de Aluminio o de Titanio pueden igualmente modificar su superficie, siendo muy interesantes también los resultados sobre metal duro y las capas de Cromo o recubrimientos de TiN. Hay también una serie de aplicaciones en desarrollo sobre otros materiales no metálicos como vidrio, cerámicas y polímeros.

Las ventajas que posee esta técnica son¹²:

- [1] Consigue aumentos de vida útil de hasta cinco o diez veces mayores (según la aplicación) para un gran número de piezas y componentes críticos de los más variados procesos industriales.
- [2] No produce cambio alguno de dimensiones (no es un recubrimiento, sino un tratamiento en profundidad).
- [3] No produce cambio alguno en el acabado superficial (respeto los pulidos o las texturas iniciales).

- [4] Hay una transición gradual entre zona tratada y sustrato de tal modo que la parte tratada no puede desprenderse.
- [5] Se aplica a baja temperatura (por debajo de 150°C), de manera que no produce deformaciones, revenidos, etc.
- [6] Puede aplicarse sobre otros tratamientos (nitruración, Cromo duro, TiN) multiplicando sus efectos.
- [7] Puede limitarse selectivamente a las partes de las piezas que se desean proteger, enmascarando fácilmente el resto.
- [8] Es muy versátil dado el gran número de posibles combinaciones de iones que pueden introducirse; y los parámetros del proceso son fácilmente controlables.
- [9] Es medioambientalmente limpia.

Con estas ventajas, resulta evidente que se podrían diseñar aleaciones “a medida”, pero con esta técnica también existen limitaciones prácticas, por ejemplo:

- [1] La poca profundidad de los iones implantados hace que la técnica sea por sí misma inútil en aplicaciones ingenieriles, sin embargo, hay diversas situaciones, como por ejemplo, los procesos tribológicos, térmicos y electroquímicos en los que el efecto de la implantación permanece más allá que el rango inicial de implantación (profundidad que alcanzan los iones implantados).
- [2] El coste de la implantación iónica sigue siendo hoy en día relativamente alto en comparación con otras técnicas, por lo que sigue estando limitada a pocas aplicaciones metalúrgicas industriales.
- [3] No se conocen realmente los mecanismos exactos que producen estos efectos beneficiosos ya que hay diversidad de opiniones entre los distintos grupos de investigación.

1.1.6 Ejemplos de daños en las superficies.

A continuación se recogen algunos casos típicos en los que se produce deterioro superficial por diferentes circunstancias:

- a) Tubos de sistemas de intercambiadores de calor: corrosión en zonas que soportan mayor temperatura, acentuada en presencia de sales fundidas.

- b) Colectores de gas o calderas: Corrosión acentuada por la presencia de gases oxidantes y sulfurantes.
- c) Turbinas de gas: Corrosión generalmente asociada a la presencia de depósitos de sales alcalinas. Existen dos tipos de corrosión, Tipo I a temperaturas altas y Tipo II a temperaturas intermedias.
- d) Tubos de conducción y válvulas de sistemas de calefacción:
- e) Turbinas de vapor: Corrosión por picaduras.
- f) Generadores: Corrosión acuosa.
- g) Plantas nucleares: Corrosión baja tensión.
- h) Calderas de vapor: Corrosión por erosión cuando se forman partículas de óxido que pueden ser arrastradas a través del sistema.
- i) Lechos fluidizados de combustión: oxidación-erosión.

Desde el punto de vista tecnológico e industrial resulta interesante la aplicación de capas protectoras que alarguen la vida útil del material en su puesta en servicio. La protección mediante aplicación de recubrimientos protectores esta plenamente justificada desde el punto de vista de la corrosión a elevada temperatura. La elección del tipo de recubrimiento se deberá realizar atendiendo a una serie de premisas iniciales, dependiendo en cada caso del tipo de protección que se requiera, especialmente considerando la temperatura de operación y la agresividad del ambiente de operación. El estudio del material sobre el que se quiere realizar el recubrimiento de protección es también indispensable para la obtención de rendimientos adecuados. Así mismo, la técnica que se emplee en la aplicación del recubrimiento, debe estudiarse atendiendo fundamentalmente a la posibilidad de desarrollo y la optimización económica del mismo. Para realizar una correcta protección en aquellos materiales que operan a elevada temperatura debe realizarse el estudio de los fenómenos de corrosión que se producen cuando las temperaturas de operación son elevadas, además es importante analizar cuáles son los ambientes corrosivos que se generan a estas temperaturas y cuáles son las influencias que éstos ejercen sobre los materiales en su puesta en servicio

1.2 Recubrimientos protectores para elevada temperatura

Son muchas las estructuras y los componentes (turbinas de gas y sus componentes, incineradoras, intercambiadores de calor, etc.) que hoy en día operan a elevada

temperatura, por lo que la mejora en el diseño tecnológico de las mismas así como el desarrollo de recubrimientos protectores que permitan el funcionamiento correcto a las temperaturas de trabajo, son las actuales tendencias en el estudio de la ingeniería de materiales. Además la elección del material correcto y en su caso, el tipo de capa protectora, permitirá un aumento en la temperatura de operación de estas estructuras, lo que lleva asociado un mayor rendimiento energético de las mismas. En principio el empleo de superaleaciones y materiales de alta resistencia aseguran la durabilidad de las estructuras que operan a temperaturas altas, pero cada vez es más usual materiales de menor coste protegido por películas que alarguen la vida útil del mismo. A lo largo de la evolución tecnológica, la naturaleza de los recubrimientos ha ido cambiando progresivamente, desde simples recubrimientos de aluminización, con la incorporación de elementos estabilizantes como el Si, Cr o Pt, pasando por los recubrimientos tipo “overlay” de aleaciones como MCrAlY; hasta las barreras térmicas de material cerámico que recientemente se están desarrollando. El tratamiento de las diferentes capas de protección lleva asociado el estudio tanto del comportamiento de las mismas frente a la oxidación como los mecanismos que tiene lugar en la corrosión en caliente. Además deben tenerse en cuenta los fenómenos de adherencia, continuidad y propiedades mecánicas que debe presentar la película protectora.

1.2.1. Evolución Histórica¹³

1.2.1.1 Recubrimientos de difusión.

La primera publicación que describe la aluminización en pack (“pack cementation”) es de 1911¹⁴ y poco después, en 1914, esta práctica se generalizó en multitud de laboratorios¹⁵, en donde los metales se recubrían por inmersión en una mezcla de polvo de aluminio, cloruro amónico y grafito que se calentaba a 450°C durante 2h. Más tarde se patentó un sistema en el que se empleaba alúmina como elemento inerte de relleno¹⁶. En este caso se mezclaba con cloruro y aluminio en polvo para recubrir al metal y hacerlo “inoxidable”. Pronto se generalizó el empleo de este sistema de protección a todas las industrias, por ejemplo en el recubrimiento de cintas y alambres de hierro que formaban parte de los elementos de calefacción y en el recubrimiento de los tubos de cobre que constituyen las plantas de generación de vapor. En 1915¹⁷ Ruder amplió el uso de los procesos de aluminización y los extendió a los hornos de acero y a las pantallas de combustión de níquel. Este es el comienzo del desarrollo de las técnicas de prevención contra la oxidación de los metales por formación de películas protectoras

superficiales de alúmina. En 1923 Kelley¹⁸ amplió el empleo del proceso en pack para realizar recubrimientos de cromo sobre aceros, siendo una de las primeras aplicaciones tecnológicas la de recubrir los contenedores de turbinas de gas. En 1942, Amselm Franz¹⁹ realizó aluminizaciones sobre aceros de baja aleación empleados en hornos de combustión y en álabes del motor Jumo-004 de este mismo material para evitar la adición de pequeñas cantidades de Cr y Ni en los aceros de alta aleación. Después de la segunda guerra mundial²⁰ se desarrollaron los procesos de cementación en pack para la aluminización de aleaciones base cobalto que se empleaban para la elaboración de las vainas de protección de las turbinas. La primera aluminización sobre álabes de turbina de aleaciones base Ni se llevó a cabo en 1952 por Allison y Curtis²¹. Posteriormente Whitney mediante un proceso de inmersión en caliente desarrolló el proceso de aluminización de los álabes de aleación base Ni mediante un chorreado²² (*slurry-fusion*). Más adelante, en 1953, Gibson²³ patentó el proceso de aluminización y cromatización mediante el uso de pinturas de aluminio con un posterior tratamiento térmico que confería al recubrimiento propiedades protectoras de resistencia frente a la oxidación. Hasta 1970 la cementación en pack era el proceso que se empleaba de forma generalizada para realizar los recubrimientos de los álabes y vainas de las turbinas, a partir de este momento se comenzaron a desarrollar nuevas técnicas para realizar recubrimientos como la CVD²⁴. También se generalizó el empleo de la aluminización por chorreado para recubrir el interior de los tubos de las conducciones de calefacción, incluso se realizaron aluminizaciones en fase gas o empleando sistemas de vacío^{25, 26}. La cromatización de las turbinas de gas aeronáuticas se comenzó a realizar en la década de los 60 en Europa²⁷. Después de comprobar el buen resultado de este tipo de recubrimientos se realizaron recubrimientos mixtos de cromatización seguidos de aluminización para aplicaciones aeronáuticas. A partir de la década de los 70 el desarrollo de los recubrimientos de difusión incluye variantes en las que se añaden elementos que mejoran la calidad y el comportamiento de las capas protectoras como Cr²⁸, Si²⁹ y Pt³⁰. En los años 90 los recubrimientos de aluminización han sido reconocidos como base de unión para diferentes tipos de barreras térmicas³¹. Incluso en el ámbito comercial se han desarrollado recubrimientos más sofisticados (Al-Pt o MCrAlYs) sobre todo para la industria aeronáutica que justifica la inversión en la mejora de los recubrimientos protectores. Se estima que más del 80% de los recubrimientos que se realizan sobre elementos de aviación se realizan actualmente mediante procesos de cementación en pack, ya sea aluminización o cromatización. La

incorporación de los llamados elementos activos en las capas de difusión de aluminio posibilita la adherencia de la capa protectora de alúmina, no obstante esta opción está aún en fase de desarrollo^{32, 33}.

1.2.1.2 Recubrimientos tipo “*Overlay*”

Bajo este epígrafe se incluyen aquellos tratamientos que conducen a la aplicación de una capa sobre la superficie de un sustrato que mantiene una estructura física y química independiente con el mismo, donde normalmente hay una etapa de difusión para mejorar el enlace entre el recubrimiento y la pieza a tratar. Las técnicas más comúnmente empleadas en la obtención de este tipo de recubrimientos son la proyección térmica y las técnicas en fase vapor, a saber, el depósito físico en fase vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD) y el depósito químico en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*, CVD).

Pratt y Whitney³⁴ iniciaron un programa al final de la década de los 60 para desarrollar recubrimientos con composiciones independientes y diferenciadas del sustrato, y con capacidad para cubrir las necesidades en las aplicaciones tecnológicas del momento. Las investigaciones sobre el efecto de elementos reactivos para favorecer la adherencia de los óxidos protectores permiten la ampliación del proceso a nuevas composiciones en los recubrimientos. En 1937 Griffiths y Pfeil³⁵ patentaron el empleo de elementos reactivos como cerio para favorecer la resistencia de las aleaciones a ciclos térmicos. En 1964 se desarrolló por primera vez la aleación Fe-25%Cr-4%Al-1%Y para aplicaciones en programas nucleares³⁶, demostrándose la buena adherencia que presentaba la capa de alúmina en ensayos de oxidación cíclica. También se realizó un intento de recubrir superaleaciones base Ni con este tipo de material FeCrAlY mediante técnicas de depósito físico en fase de vapor³⁷, observándose en este caso la falta de aplicabilidad a altas temperaturas por formarse una fase entre el Ni del sustrato y el Al del recubrimiento para formar NiAl. Posteriormente se investigó el comportamiento de las aleaciones CoCrAlY³⁸ en los recubrimientos protectores dando buenos resultados frente a la oxidación y corrosión en caliente, pero teniendo problemas en el comportamiento mecánico ya que presentaba baja ductilidad. Para tratar de solventar este problema se adicionó Ni a la aleación para desarrollar un nuevo tipo de materiales³⁹, NiCoCrAlY que presentaba buen comportamiento frente a la corrosión en caliente junto con una elevada ductilidad. Las investigaciones prosiguieron con la

adición de nuevos elementos reactivos como Si, Hf, Ta, Ti, Zr, etc⁴⁰, mejorando en cada caso la calidad de la aleación y ampliando el uso de la misma como protector de estructuras aeronáuticas.

1.2.1.3 Barreras Térmicas (TBCs).

Los recubrimientos de barrera térmica (*Thermal Barrier Coatings, TBC*) se aplican principalmente en los componentes metálicos que operan a elevada temperatura en las turbinas de gas industriales. Estas barreras térmicas son estructuras de recubrimiento que se aplican a diversas aleaciones para controlar los flujos de calor entre el ambiente y la matriz metálica, para disminuir la temperatura del sustrato o para ayudar a controlar puntos locales calientes, por lo que las aleaciones pueden emplearse a una temperatura más elevada sin experimentar roturas o desprendimientos de la capa de óxido protectora. Generalmente, en los motores de propulsión se emplea la proyección térmica por plasma para aumentar la resistencia al desgaste, al calor y de este modo aumentar la vida en servicio de los componentes tratados⁴¹. Asimismo, en algunos casos, se reduce la emisión de gases contaminantes. Una barrera térmica es un recubrimiento formado por varias capas: una capa externa cerámica (“*topcoat*”, *T*) que actúa de aislante térmico y una capa interna metálica que sirve de unión (“*bond coat*”, *BC*) entre el cerámico y el sustrato, proporcionando así una buena resistencia a la corrosión⁴².

El recubrimiento de barreras térmicas es un sistema de varias capas en las que cada una desempeña un papel particular:

[1] Una capa cerámica de 0,25 a 2,5 mm de espesor que disminuye la conductividad térmica, que suele ser de zirconia estabilizada con itria ($ZrO_2 + 8\% Y_2O_3$).

[2] Un recubrimiento de enlace resistente a la oxidación y con buenas propiedades mecánicas de unos 0,1-0,4 mm, normalmente de composición MCrAlY (M= Co, Ni) o de intermetálico de PtAl o de las denominadas barreras de difusión (Al-O-N, Si-Al-O-N, Ti-Al-O-N).

Las primeras barreras térmicas que se desarrollaron fueron con fines militares en 1970, donde se aplicó una capa de MgO-ZrO₂ sobre otra de NiCr mediante plasma spray. Con ello se consiguió mejorar considerablemente la fatiga térmica que experimentaba el material⁴³. En los años 70 se iniciaron numerosos programas para resolver los

problemas de falta de adherencia y desprendimiento que presentaban las barreras térmicas cuando operaba a baja temperatura y en ciclos térmicos⁴⁴. En la actualidad se han desarrollado barreras térmicas de NiCoCrAlY⁴³, recubrimientos de difusión de aluminio modificado con platino (proceso generalizado en la actualidad)³⁴. Considerando que estos recubrimientos pueden realizarse a temperaturas muy bajas obteniéndose resultados muy satisfactorios en ensayos de oxidación cíclica, esta es una técnica que debe tenerse en cuenta para el desarrollo y perfeccionamiento de los materiales. En la figura 1.2 se muestra un ejemplo esquemático de un sistema TBC. La función del M-Cr es aislar el sustrato metálico de la alta temperatura presente en la superficie, que sin éste no podría tolerar. El óxido de zirconio es el cerámico que se emplea con mayor frecuencia, debido su baja conductividad térmica. La baja conductividad permite crear un gradiente de temperaturas significativo y el alto coeficiente de expansión térmica permite aliviar las fuerzas de tensión y compresión que aparecen entre el sustrato y el cerámico⁴⁵.

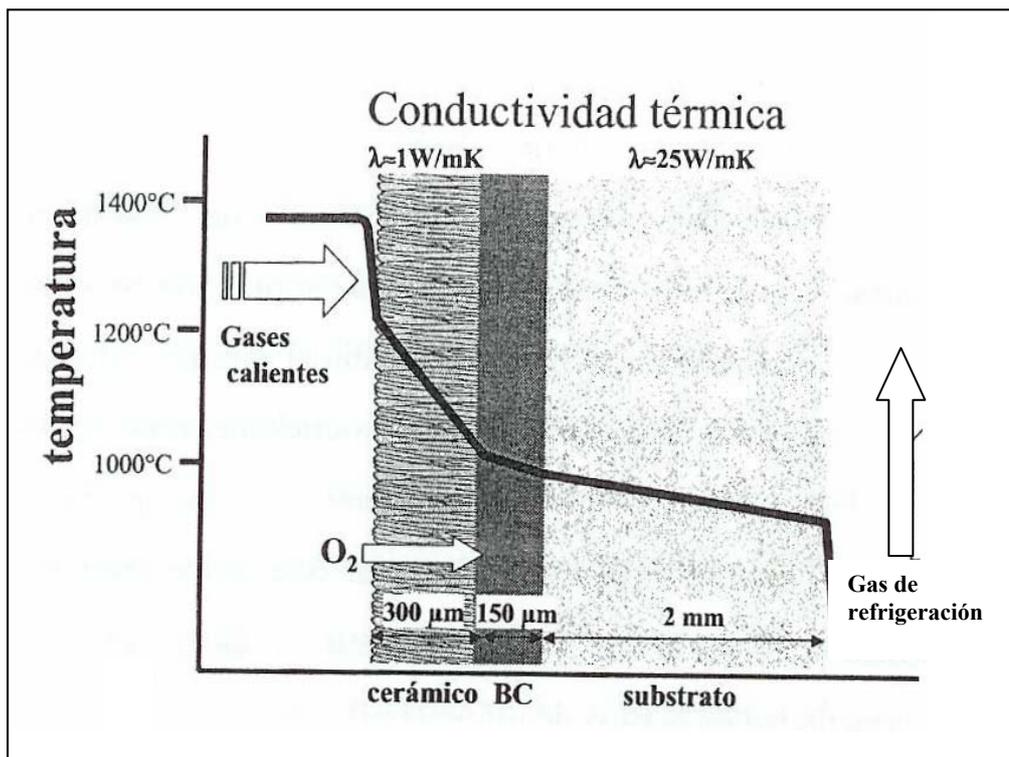


Figura 1.2. - Esquema de un sistema TBC. Con detalle del gradiente de temperaturas.

Debido a la diferencia físico-química existente entre el material cerámico y las superaleaciones que forman el sustrato se requiere el depósito de una capa intermedia

(BC) entre ambos. Además esta capa de unión presenta un grado de protección frente a la corrosión. Recientemente se están desarrollando los recubrimientos denominados *funcionalmente gradados (functionally graded materials)* en el que la composición va variando gradualmente a lo largo del material⁴⁶.

La aplicación de las barreras térmicas se realiza por dos métodos: spray de plasma (APS) o depósito físico en fase de vapor (PVD). Cada uno de estos métodos posee una serie de ventajas sobre el otro. El alto grado de porosidad que se obtiene en los recubrimientos depositados por plasma es positivo para el aislamiento térmico pero resulta negativo para la protección contra la corrosión. La superficie lisa y compacta obtenida mediante el depósito físico proporciona una terminación de la pieza extraordinaria⁴⁷.

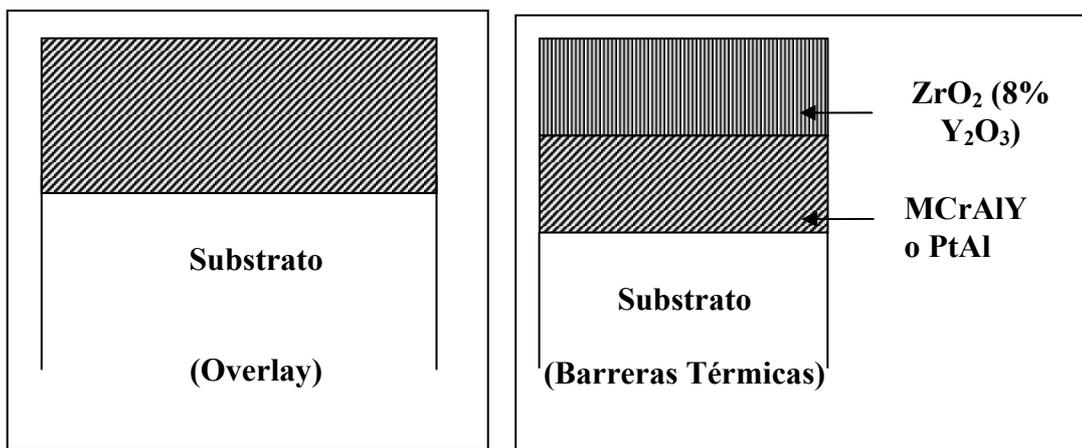


Figura 1.3.- Esquema representativo de recubrimientos protectores “overlay” y barreras térmicas.

1.2.2 Capas de óxido protectoras en aceros inoxidables.

Un requerimiento importante que deben cumplir los materiales metálicos a elevadas temperaturas es que posean elevada resistencia a la oxidación a alta temperatura. Este hecho se manifiesta por la formación de capas de óxidos protectoras sobre la superficie del material metálico. Estas capas de óxidos actúan protegiendo la propia superficie pues actúan como barreras de difusión entre el medio agresivo y el propio material.

Los metales pueden protegerse frente a la corrosión mediante la formación de una película de óxido. Los óxidos que presentan una buena estabilidad con propiedades favorables contra la corrosión son: Al₂O₃, Cr₂O₃ y SiO₂. Las capas protectoras son

aquellas que tienen un crecimiento parabólico con una elevada integridad y adherencia al sustrato. La velocidad de crecimiento se establece cuando hay un equilibrio entre el gas y el óxido, y entre el óxido y el metal hay una difusión catiónica y/o aniónica de elementos.

Las capas protectoras crecen lentamente cuando los coeficientes de difusión de los iones son bajos en la propia capa. La migración o movimiento de estos iones es función de la no estequiometría de los óxidos. Los óxidos que tienen alto grado de defectos (vacantes) presentan una velocidad de crecimiento de capa protectora superior a la que presentan aquellos que poseen baja concentración de defectos ya que en este caso la difusión de los cationes está favorecida. La incorporación de elementos (dopaje) en la capa puede variar la concentración de defectos y con ello, la difusión de iones en la capa protectora. Por ejemplo si se disuelve Cr en NiO se aumenta el número de vacantes catiónicas lo que permite un aumento de la difusión y con ello un aumento de la velocidad de oxidación. Además de ocurrir este fenómeno de difusión a través de vacantes puede existir de forma paralela la difusión a través de límites de grano. Este hecho es claramente significativo cuando el tamaño de grano es muy fino.

Las impurezas contaminantes que se depositan sobre la superficie de los materiales en servicio pueden provocar importantes problemas ya que pueden romper la capa de óxido protectora. Un claro ejemplo de este caso son los depósitos de grafito sobre los tubos de craqueado en las plantas de etileno, donde el carbono presenta una actividad muy alta favoreciendo la precipitación de carburos está.

1.2.2.1 Propiedades de los óxidos protectores.

a) Óxido de aluminio, Al_2O_3 .

La alúmina puede presentarse en diferentes formas alotrópicas. El polimorfismo es la existencia de diferentes formas cristalinas para una misma sustancia química. La estabilidad de un grupo de polimorfos en un rango de temperatura viene dado por su energía libre. De todos modos, el que posea menor energía libre será el más estable y las demás formas tenderán a transformarse en la primera. Se han encontrado hasta siete formas cristalográficas diferentes de la alúmina aunque las más comunes son básicamente cuatro: δ , γ , θ y α ⁴⁸. La fase α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), también llamada *corundum* o en su forma sencilla *zafiro*. La presencia de impurezas en esta especie química es

inevitable, tanto en la matriz como segregadas en los límites de grano y afectan de forma crítica a las propiedades del óxido dependientes de los defectos de punto. En la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ los defectos iónicos son predominantes frente a los electrónicos.

La difusión de los cationes de Al es mucho más lenta comparada con la de los cationes de Cr o Si en el rango completo de temperaturas por debajo de 1400°C (Fig.1.4). Además existe un rango de temperaturas donde los coeficientes de difusión del Si y el Al son del mismo orden y siempre inferiores a los del Cr. En consecuencia, una película continua de alúmina crecerá de forma más lenta que una película de cromia o sílice. Por esto la adición de aluminio para formar capas protectoras es la elección más favorable para la protección.

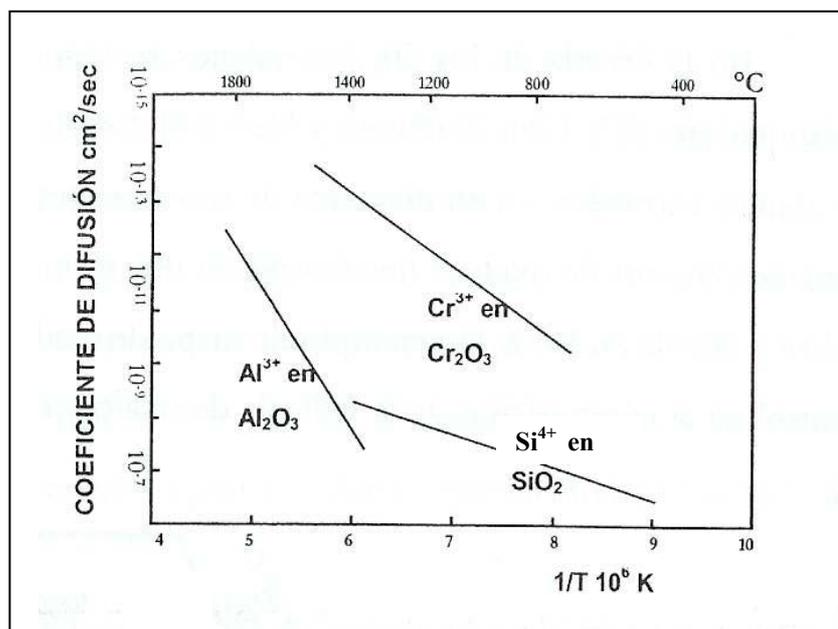


Figura 1.4. - Coeficientes de difusión para los diferentes óxidos protectores en función de la temperatura.⁴⁹

En $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, el transporte de oxígeno a través de los límites de grano es el factor controlante de la velocidad de crecimiento de estas capas a elevada temperatura. Sin embargo, parecen existir también pruebas en ciertas aleaciones Ni-Al en las que se confirmaría que ambos procesos, es decir, difusión externa de cationes y difusión interna de oxígeno, tendrían lugar; pero por ejemplo, en las aleaciones Fe-Cr-Al a 1000-

1100° C, la difusión predominante seguiría siendo la del oxígeno⁵⁰. Las capas que se desarrollan en aleaciones M-Al o M-Cr-Al normalmente no tienen un espesor uniforme, sino que se presentan en la interfase capa/gas y/o entrantes en la interfase capa/metál. Se han discutido distintos mecanismos que explicarían estas observaciones, con engrosamientos localizados de la capa a través de las vías rápidas de difusión de los cationes o del oxígeno, o de ambos⁵¹.

b) Óxido de cromo, Cr₂O₃.

El Cr₂O₃ posee una estructura cristalina como la de la alúmina y es el único óxido de Cr estable a altas temperaturas. A temperaturas inferiores (por debajo de 400°C) son más estables otras fases ricas en oxígeno. Es un óxido semiconductor con un gran índice de refracción, lo que le hace idóneo en sistemas donde se necesite conductividad eléctrica o propiedades ópticas determinadas, como por ejemplo en las celdas de combustible sólido (SOFC).

Para el caso de una capa de óxido de cromo puro existe una difusión de iones metálicos de dentro hacia fuera principalmente a través de los límites de grano. Este óxido posee un alto rendimiento en la protección frente a la corrosión catastrófica. El inconveniente que presenta este óxido es su elevada tendencia a la vaporización a temperaturas cercanas a los 950°C⁵². Esto produce una pérdida de masa considerable de la película protectora de óxido lo que influye en la eficacia protectora. En las aleaciones M-Cr de estructura austenítica, la capa protectora de Cr₂O₃ se establece en primer lugar, en las intersecciones de los límites de grano de la aleación con la superficie, lo cual indica que los límites actúan como vías de circuito rápido para la difusión del cromo desde la aleación. A continuación, la capa protectora penetra desde las intersecciones a través de los granos de la aleación de forma gradual ya que el cromo difunde lateralmente desde estas posiciones. Esto ocurre principalmente en aleaciones con contenidos en cromo que oscilan entre el 10- 15 % ya que las aleaciones con contenidos más elevados pueden establecer la capa protectora por difusión desde la aleación, con una menor influencia de los límites de grano. En las aleaciones ferríticas, en las que los coeficientes de difusión del cromo son mucho más elevados que en las austeníticas, los límites de grano de la aleación juegan un papel menor en suministrar cromo desde la aleación hacia la superficie, por lo que no se observan las características del establecimiento gradual citado anteriormente. En la figura 1.5 se esquematiza el proceso de generación de capa

de óxido de Cr. Una vez formada la capa protectora rica en Cr_2O_3 , la mayor velocidad de oxidación generalmente viene controlada por el transporte a través de la capa, principalmente a temperaturas inferiores al valor a partir del cual se puede formar el CrO_3 volátil. No obstante, el proceso es muy complejo y han aparecido publicadas numerosas constantes de velocidad de oxidación que varían entre sí hasta un orden de magnitud o más. Aparte de los problemas de volatilización del óxido, existen otros muchos factores que pueden influenciar en la velocidad de oxidación como por ejemplo, las diferencias en la preparación superficial y las técnicas o modos de exposición del material frente al medio; estos factores pueden afectar a la distribución de núcleos de óxido en los primeros estadios de la oxidación y por lo tanto, también varía el tiempo necesario para establecer la capa protectora.

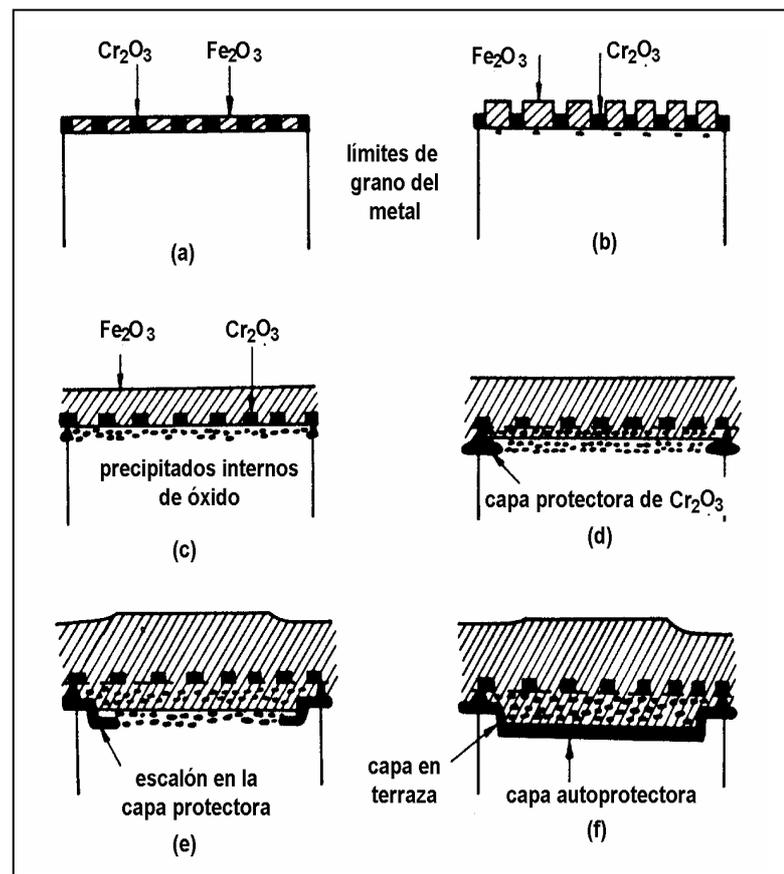


Figura 1.5.- Esquema de la nucleación y crecimiento progresivo de una capa protectora de Cr_2O_3 en una aleación base hierro: (a) formación de los dos óxidos principales, (b) crecimiento de Fe_2O_3 ; (c) precipitación interna de óxidos; (d) formación de capa continua de Cr_2O_3 ; (e) formación de escalón a medida que crece la capa y (f) capa protectora final.

Se han descrito numerosas morfologías de las capas de Cr_2O_3 . En algunas situaciones se establece una interfase capa-metal con buen contacto entre la capa y el sustrato mientras que en otras, se forma una capa ondulada y desprendida del sustrato. Estas últimas se atribuyen a procesos de crecimiento de la capa⁵³. Por ejemplo, se ha propuesto que los cationes migren hacia el exterior muy rápidamente a través de las vías rápidas y que la competencia con la difusión hacia el interior del oxígeno induce la formación de un nuevo óxido dentro de los límites de la capa de Cr_2O_3 , provocando la aparición de tensiones de compresión y el despegue de las capas por fluencia⁵⁴.

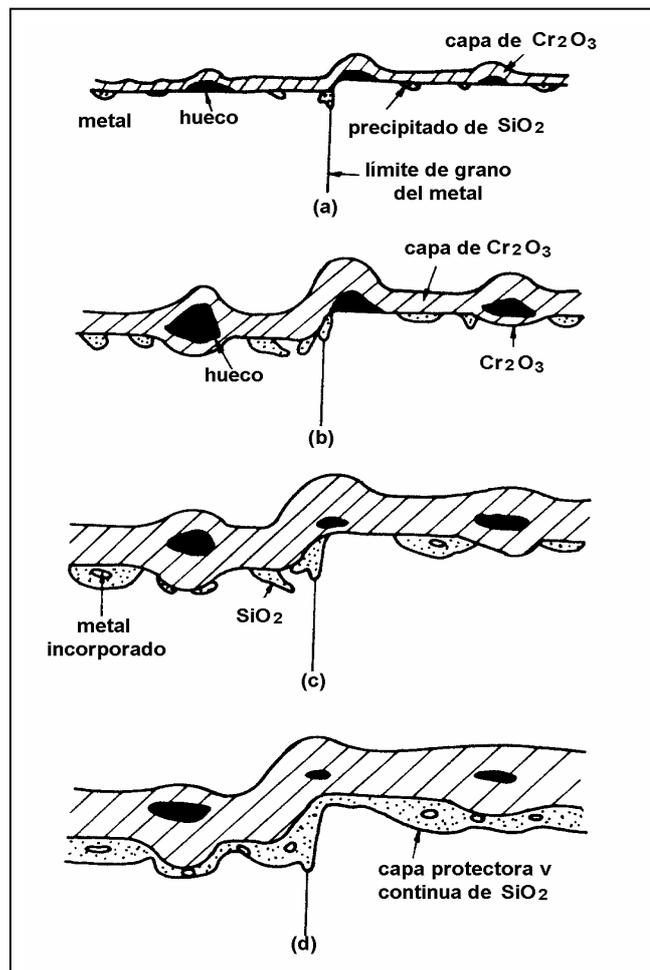


Figura 1.6. - Esquema del crecimiento progresivo de una capa protectora de SiO_2 en una aleación Fe-26% Cr-1% Si a 1000°C , donde se han omitido los óxidos ricos en hierro para mayor claridad.

c) Óxido de silicio, SiO_2 .

Las aleaciones formadoras de capas protectoras de SiO_2 encuentran menor aplicación práctica que las que forman Cr_2O_3 o Al_2O_3 . El silicio tiene un efecto perjudicial en las

propiedades mecánicas de las aleaciones base hierro, níquel y cobalto, pero al igual que en el caso del aluminio, se necesitan cantidades muy pequeñas de silicio para que se forme la capa protectora en presencia de un tercer elemento, como el cromo ya que parece ser que se forma una posible capa de SiO_2 entre la capa principal y la aleación. La presencia de cromo evita además la formación de fayalita (Fe_2SiO_4), que es una barrera protectora muy poco eficaz⁵⁵.

Durante los estadios transitorios de la oxidación de las aleaciones Fe-Cr-Si, con un 15-30 %Cr y suficiente silicio como para formar la capa de SiO_2 , se desarrolla una capa de Cr_2O_3 tras la nucleación de óxidos de todos los elementos de aleación. Sin embargo, el silicio es mucho menos efectivo que el aluminio a la hora de desarrollar rápidamente la capa protectora, ya que tiende a formarse más lentamente. Por ello, es necesaria una etapa más larga de oxidación transitoria, incluyendo la formación y crecimiento de Cr_2O_3 antes de que se genere la capa protectora en estado estacionario mediante la coalescencia lateral de los precipitados internos de óxido de silicio (Figura 1.6).

1.2.3 Generación de óxidos protectores.

La capa protectora que se forma sobre el hierro puro a temperaturas por debajo de 570°C es fundamentalmente una capa interna de Fe_3O_4 (magnetita) y otra externa de Fe_2O_3 (hematita) y sólo a temperaturas superiores se produce una capa más interna de FeO (wustita)⁵⁶. Existen elementos como el Mo, Cr, Ni y V que aumentan la temperatura de formación de la wustita, mientras que otros como el Mn la disminuyen. El Cr es el aleante más importante para generar capas de óxidos protectoras en el caso de los aceros. En los aceros de baja aleación el Cr se presenta en la capa protectora en forma de una espinela. La wustita puede aparecer a elevada temperatura en la zona intermedia entre la espinela y la magnetita. Aumentando el contenido en Cr en los aceros puede formarse Cr_2O_3 en la interfase óxido/substrato, incluso si la cantidad de Cr es suficientemente alta se puede inhibir la formación de capas de óxido de hierro⁵⁷. Cuando los aceros poseen además una cantidad de Mn significativa puede desarrollarse la espinela de Cr y Mn. En la figura 1.7 se ha representado la secuencia de la formación de los diferentes óxidos para un acero con Cr⁵⁶. Además del Cr puede incorporarse como elemento aleante el Al que mejora al acero en su comportamiento a elevada temperatura. A temperaturas por encima de los 1000°C los aceros desarrollan además

de la capa de óxido de cromo una espinela Fe-Cr-Al, en la zona más interna. Sólo después de mucho tiempo de exposición al ambiente oxidante puede desarrollarse una capa de alúmina. La tendencia a formarse la capa protectora de alúmina aumenta con el contenido en aluminio en la aleación.

Por último si el acero contiene silicio se aumenta la resistencia a la corrosión ya que por un lado evita la carburización y por otro cuando la cantidad de silicio supera un cierto nivel puede formarse una capa de sílice.

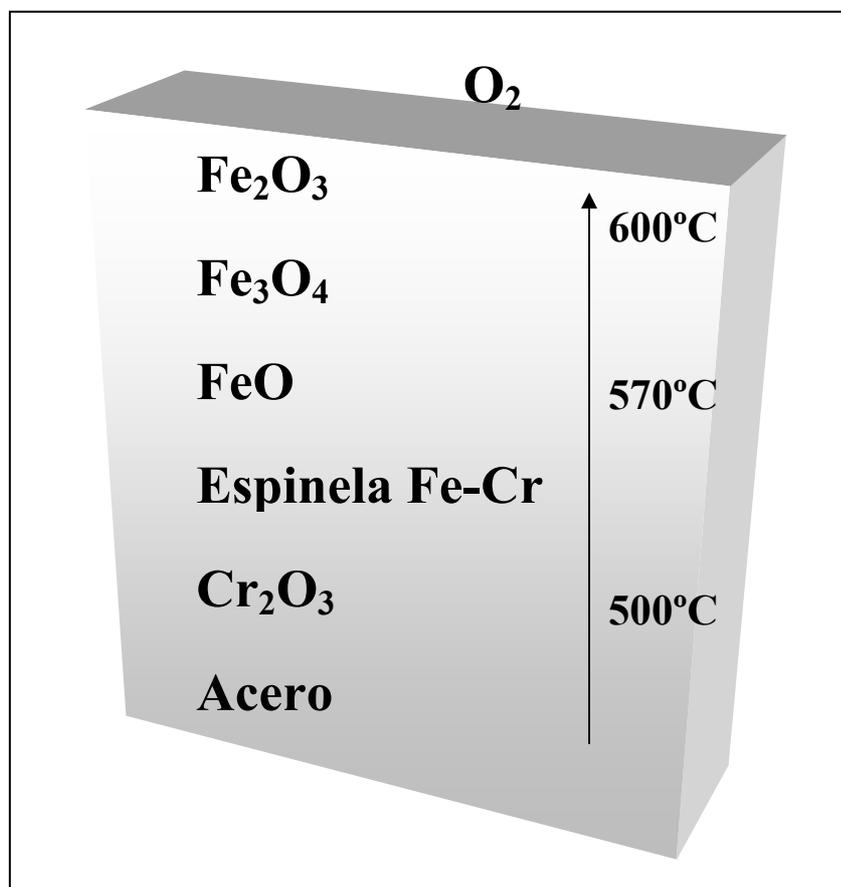


Figura 1.7. - Generación de capas de óxido en aceros inoxidables.

1.2.4 Propiedades mecánicas de los recubrimientos.

Trabajos recientes sobre las propiedades mecánicas de los materiales se dirigen hacia el estudio de los posibles efectos de fatiga y ruptura que los recubrimientos puedan desarrollar, así como la resistencia que presentan frente a los ciclos térmicos. En la

mayoría de los casos los ciclos de fatiga a los que han sido sometidos los materiales a nivel de laboratorio indican que el fallo que pudiera aparecer no es debido a la existencia de recubrimiento protector, sino que es el propio material base el que falla⁵⁸, generalmente por un debilitamiento en el límite de grano donde precipitan los carburos. Por otro lado la fatiga térmica aparece en aquellas estructuras que no han sido tratadas térmicamente. En este caso la ruptura y desprendimiento de recubrimiento protector puede producirse de manera catastrófica.

El comportamiento mecánico que presentan las capas de difusión de aluminio es atribuido precisamente a la presencia de NiAl que es la fase predominante en los recubrimientos, éste presenta un comportamiento frágil. A partir de 1970 se introdujo la posibilidad de tratamiento térmico que hiciera posible la transición frágil-dúctil en este tipo de recubrimientos, con lo que se mejoró considerablemente el comportamiento mecánico^{59,60}. Además debe tenerse en cuenta la diferencia de coeficientes de expansión térmica que presentan recubrimiento y sustrato, así como los límites de fatiga que ambos exhiben. La diferencia entre estas propiedades físicas de los materiales debe minimizarse, para ello pueden emplearse elementos refractarios que mejoren el comportamiento mecánico⁶¹.

Las propiedades que deben considerarse en el diseño y preparación de capas protectoras son:

- **Espesor.** El espesor que debe tener un determinado recubrimiento no es una variable fija, éste depende exclusivamente de cual sea su aplicación final en la puesta en servicio del material.
- **Adhesión.** El término adhesión se refiere a la interacción entre dos superficies en contacto, por ejemplo: un recubrimiento y su sustrato. La adhesión esta definida como la condición por la cual dos superficies se mantienen juntas por fuerzas de valencia, anclaje mecánico o ambas. La adhesión se puede estudiar en términos de su efecto sobre la calidad de la película, durabilidad, estabilidad ambiental, estabilidad en el tiempo, etc. Este punto de vista permite evaluar grandes áreas para obtener la fuerza o la energía necesaria para desprender la película de un sustrato.

Hay que considerar sin embargo el comportamiento mecánico del sistema recubrimiento-substrato bajo el efecto de las fuerzas externas en condiciones de trabajo, las tensiones inducidas por la deformación del conjunto pueden producir falla cohesiva (Ej: fracturas) tanto en el recubrimiento como en el substrato, con eventual propagación en la interfase.⁶² El objetivo de un recubriendo es el de proporcionar al material que protege unas propiedades superiores. Una capa protectora falla cuando en el momento de la puesta en servicio se desprende total o parcialmente del substrato, dejando por lo tanto de ser protectora. Este hecho puede ocurrir por la falta de adherencia entre ambas fases. La falta de adherencia puede ocurrir la mayoría de las veces por un fallo en el proceso de recubrimiento^{63,64,65}:

- Por el propio substrato.
 - Por la naturaleza química del recubrimiento.
 - Por la limpieza previa del sistema.
 - Unión inicial entre película y substrato y posterior crecimiento de capa.
 - Compatibilidad entre substrato y capa en las condiciones de operación.
-
- Expansión térmica. La elevada diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre el substrato y el recubrimiento es una causa importante de generación de tensiones que pueden romper y desprender la capa protectora. Este aspecto es especialmente importante en capas protectoras cerámicas donde la diferencia entre coeficientes de expansión térmica con los aceros es importante. En este caso es conveniente la generación de una interfase de óxido que minimice esta diferencia. La rotura por fatiga térmica depende de la incompatibilidad entre coeficientes de expansión térmica.

 - Tensiones internas. Las tensiones internas que se generan en la interfase son un parámetro que debe considerarse, esto es así pues marcará la resistencia que presente el recubrimiento frente a tensiones exteriores en la puesta en funcionamiento. Así mismo la temperatura a la cual opera el recubrimiento que puede producir un alivio de tensiones que favorezca la eficacia de la película protectora.

- **Ductilidad.** La ductilidad es una propiedad que debe controlarse en la conformación del recubrimiento, puesto que éste no puede presentar una fractura frágil a la temperatura de trabajo. Desde este punto de vista es importante el estudio de la distribución de granos, las impurezas retenidas en el recubrimiento y la tendencia de formación de microgrietas en la capa protectora.
- **Dureza.** La dureza que exhibe un material viene determinada por el tipo de enlace químico que presente (metálico, covalente o iónico). Existe una relación directa entre la dureza y el punto de fusión que presentan los materiales lo que beneficia la capacidad protectora del recubrimiento. Por otro lado y en sentido inverso el coeficiente de expansión térmica disminuye con la dureza.
- **Interdifusión.** La mayoría de los tratamientos superficiales depende de la difusión de elementos químicos entre el sustrato y el material a recubrir. Por ejemplo la difusión del C y N es muy rápida en aceros ferríticos incluso a temperaturas bajas, sin embargo el Al y el Cr difunden de forma más lenta.

Cuando se pretende realizar un recubrimiento de protección contra la corrosión a elevada temperatura no se debe pasar por alto que el recubrimiento obtenido debe además poseer una resistencia mecánica óptima. Esto es así pues las condiciones de operación del material hacen que este deba soportar además de ambientes agresivos, condiciones mecánicas y de desgaste durante su utilización en funcionamiento.

1.3 CVD

1.3.1 Introducción.

El nombre de “*Chemical Vapor Deposition*” (CVD) indica reacción química en fase gas que se usa para depositar un recubrimiento sólido. Las reacciones ocurren generalmente entre las fases gaseosas y la superficie del sustrato. Puede pues, definirse la CVD como la técnica que implica reacciones químicas de gases reactantes que han sido activados en el propio medio (calentamiento, luz, plasma), seguido de la formación de un producto estable sólido. El depósito implica reacciones homogéneas en fase gas que

ocurren en estado gaseoso, y/o reacciones heterogéneas que ocurren en la proximidad de la superficie calentada permitiendo la formación de polvos o películas.

El depósito químico en fase de vapor (CVD) de películas o recubrimientos implica reacciones en estado gaseoso tanto en la superficie del propio sustrato como en sus inmediaciones. Además pueden obtenerse mediante esta técnica sistemas de capas simples, multicapas, composites y en general material nanoestructurado (materiales con dimensiones inferiores a 1 μm) y funcionalmente gradados (FGM) con un control bueno de la dimensión de la capa y de la estructura a temperaturas moderadas de trabajo⁶⁶.

La versatilidad de la CVD permite el crecimiento rápido de capas y ha llegado a ser uno de los procesos más empleados en la realización de capas finas y recubrimientos para un gran número de aplicaciones tecnológicas como semiconductores y dieléctricos, para microelectrónica, materiales refractarios cerámicos, protección contra la corrosión, oxidación y barreras metálicas, recubrimientos metálicos, producción de fibras, etc. Los aspectos fundamentales de la CVD comprenden los principios del proceso, mecanismos del depósito, reacciones químicas, análisis termodinámico y fenómenos de cinética y transporte de materia y energía. Además deben considerarse aspectos prácticos como los sistemas y aparatos empleados, los parámetros que influyen en el proceso, técnicas de control, variedad de capas obtenidas, caracterización y relación entre estructura y propiedades de los recubrimientos, etc.

La utilización de las técnicas de depósito químico en fase de vapor (CVD) para la obtención de materiales en forma de películas delgadas o de polvo ha alcanzado su máximo desarrollo a partir de sus aplicaciones en microelectrónica, donde tradicionalmente esta técnica es empleada para producir un gran número de capas delgadas de diferentes materiales⁶⁷. Entre éstas hay que destacar las capas de silicio epitaxiales, las cuales constituyen la base fundamental de los sustratos de silicio utilizados en la fabricación de circuitos integrados. En cualquier caso, las capas de silicio obtenidas mediante CVD (con estructura bien amorfa bien cristalina) son utilizadas frecuentemente no sólo en la tecnología de circuitos integrados sino también en muchos otros dispositivos electrónicos, como es el caso de las células solares, los materiales fotoconductores, etc.

Aparte del silicio, existe una gran variedad de sustancias que pueden ser depositadas por esta técnica, no solo elementos como C, Cr, Ge o Al, sino también compuestos como óxidos, nitruros o siliciuros. Los recubrimientos mediante CVD no sólo son aplicables al campo de la electrónica sino que se extienden también a otras áreas de gran actividad: la óptica (películas antirreflectantes formadas por óxidos o nitruros), recubrimientos de cerámicos (películas de diamante, nitruros de Ti, Si o B) recubrimientos protectores para alta temperatura (Al, Cr o Si)⁶⁸.

Entre las ventajas más destacadas de las técnicas de CVD frente a otros métodos de depósito y síntesis de materiales, cabe destacar la posibilidad de controlar con relativa sencillez la composición del material depositado, permitiendo incluso la preparación de materiales compuestos, combinando las propiedades de las moléculas más simples, para alcanzar un producto con propiedades prefijadas de antemano. Sin embargo en muchos casos es difícil fijar la estequiometría del compuesto, ya que frecuentemente no es posible evitar que alguno de los subproductos de la reacción quede incluido en el producto final.

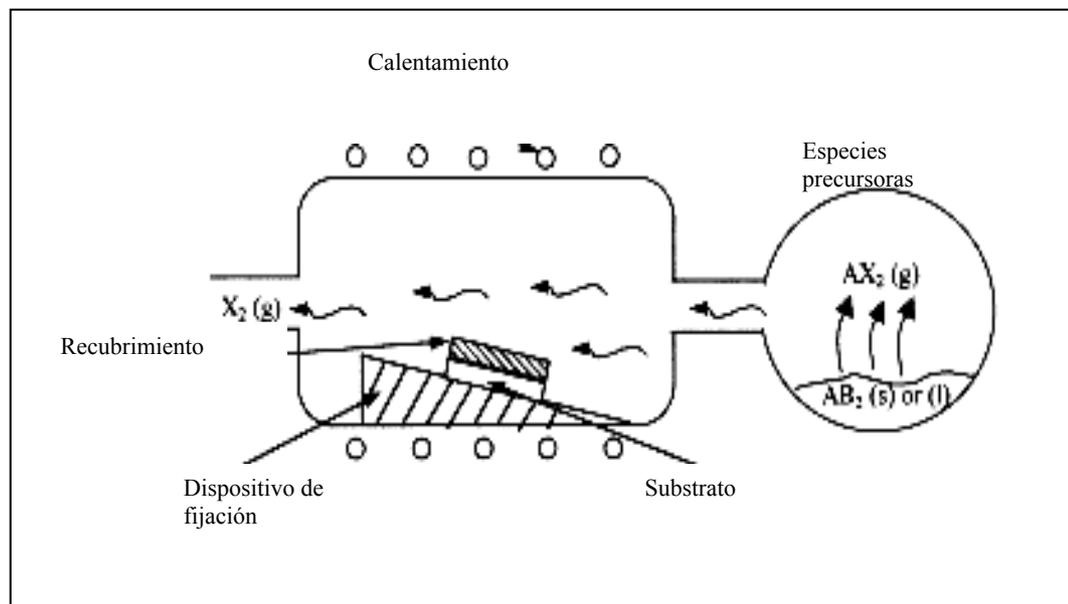


Figura 1.8. - Diagrama esquemático del sistema CVD.

Desde el punto de vista de su aplicación para capas protectoras cerámicas, un aspecto muy positivo de esta técnica es el de formar recubrimientos uniformes. Con esta palabra

se entiende la posibilidad de formar recubrimientos con un espesor bastante homogéneo incluso en zonas del sustrato de difícil acceso. Este requerimiento es importante en algunas aplicaciones, como en microelectrónica, óptica y en la preparación de recubrimientos duros para piezas mecánicas.

La preparación de materiales mediante CVD incluye una amplia gama de procesos tales como la difusión, adsorción química y catálisis, excitación de especies por cargas eléctricas (plasma), etc. Esto es a su vez una importante solución para una gran variedad de problemas relacionados con los fenómenos de superficie, transporte de masa, calor y momento cinético, ingeniería de reactores, etc.

Como ya se ha indicado anteriormente se define la CVD como la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido. Por lo tanto el estudio de los gases que intervienen en el proceso es fundamental. Dependiendo del tipo de reactantes, gas o vapor, las fuentes que producen los reactantes han de ser en forma de gas o líquido, respectivamente. En ambos casos los reactantes en forma de gas o vapor han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material deseado, una vez que ocurre la reacción. En la figura 1.8 se muestra el esquema básico de un reactor CVD en el cual se sitúa el sustrato sobre el que se pretende depositar un producto. Los gases precursores de este producto se introducen a través de la puerta de entrada al reactor. Al mismo tiempo, los subproductos gaseosos de la reacción se eliminan a través de la puerta de salida mediante un sistema de evacuación adecuado.

Un aspecto importante de la reacción de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación (presión y temperatura) la velocidad de la reacción suele ser muy baja. Es precisamente el método empleado en la activación lo que diferencia los distintos tipos de CVD: activación por temperatura, por plasma, por radiación electromagnética, etc. Una de las características distintivas de la CVD es que los materiales depositados se producen por reacción de uno o varios compuestos, a diferencia de otras técnicas de depósito, denominadas físicas (*“Physical Vapor Deposition”* o PVD), en las cuales es preciso partir del material, ya sintetizado, para convertirlo en un vapor que posteriormente se condensa en forma de película.

Las reacciones de CVD se suelen clasificar en homogéneas y no homogéneas (o heterogéneas), según que la reacción se produzca en la fase gaseosa o en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir, respectivamente. Las reacciones homogéneas dan lugar a la formación de partículas de diámetro muy pequeño que se depositan por gravedad sobre el sustrato y otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases a la salida. Las reacciones heterogéneas dan lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor.

Para una reacción dada, generalmente ocurren los dos tipos de reacción, aunque una puede predominar sobre la otra. Así, cuando se pretende obtener un recubrimiento de espesor homogéneo en forma de película delgada sobre un sustrato es preciso por un lado, favorecer la reacción heterogénea, es decir, la que se produce en contacto con la superficie, y por otro lado, inhibir la reacción homogénea. Generalmente, esto se consigue disminuyendo la presión de los gases en el interior del reactor para reducir la probabilidad de colisión entre las moléculas de la fase gas. De este modo se evita la formación de partículas no deseadas que finalmente puedan depositarse sobre la superficie del sustrato, impidiendo el crecimiento de la película en estos puntos. El empleo del lecho fluidizado en el sistema CVD mejora considerablemente el transporte de masa y energía en el proceso, aumentando la eficacia del mismo. Así mismo, se favorece la reacción heterogénea por aumentar el contacto entre las fases gaseosas y el sustrato.

Por otro lado, a menudo se presentan casos en los que se pretende obtener el material en forma de polvo, como ocurre en la síntesis de materiales cerámicos. En estas circunstancias, obviamente es preciso favorecer la reacción homogénea sobre la heterogénea. Las reacciones que se emplean en CVD pueden ser muy variadas: pirólisis, descomposición, reducción, oxidación, hidrólisis, formación de nitruros, carburos u organometálicos, etc.

Las atmósferas reactantes que se usan en CVD incluyen halogenuros, carburos e hidrocarburos. El hidrógeno está generalmente presente en la mayoría de los casos como agente reductor. La atmósfera debe ser estable hasta alcanzar la superficie del sustrato, donde la reacción debe ocurrir con la suficiente eficacia. Por esta razón, en

numerosas situaciones debe aplicarse un calentamiento de los reactivos para producir la atmósfera gaseosa. En pocas ocasiones el depósito ocurre a temperaturas bajas (200°C), algunos compuestos organometálicos pueden depositarse a temperaturas entorno a los 600°C, pero la mayoría de las reacciones requiere temperaturas superiores a los 800°C.

Debe prestarse también especial atención a la compatibilidad que debe existir entre el material base o substrato con el tipo de recubrimiento que quiere aplicarse, con las propiedades químicas de la atmósfera que se genera en la reacción de CVD, con las propiedades físicas y mecánicas que pueden variar a las diferentes temperaturas de trabajo.

1.3.2 Ventajas y desventajas de la CVD.

Aunque la CVD sea un sistema químico complejo tiene diferentes y múltiples ventajas, tales como:

- a) Capacidad de producir materiales puros y de elevada densidad.
- b) Producción de capas uniformes, con una adhesión razonable a unas velocidades de depósito elevadas y fácilmente reproducibles.
- c) Es un método aplicable tanto a la obtención de materiales en forma de polvo, como en forma de finas capas con buenas propiedades de conformación.
- d) Es posible el control de la estructura cristalina, morfología de la superficie y orientación de los cristales controlando los diferentes parámetros del proceso.
- e) La velocidad de depósito puede controlarse fácilmente. Para velocidades de depósito bajas se favorece el crecimiento epitaxial de finas capas destinadas a aplicaciones electrónicas. Sin embargo depósitos de capas gruesas con carácter protector, se consiguen con velocidades de depósito elevadas.
- f) Es un proceso relativamente económico.
- g) La flexibilidad de utilización de diferentes precursores químicos como haluros, hidruros, organometálicos, permiten un depósito de numerosas especies químicas como metales, carburos, nitruros, óxidos, sulfuros, etc.

- h) Las temperaturas de operación son relativamente bajas y las fases deseadas pueden depositarse *in-situ* con consumos energéticos bajos a través de reacciones en fase de vapor, procesos de nucleación y crecimiento sobre la superficie del sustrato. Esto permite incluso realizar depósitos de materiales refractarios a temperaturas muy por debajo del punto de fusión.

Sin embargo la CVD también presenta desventajas:

- a) Peligrosidad ocasionada por el empleo de gases precursores que pueden ser tóxicos, corrosivos, inflamables y/o explosivos. De todos modos esta desventaja se hace mínima empleando técnicas de CVD como *Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition* (ESAVD) o *Chemical Combustión Vapour Deposition* (CCVD).
- b) Dificultad en el depósito de multicomponentes con buen control de la estequiometría del sistema debido a las diferentes velocidades de depósito de cada elemento. Esta desventaja puede también minimizarse empleando sistemas químicos sencillos en sucesivas etapas.
- c) El uso de reactores cada vez más sofisticados, el empleo de técnicas de vacío, la CVD asistida por plasma y la CVD foto asistida tienden a incrementar los costes del proceso. Sin embargo hay variantes como la CVD asistida por aerosol (AACVD) o la asistida por llama (FACVD) que no emplean sistemas sofisticados y por lo tanto hacen el proceso económicamente más viable.

De todo esto se deduce que el número de ventajas supera ampliamente al número de limitaciones, por lo que se confirma la importancia de la técnica tanto para la obtención de finas capas de recubrimientos sobre diferentes sustratos, como para la obtención de materiales pulverulentos.

1.3.3 Aplicaciones de la técnica CVD.

Esta técnica es relativamente reciente y por lo tanto sus avances están en continuo desarrollo. La formación de hollín en la combustión de la madera es probablemente el primer ejemplo que puede considerarse como depósito en fase de vapor. Industrialmente

la aplicación inicial de la CVD podría ser atribuida a la patente realizada por Lodyguine en 1893^{69,70}, que realizó depósitos de W sobre los filamentos de carbón de las lámparas a través de la reducción de WCl_6 empleando H_2 . Después de este primer proceso, la CVD comenzó a desarrollarse como una opción industrial viable en el campo de la extracción y de la pirometalurgia para la obtención de metales refractarios como Ti, Ni, Zr y Ta. Sin embargo, la aplicación generalizada de recubrimientos empleando la técnica de CVD se hace a partir de los años 60, ya que es en este momento cuando su empleo comienza a extenderse a más campos industriales. De esta forma, se consiguieron realizar depósitos de mayor número de elementos de forma repetitiva y con buen rendimiento industrial. Ya a principios de los 70, la CVD tiene importancia destacable en la industria electrónica de semiconductores y en recubrimientos protectores de circuitos electrónicos. A partir de este momento, se dispara el empleo de la CVD en todo tipo de áreas industriales e ingenieriles (procesado de cerámicos, materiales que operan a elevada temperatura, composites, etc.)⁷¹. Hoy en día la CVD es una técnica muy empleada en tecnologías especializadas como la aeronáutica, militar e ingenieril. Cuatro categorías tecnológicas fundamentales son las que usualmente se practican en la actualidad:

- Electrónica y optoelectrónica.
- Recubrimientos superficiales.
- Fibras cerámicas y composites.
- Materiales nanoestructurales. (Estos materiales tienen una gran importancia en la actual ingeniería electrónica, óptica electroquímica y biomédica. La posibilidad de emplear la técnica de la CVD en estos materiales se hace cada día más viable.^{72,73,74}).

La CVD es una técnica versátil que como ya se ha indicado, permite el depósito de elementos amorfos, monocristalinos, finas capas policristalinas y recubrimientos de muy variada aplicación:

- a) Semiconductores (Si, Ge, III-V, II-VI) para aplicaciones microelectrónicas, optoelectrónicas, dispositivos de conversión de energía (celdas solares).
- b) Dieléctricos (SiO_2 , AlN, Si_3N_4 , etc) para microelectrónica.

- c) Materiales cerámicos refractarios (TiB_2 , SiC, B_4C , BN, TiN, Al_2O_3 , ZrO_2 , $MoSi_2$, diamante, etc) empleados para obtener recubrimientos de elevada dureza y protectores, tanto para la corrosión como para el desgaste mecánico o incluso para la formación de barreras térmicas o capas de difusión.
- d) Películas metálicas (W, Pt, Mo, Al, Cu, Cr, etc) que mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato.
- e) Fibras cerámicas (SiC y C) y composites de matriz cerámica (SiC/SiC o SiC/C).

1960	Introducción del térmico CVD y PVD
1960	Aplicación de la CVD en la fabricación de semiconductores
1960	Aplicación de recubrimientos de TiC mediante CVD en herramientas de corte
1963	Aplicación de recubrimientos mediante CVD en microelectrónica
1968	Aplicación de recubrimientos de carburo cementado mediante CVD
1968	Aplicación de recubrimientos mediante CVD metalorgánica
1974	Introducción de la CVD asistida por plasma
1976	Aplicación de recubrimientos CVD a bajas presiones
1983	Aplicación de recubrimientos mediante CVD en electroresonancia

Tabla 1.II – Relación histórica de los avances CVD.

El reciente desarrollo de nuevas variantes de CVD como la de inyección, ESAVD o CCVD permiten la obtención de capas multicomponentes con un buen ajuste estequiométrico y un control exhaustivo de la estructura. De este modo se han podido obtener mediante estos métodos materiales ferroeléctricos, superconductores o materiales para aplicaciones pilas de combustibles de óxidos sólido (SOFC).

1.3.4 Reacciones tipo en el proceso CVD.

1.3.4.1 Precursores de la reacción CVD.

Los precursores que se emplean generalmente en las reacciones CVD son metales, hidruros metálicos, haluros, halohidruros y compuestos organometálicos. Generalmente los haluros metálicos y halohidruros son más estables que los hidruros correspondientes. Los precursores organometálicos emplean temperaturas de reacción inferiores a las de los hidruros y son menos tóxicos, aunque generalmente son líquidos volátiles que requieren un control exhaustivo de las condiciones de trabajo.

Los criterios de selección del precursor correspondiente son:

- [1] Estabilidad a temperatura ambiente.
- [2] Baja temperatura de vaporización y elevada presión de vapor.
- [3] Generación del vapor a bajas temperaturas.
- [4] Control de la velocidad de depósito. Baja velocidad de depósito para obtención de películas delgadas y elevada velocidad de depósito para la obtención de recubrimientos protectores.
- [5] Mantener la reacción de depósito por debajo de los puntos de vaporización y puntos de transformación de fase del sustrato.
- [6] Baja toxicidad, explosividad e inflamabilidad. Esta circunstancia es extremadamente importante a nivel industrial.
- [7] Coste bajo del proceso.
- [8] Obtención de productos de elevada pureza sobre todo para aplicaciones electrónicas.

1.3.4.2 Reacciones CVD.

Las reacciones CVD que se emplean en la generación de precursores y en la formación del recubrimiento pueden ser de diferentes tipos:

a) Reacción de descomposición térmica o pirólisis.

En estas reacciones se rompen las moléculas complejas mediante la acción térmica, para dar los elementos atómicos o moléculas más sencillas. Son reacciones simples que emplean un solo gas precursor:



b) Reacciones de reducción con hidrógeno.

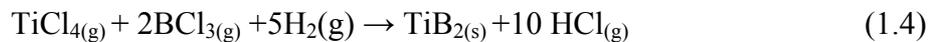
Los elementos químicos en un proceso de reducción ganan electrones, es decir, cambian su estado de oxidación⁷⁵. En CVD son especialmente importantes las reacciones de reducción de haluros con hidrógeno:



La ventaja que poseen estas reacciones, es que las reducciones tienen lugar a temperaturas más bajas que las reacciones de descomposición, y están muy extendidas en el depósito de elementos del sistema periódico pertenecientes a los grupos Va, VI y VII. El hidrógeno puede además actuar como reductor de impurezas en el sistema para evitar la formación de óxidos no deseados.

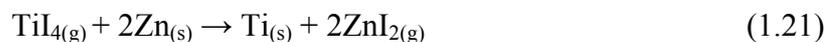
c) Co-reducción.

El depósito de compuestos binarios puede conseguirse mediante una co-reducción de dos compuestos activadores diferentes:



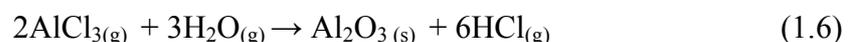
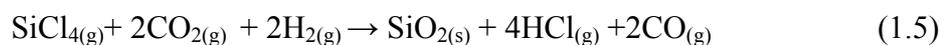
b) Reducción metálica de haluros.

Aunque el hidrógeno es el reductor más comúnmente empleado, pueden utilizarse en las reacciones CVD otros elementos con propiedades reductoras como: Zn, Cd, Mg, Na o K. La reacción de estos elementos para formar el haluro correspondiente está favorecida termodinámicamente:



c) Reacción de oxidación e hidrólisis.

Estas reacciones se emplean para la formación de óxidos. Generalmente el agente oxidante se genera *in situ*.

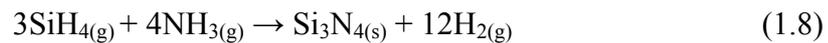


d) Reacciones para formar nitruros y carburos.

El depósito de carburos se realiza generalmente mediante la reacción de un haluro con un compuesto orgánico:



Para el depósito de nitruros se emplea en la mayoría de los casos amoníaco:



1.3.5 Condiciones experimentales

Los cambios en la reacción de generación de recubrimiento y las condiciones del proceso dependen del propio substrato y de sus condiciones inherentes. El propio proceso de CVD implica un tratamiento térmico del material base que debe considerarse en todos los casos. Pueden generalizarse una serie de aspectos en el proceso que se deben tener en cuenta de manera general en cualquier ensayo de CVD:

- *Preparación de las superficies.* La preparación superficial del substrato no requiere ningún tratamiento específico solo en determinadas situaciones deben eliminarse de manera especial, impurezas superficiales, como es el caso en el que existan óxidos superficiales, para ello es indicado el uso de reductores como el hidrógeno. En casos más concretos, como en los recubrimientos de Si, pueden emplearse gases atacantes como cloruros que eliminen impurezas de la superficie. En ocasiones, también pueden aplicarse capas intermediarias que permitan la buena cohesión entre el substrato y el propio recubrimiento, o incluso, para proteger la superficie del material base del ataque químico de la atmósfera reactiva del depósito.
- *Concentración de reactivos.* En el proceso de CVD, la temperatura, la presión y concentración de reactivos varían para cada caso específico. Como los reactantes que se emplean están en fase gaseosa la concentración de los mismos debe ser la máxima posible. Además hay que tener en cuenta que la presión de vapor del gas empleado varía con el calentamiento, incluso pueden producirse condensaciones que deben considerarse en la realización del depósito, para evitarlas en la máxima

extensión posible. Cuando existen en el medio de reacción gases químicamente agresivos, la concentración de éstos debe controlarse de forma importante para evitar problemas de ataque corrosivo, tanto del material base como del propio recubrimiento. En otros casos pueden producirse reacciones de precipitación que interfieran en el proceso de CVD. Por lo tanto, deben conjugarse perfectamente las tres variables, concentración, temperatura y presión para que el proceso tenga la máxima eficacia posible.

- *Temperatura de depósito.* Salvo raras excepciones, la velocidad de depósito en CVD aumenta con la temperatura y de manera diferente para cada reacción. En el proceso de CVD se intentan conseguir velocidades de depósito lo más elevadas posibles. A bajas temperaturas, la velocidad de depósito depende intensamente de la temperatura y está limitada por la velocidad de reacción química en la superficie. Los gradientes de concentración en la atmósfera reactiva son pequeños cuando la velocidad de la corriente de gases es elevada, siendo la velocidad de depósito uniforme en todos los puntos de la superficie.

Cuando la temperatura y la velocidad de depósito aumentan la cantidad de materia transportada a través de la fase gaseosa hacia la superficie también aumenta por un fenómeno de difusión, siendo éste el factor limitante y la velocidad de depósito poco depende de la temperatura. La temperatura de la atmósfera gaseosa en las proximidades de la superficie, puede llegar a ser la adecuada para que se produzca la precipitación de productos no deseados sobre la superficie que se incorporen al recubrimiento. Cuando el rango de temperatura es bajo y el factor controlante de la velocidad de depósito es la propia velocidad de reacción en la superficie, el gradiente de concentración en los reactivos se minimiza. Cuando se trabaja a temperaturas bajas se consigue disminuir los cambios térmicos en el sustrato, se promueven crecimientos homogéneos y uniformes de los recubrimientos; al realizarse el proceso de forma más ralentizada se pueden recubrir zonas de difícil acceso. Por lo tanto debe llegarse a un compromiso y evaluar correctamente la temperatura de trabajo, de tal modo, que se consigan velocidades de depósito elevadas con crecimiento de recubrimiento homogéneo y libre de impurezas.

- *Presión del depósito.* El control sobre la presión en el proceso de CVD es importante, pues influye tanto en la eficacia y velocidad de la reacción de depósito como en la difusión de la fase gaseosa. Para la mayoría de las reacciones de CVD un aumento de la presión parcial de los reactivos aumenta la cantidad de material transportada. Como la difusividad de los reactivos en fase gaseosa disminuye con el aumento de presión debe pues llegarse también a un compromiso que permita la máxima efectividad posible.

De lo anteriormente expuesto se deduce que los principales parámetros que deben tenerse en cuenta son temperatura, presión, concentración de gases reactantes y cantidad total de corriente de gases. Además el proceso CVD puede producirse, como ya se ha indicado, a través de diferentes tipos de reacciones tales como: pirólisis, oxidación, reducción o hidrólisis, o incluso a través de una combinación de éstas y el tipo de reacción que se produzca puede influir en la eficacia del sistema. Y por otro lado, es también importante el propio sustrato sobre el que se realiza el depósito, ya que puede actuar de forma inerte o como catalizador de las diferentes reacciones. La temperatura a la que se puede realizar un depósito es crítica pues controla las condiciones termodinámicas y cinéticas que se producen en el sistema. La temperatura debe fijarse y mantenerse teniendo en cuenta que la reacción de CVD debe realizarse sobre la superficie del sustrato y no en la fase gaseosa, además la temperatura elegida debe originar microestructuras de los recubrimientos adecuadas y correctas. Pequeños cambios en la temperatura ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) pueden originar cambios importantes en la reacción que desencadenen posteriormente una mala calidad de la película obtenida. La posibilidad de que los gases reactantes alcancen la superficie del sustrato y que difundan a través de la capa límite es función directa de la temperatura y esto a su vez condiciona la homogeneidad y adherencia de la capa obtenida⁷⁶.

El transporte de los gases reactantes hasta la superficie del sustrato está controlado por la presión parcial de los propios gases, por la presión total del reactor, por la geometría del reactor y por la forma que presente el sustrato. El proceso CVD se puede realizar desde condiciones de presión atmosférica hasta condiciones de vacío. Cuando se trabaja a presión atmosférica puede asegurarse que el proceso se controla por el fenómeno de transporte de masa, que a su vez está controlado por parámetros como temperatura del

substrato, velocidad de corriente de gases, geometría del reactor y viscosidad de los gases presentes que afectan al fenómeno de transporte en la capa límite. Todos estos parámetros influyen en la estructura y composición de la capa depositada.

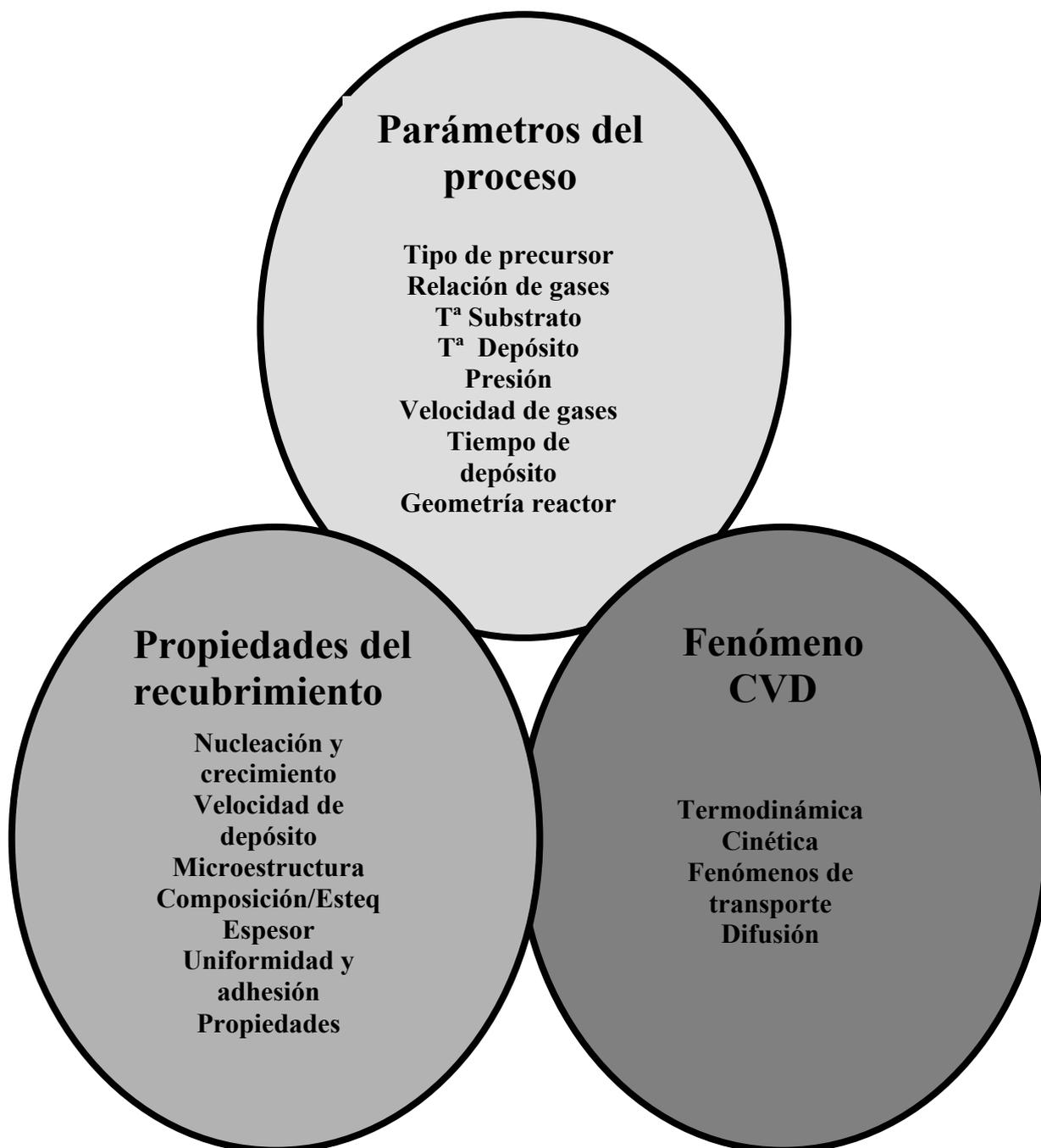


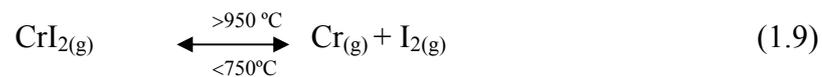
Figura 1.9. - Esquema explicativo del proceso CVD.

Es también importante la optimización de la velocidad de gases empleada así como la relación existente entre los diferentes gases reactantes. Todos estos factores condicionan la uniformidad de la capa, su adhesión al sustrato y su uniformidad de composición.

De todo lo anterior se deduce que debe realizarse un control de todos estos parámetros para que el proceso resulte eficaz y económicamente rentable. Esto que da reflejado en el esquema de la figura 1.9.

1.3.6 Proceso y equipos CVD.

El sistema CVD puede ser abierto o cerrado. En el sistema cerrado tanto los reactivos como los productos se reciclan. Generalmente este proceso se emplea cuando la reacción que interviene es reversible y ocurre a temperaturas diferentes por ejemplo en la purificación de metales:



El sistema es abierto cuando hay diferencia en la actividad química en un sistema isotérmico, por ejemplo en la aluminización o cromización en cementación en *pack*. Para esta técnica no hay un equipo generalizado, cada pieza del equipo es individual y diseñada para cada tipo de aplicación concreta, considerando tanto la naturaleza del sustrato como su geometría.

Básicamente el equipo se compone de tres partes bien diferenciadas.

- Sistema suministrador de precursores en fase de vapor.
- Reactor.
- Sistema de salida de gases.

1.3.6.1 Sistema de suministro de gases en fase de vapor.

La función de este sistema es transportar y generar los precursores en fase de vapor y transferirlos al reactor. El diseño depende inicialmente, del estado en que se encuentren los reactivos. Cuando se parte de un sólido como precursor, la sublimación de éste depende del área superficial del mismo y del tiempo de contacto. Cuando el precursor se

encuentra en estado líquido, se suele emplear sistemas burbujeantes para vaporizar, y arrastrar el gas mediante una corriente de gases reactivos o no hasta el reactor. El transporte de gases depende de la temperatura y de la presión de la fuente generadora. Si se conoce la presión de vapor del líquido precursor, se puede determinar y controlar la presión parcial mediante el volumen y el flujo de la corriente de gas. La generación de vapor precursor se suele realizar en el interior del reactor. Otro método empleado en la formación de vapor a partir de un líquido es el denominado “Flash-evaporación”, en el que el líquido a vaporizar se introduce en una bomba que produce la vaporización instantánea.

La alta pureza de los gases reactantes y el transporte de los mismos se consiguen a través de cilindros de alta presión mediante medidores de caudal, como rotámetros que controlan perfectamente el proceso. Pueden emplearse diferentes métodos de purificación de los gases en procesos previos al sistema CVD⁷⁷.

Para el depósito de películas con más de un elemento, los gases reactantes se pueden introducir en el reactor en forma de mezcla. Esto da lugar a un sistema complejo de difícil control por lo que se prefiere desarrollar sistemas más sencillos que permitan el ajuste estequiométrico de las capas multicomponentes. Si la fuente de gases precursores precisa de calentamiento por encima de la temperatura ambiente, las líneas del equipo deben estar provistas de sistemas de calentamiento que eviten la condensación de los gases en la línea de suministro.

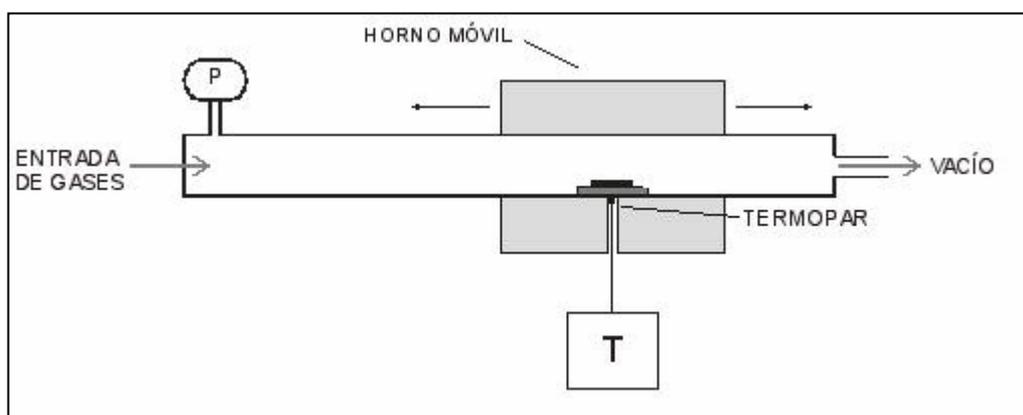


Figura 1.10.- Diseño de reactor CVD de pared caliente⁷⁸.

1.3.6.2 El reactor de CVD.

En general, el reactor de CVD consiste en una cámara de reacción equipada con orificio de entrada para la introducción de los gases reactantes, así como del sustrato que debe recubrirse, un sistema de sujeción del propio sustrato, un sistema de calentamiento que permita conseguir la temperatura necesaria en cada caso y su control, y un sistema de salida de gases. La principal función del reactor es la de calentar al sustrato a la temperatura adecuada para el depósito.

El reactor CVD puede ser de dos tipos: de pared fría y de pared caliente. Los reactores de pared caliente utilizan una calefacción del sustrato indirecta, es decir se calienta a través de un horno que transmite el calor hacia el material que se encuentra en el interior. Este tipo de reactores dispone de un sistema de control de temperatura no demasiado preciso, ya que existe una diferencia entre la temperatura de la pared del propio reactor y la que tiene el sustrato en el interior del mismo. Esta condición hace que la eficacia del depósito sea inferior. Además la temperatura de los gases reactantes varía a lo largo del reactor. En los reactores de pared fría es el sustrato el que se calienta directamente, bien por inducción, bien por resistencia. De este modo, la pared del reactor permanece fría durante el proceso y se consigue que el depósito se realice exclusivamente sobre el sustrato y no sobre las paredes internas del reactor. En contrapartida, estos reactores son más complejos y el sistema de control del proceso es más complicado. También en este tipo de reactores se producen corrientes de convección térmica que pueden crear gradientes de concentración de las especies reactivas, produciendo recubrimientos no homogéneos. Este problema puede controlarse, en cierta medida, con la reducción de la presión del sistema. El tipo calentamiento del sustrato depende de la propia geometría que exhiba éste y de sus propiedades conductoras. En las figuras 1.10-1.14 se recogen las fotografías y esquemas de diferentes equipos de CVD con activación de la reacción diferentes⁷⁸.

1.3.6.3 Sistema de salida de gases.

Este sistema se encarga de neutralizar los gases a la salida así como de proporcionar un sistema de vacío en aquellos casos que se requieran presiones reducidas. Por lo general, el sistema de vacío es sencillo y similar al empleado en las técnicas de depósito físico en fase de vapor (PVD). La principal función es la de eliminar los gases nocivos que pueden generarse en el proceso. Estos gases pueden ser corrosivos como el $\text{HCl}_{(g)}$ que

puede neutralizarse y atraparse en nitrógeno líquido. También pueden ser gases inflamables como el hidrógeno. Incluso pueden emplearse gases de elevado coste que interese reciclar para su recuperación.

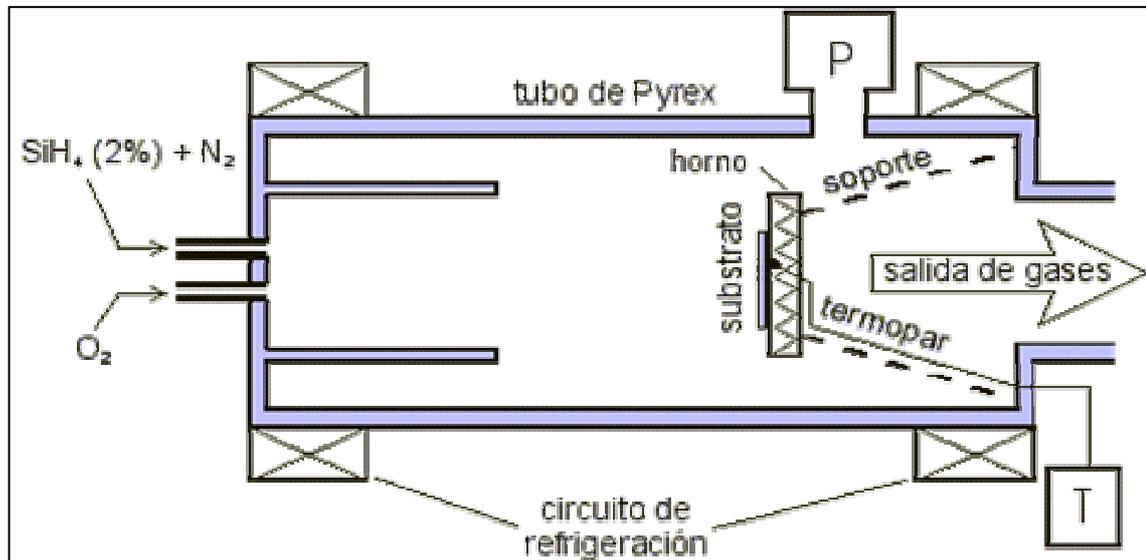


Figura 1.11.- Diseño de reactor CVD de pared fría⁷⁸.

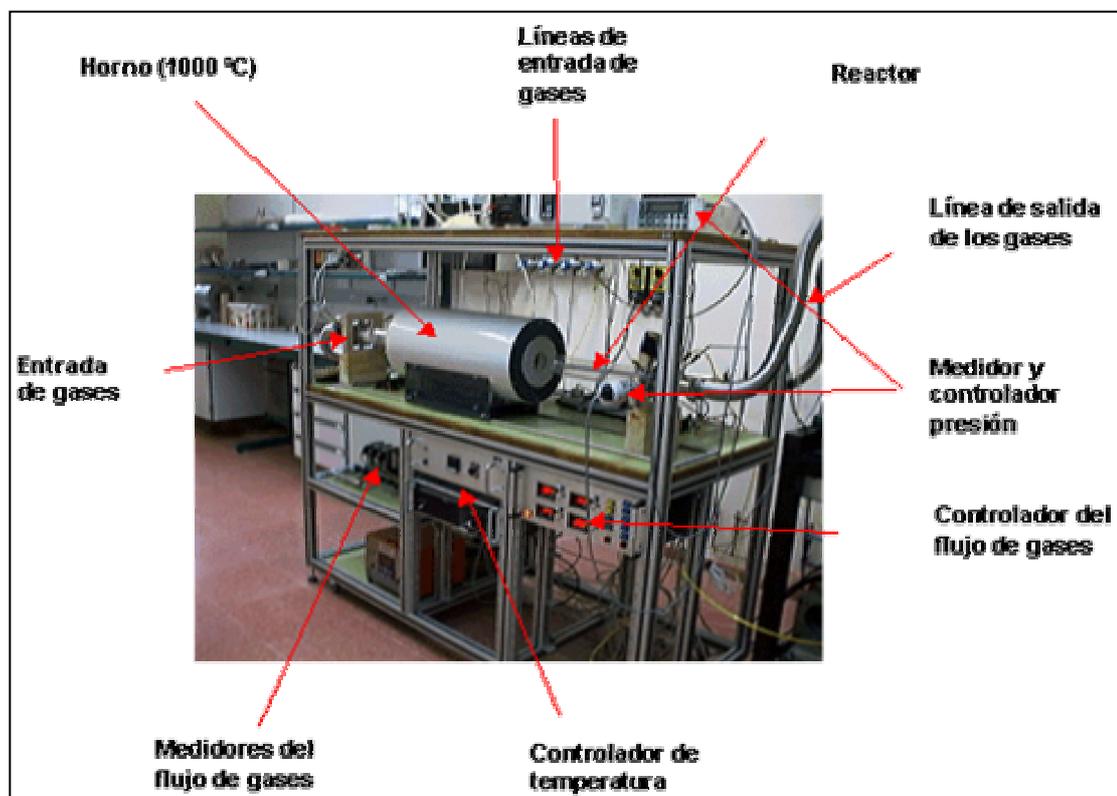


Figura 1.12. - Fotografía de un equipo CVD activado térmicamente.

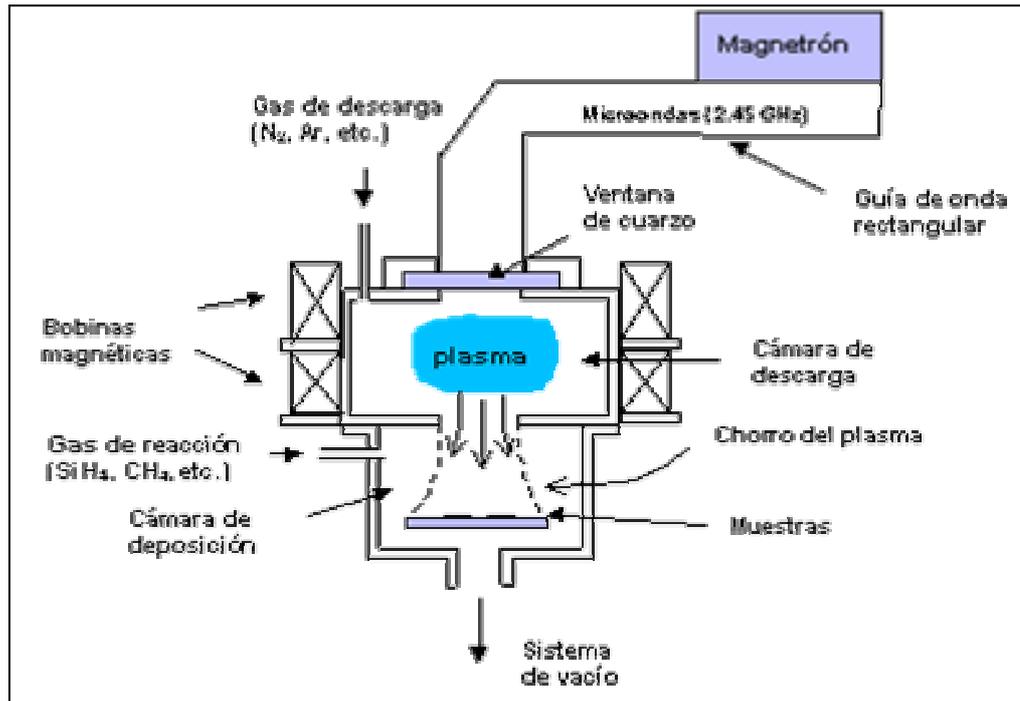


Figura 1.13. - Esquema de un equipo CVD de activación por plasma⁷⁸.

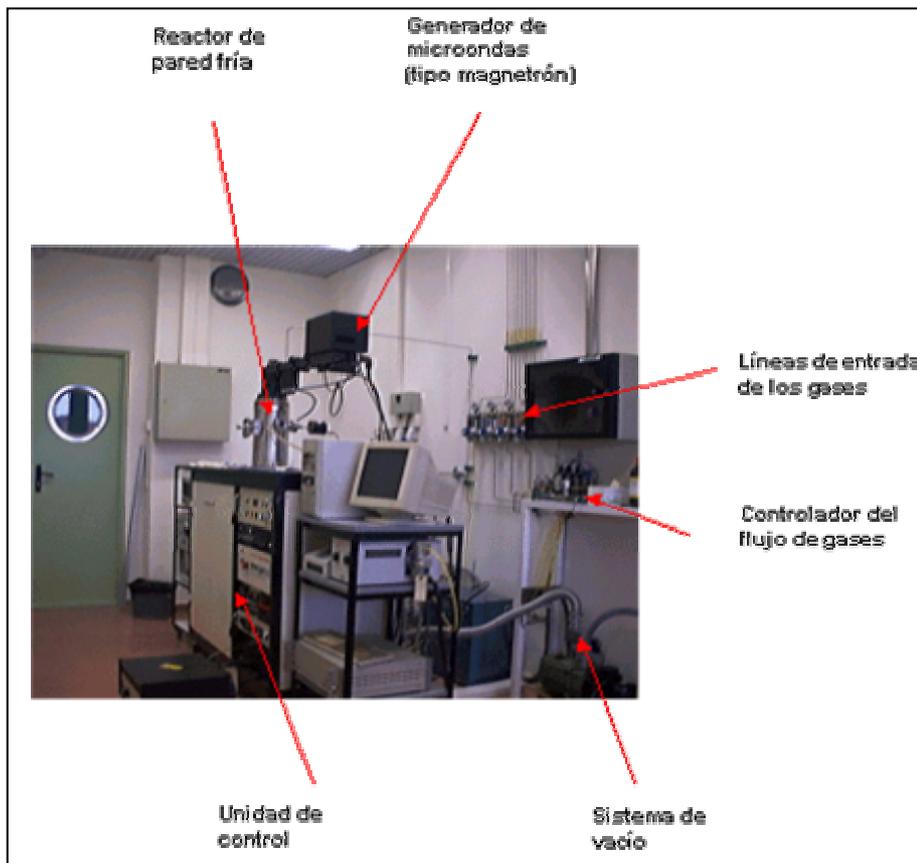


Figura 1.14. - Equipo CVD activado con microondas.

La eficacia del proceso depende del grado de reciclaje y de los procesos de eliminación. En CVD tanto los reactantes como los productos son a menudo tóxicos, corrosivos, higroscópicos, inflamables, oxidantes y con presiones de vapor elevadas. Por lo que el reciclaje y recuperación posterior tiene una importancia relevante en el proceso. Debe disponerse del sistema adecuado de detección de estos gases nocivos, así como de la ejecución de procesos de seguridad idóneos para evitar daños irreparables⁷⁹. Además pueden producirse fenómenos de abrasión debido a la presencia de las partículas sólidas que se forman y pueden ser arrastradas por las fases gaseosas hacia la salida del sistema. Cada sistema de CVD tiene sus propios problemas con respecto a la formación de productos nocivos, por lo tanto debe estudiarse cada uno por separado para poder minimizar dichos problemas. En la figura 1.15 se recoge de forma esquemática los factores que deben considerarse en el diseño del sistema CVD.

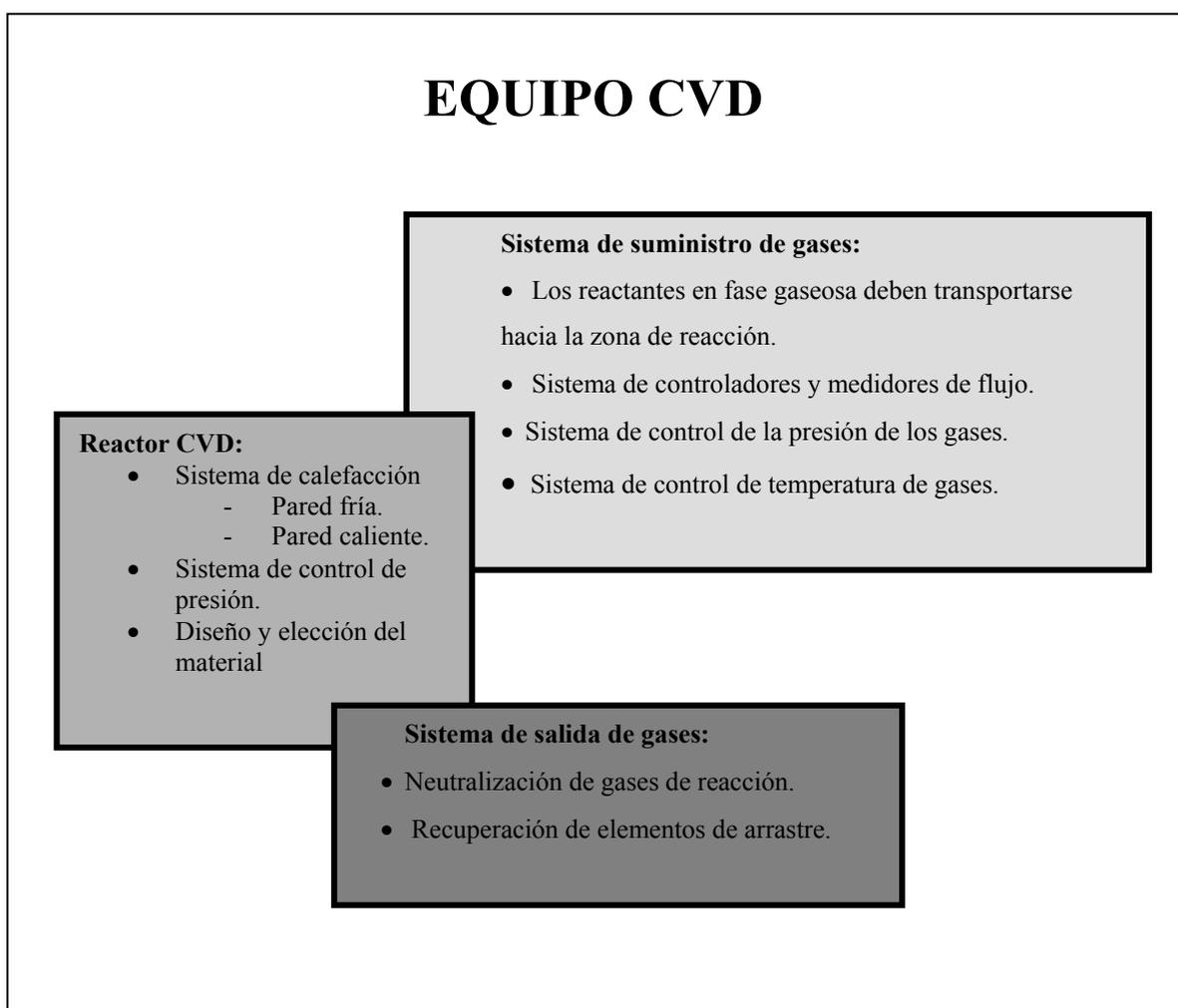


Figura 1.15 – Partes constituyentes del equipamiento CVD.

1.3.7 Principios del proceso y mecanismo del depósito.

De forma general el proceso CVD sigue los siguientes pasos^{82,83,84}:

- a) Generación de especies reactantes gaseosas.
- b) Transporte de las fases gaseosas hacia el interior de la cámara de reacción.
- c) Formación de especies intermedias por reacción de los gases reactivos:
- d) Adsorción de los gases reactantes sobre el sustrato calentado con la subsiguiente reacción heterogénea en la interfase gas sólido que facilita el depósito.
- e) Los depósitos difundirán a través del sustrato calentado formando la capa de recubrimiento por cristalización y crecimiento.
- f) Los productos gaseosos se eliminan de la capa límite mediante convección o arrastre.
- g) Los gases precursores que no han reaccionado y los productos en exceso se transportan hacia el exterior del reactor.

La velocidad de reacción estará determinada por la velocidad de la etapa más lenta. Entre los factores que pueden controlar la velocidad de alguna de las etapas anteriores cabe mencionar:

[1] Los parámetros termodinámicos de la reacción, esto es la entalpía de la reacción, la temperatura, las presiones de vapor, etc. Estos parámetros determinan el límite teórico de la velocidad de reacción, de forma que en ausencia de otros factores limitantes, la velocidad máxima vendría entonces determinada por la velocidad de aporte de masa o de reactantes a la reacción (etapas a y d).

[2] La cinética de la reacción sobre la superficie del sustrato (cuando la reacción es heterogénea). La velocidad de reacción estaría limitada fundamentalmente por la velocidad de adsorción de los reactantes sobre la superficie del sustrato (etapa c).

[3] El transporte de masa o de reactantes a través de la capa límite. En este caso, la velocidad de depósito estaría determinada por la velocidad de difusión de los reactantes a través de la capa límite (etapa b).

[4] Finalmente, cuando ninguno de estos factores anteriores gobierna la reacción, y en aquellos casos en que la concentración de reactantes es baja, la velocidad de reacción puede estar determinada por la velocidad de nucleación de las partículas del producto para formar una película delgada del material (etapa d, nucleación).

De los factores anteriores, los que predominan en la mayoría de las reacciones de CVD suelen ser los señalados como [2] y [3]. Esto quiere decir, que la velocidad de reacción está determinada en la práctica, bien sea por la cinética de la reacción en la superficie o bien por la velocidad de difusión de los reactantes a través de la capa límite. Aunque el predominio de uno u otro caso puede estar afectado por agentes externos, tales como la presión del reactor, la temperatura, el flujo y proporción de los reactantes, la naturaleza del sustrato, la geometría del sistema, etc. Algunos de estos agentes son frecuentemente difíciles de controlar por lo que la investigación en este campo está apoyada en gran número de casos sobre bases puramente empíricas.

1.3.8 Termodinámica, cinética y fenómenos de transporte.

Para analizar correctamente el proceso CVD deben considerarse aspectos termodinámicos, cinéticos y fenómenos de transporte de masa y calor, considerando sobre todo que este es un sistema complejo y donde las propias condiciones experimentales dificultan las condiciones de equilibrio en el mismo. Por otro lado, las condiciones cinéticas del proceso, definidas por los fenómenos de transporte de masa, marcan la velocidad con que se producen las reacciones químicas, y por lo tanto el rendimiento del proceso.

1.3.8.1 Termodinámica.

La reacción CVD está condicionada por las leyes de la termodinámica, donde las fuerzas impulsoras de reacción indican la dirección con que éstas se realizan. La termodinámica informa sobre las diferentes formas de energía del sistema y su transferencia. En el caso del sistema CVD esta transferencia de energía se realiza entre

especies gaseosas (reactantes) y sólidas (substrato). El estudio termodinámico de las fases de equilibrio durante el proceso CVD es importante para comprender el propio proceso, y debe realizarse previamente para cada sistema, para poder así predecir las posibles especies que aparecen durante la evolución del mismo hacia el equilibrio. Además dan una indicación sobre las condiciones idóneas de trabajo, indicando la viabilidad del mismo. Los cálculos termodinámicos se basan en la mayoría de los casos en:

a) Viabilidad de la reacción.

La posibilidad de que una reacción química pueda realizarse o no, puede determinarse mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs (ΔG_r), que viene determinada tanto por la temperatura como por la presión de trabajo del reactor de CVD. En la mayoría de los casos estos datos pueden obtenerse fácilmente de la bibliografía⁸⁰.

b) Diagramas de fase.

La construcción de diagramas de fase se realiza para condiciones de temperatura y presión determinadas y pueden conseguirse en cada caso mediante las constantes de equilibrio o la minimización de la energía libre de Gibbs.

La termodinámica establece que una reacción es favorable siempre y cuando la variación total de la energía libre del sistema (ΔG_r , variación de energía libre de la reacción) es negativa. Para calcular esta variación de energía es necesario conocer las propiedades termodinámicas de cada uno de los componentes del sistema, es decir, conocer la energía libre de formación de cada especie (ΔG_f^0) que intervienen en la reacción CVD. De tal modo que:

$$\Delta G_r^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ productos} - \sum \Delta G_f^0 \text{ reactivos} \quad (1.10)$$

La energía de formación varía según la naturaleza de cada reactivo, con la relación molar de éstos, con la temperatura del proceso y con la presión del sistema. Para una reacción dada:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln K \quad (1.11)$$

En el equilibrio la energía libre de la reacción es cero, $\Delta G_r = 0$, de donde:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad (1.12)$$

Siendo K la constante de la reacción en el equilibrio. El conocimiento de la constante permite establecer a priori la posibilidad de predecir si la reacción CVD es posible o no. Por otro lado, los diagramas de fase son importantes para obtener información sobre las fases presentes en el equilibrio y la cantidad de especies presentes en cada caso y para cada condición⁸¹. Existen programas informáticos (SOLGAS⁸², SOLGASMIX⁸², FREEMIN⁸³, EKVICAL⁸⁴ y EKVIBASE⁸⁵) que emplean el método de minimización de la energía libre de Gibbs para determinar los diagramas de fase. No obstante debe considerarse que el sistema CVD no es típicamente un sistema en el que se alcance el equilibrio y por lo tanto los resultados termodinámicos son simplemente datos orientativos y exclusivamente dan información sobre la viabilidad del proceso, pero nunca informan sobre la cinética y velocidad de las reacciones implicadas⁸⁶.

1.3.8.2 Cinética de las reacciones CVD.

El transporte de los gases o vapores reactantes a través del reactor está sujeto a las leyes del movimiento de fluidos en contacto con un sólido, que en este caso es el sustrato y las paredes del reactor. Como consecuencia del rozamiento de las partículas del fluido con la superficie del sólido, las capas de fluido próximas a la superficie adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto. Se forma así una capa límite del fluido en contacto con el sustrato y las paredes del reactor, con unas propiedades diferentes a las del resto del fluido. Por tanto, el transporte de los reactantes hacia el sustrato en el interior del reactor, se realiza mediante el fenómeno de difusión a través de una zona relativamente estanca constituida por la capa límite. La presencia de la capa límite hace que una proporción importante de los gases reactantes quede separada de la superficie del sustrato, que es el lugar donde se producen las reacciones heterogéneas, por esto debe tenerse en cuenta los fenómenos de difusión a través de la capa límite. De todo esto se deduce que las etapas más importantes y que por lo tanto que deben tenerse en cuenta son:

- a) Transporte de los reactantes hacia la capa límite.
- b) Difusión de los reactantes.
- c) Adsorción en la superficie del sustrato.

- d) Reacción química y nucleación.
- e) Desorción de los subproductos.
- f) Transporte de los subproductos hacia el exterior.

El proceso CVD es un proceso que habitualmente no se alcanza el equilibrio, es un sistema complejo en el que deben considerarse aspectos cinéticos de las reacciones que ocurren en fase gaseosa, las que ocurren sobre el sustrato, así como los fenómenos de adsorción y desorción que tienen lugar. Además deben considerarse todas las posibles reacciones secundarias que pueden producirse en cada caso independiente para la estimación correcta del fenómeno^{87,88,89}.

El análisis *in-situ* de la interacción entre las especies reactivas con el sustrato puede realizarse mediante el empleo de instrumentos de análisis adecuados^{90,91}. Además pueden emplearse métodos de análisis superficial como XPS y *Auger Spectroscopy* que complementen la información. Como los métodos *in-situ* llevan asociado un coste, elevado en la mayoría de los casos, por lo que se realizan determinaciones experimentales de la cinética en función de diferentes parámetros como presión, temperatura o concentración de reactivos.

1.3.8.3 Transporte de masa.

El análisis termodinámico indica exclusivamente la tendencia y posibilidad de reacción de los gases reactantes para una temperatura determinada⁹². Pero debe estudiarse como se realiza la propia reacción, es decir, cómo se produce el transporte de masa y cual es su mecanismo. En el sistema CVD se tiene un complejo proceso de flujo de gases que se mueven en el interior del reactor. El flujo de estos gases está inducido por el dispositivo de control de entrada de gases.

El fenómeno de transporte de masa incluye:

- [1] Dinámica de fluidos, corriente de fluidos, transferencia de masa y de calor desde la unidad de formación de los precursores en fase de vapor hasta el interior del reactor.
- [2] Transporte de masa de los reactantes hasta la superficie del sustrato, difusión a través de la capa límite del sustrato y desorción de los

productos producidos sobre el sustrato y transporte de los mismos hasta el exterior del reactor.

Los parámetros más importantes que afectan a la corriente de gases en el interior de reactor CVD son:

- [1] Temperatura del reactor y distribución de la misma a lo largo del propio reactor.
- [2] Presión del reactor.
- [3] Velocidad de la corriente de gases.
- [4] Características propias del gas.
- [5] Geometría del reactor.

Las reacciones en las que interviene más de una fase se denominan *heterogéneas* y constituyen un número importante de casos en los procesos CVD. En estos sistemas deben considerarse otros aspectos adicionales a los estudiados en sistemas homogéneos: en primer lugar la velocidad de reacción va a estar dada no sólo por lo que ocurre en el mismo sitio de reacción, sino también, por la transferencia de las distintas especies de una fase a otra; en segundo lugar, al tener más de una fase se pueden tener distintos comportamientos fluido-dinámicos en cada una de ellas, lo cual da lugar a distintos modos de contacto.

En general se distinguen en el proceso global distintos pasos: transferencia de materia, reacción química, etc. Para obtener una expresión global de la velocidad de reacción hay que analizar cada uno de los pasos que intervienen en el proceso con su correspondiente expresión de velocidad, y se expresan referidos a una base común: unidad de superficie, unidad de masa, unidad de volumen, etc. Numerosas reacciones se llevan a cabo en condiciones heterogéneas. Muchas veces los reactivos son sustancias inmiscibles, como por ejemplo: la nitruración de sustancias orgánicas, la cloración del benceno líquido con cloro gaseoso, la formación de ácido nítrico a partir de óxido de nitrógeno gaseoso, etc. En otras ocasiones se facilita la separación de un componente mediante un sistema de absorción que implica una reacción química. En una reacción en la que están involucrados el reactivo A presente en la fase gaseosa y el reactivo B presente en la fase líquida, si A es soluble en el líquido pero B no es soluble en el gas, para que ocurra la reacción química el reactante A deberá moverse hasta la interfase

entre ambos fluidos y también penetrar en el líquido. Esto implica que para evaluar la velocidad global del proceso deberá tenerse en cuenta el transporte de materia además de la velocidad de reacción química. Normalmente se habla de la resistencia al transporte de materia y de la resistencia a la reacción química, ambas en serie. En los casos extremos una de estas resistencias puede ser despreciable frente a la otra pero eventualmente se puede tener toda la gama de combinaciones.

1.3.8.4 Transporte de calor.

La mayoría de los procesos de CVD se realizan a temperaturas superiores a la temperatura ambiente⁹³. Los cambios en la temperatura que ocurren en el proceso CVD requieren el transporte del calor (energía térmica) de un elemento de calefacción a la muestra. Para controlar la temperatura de la muestra hay que entender los mecanismos por los cuales el calor se transporta y conocer los métodos adecuados para el control de la temperatura. La temperatura del gas está influenciada por todo aquello que lo rodea (paredes calentadas del reactor y los substratos), y esta temperatura puede afectar a las reacciones químicas que tienen lugar en la fase de gaseosa y puede, así mismo, afectar a la naturaleza del flujo del propio gas en el interior del reactor (convección natural). Se necesita por lo tanto entender cómo el calor se transporta en el gas para analizar los efectos de la temperatura en el proceso CVD.

El mecanismo de transporte de calor puede ocurrir de tres formas diferentes:

- *Conducción*: El transporte de calor tienen lugar a través de un sólido, de un líquido, o de un gas inmóvil. La conducción en un gas ocurre por los mismos mecanismos que el transporte de masa. La conducción del calor en un sólido se puede explicar como un fenómeno de difusión de vibraciones térmicas.
- *Convección*: El transporte de calor ocurre de los gases o de los líquidos que contienen energía térmica. El transporte del calor por convección introduce un factor importante: debe existir un movimiento del fluido para transferir la energía. Los gases calientes son más ligeros que los gases fríos, y tienden a elevarse. Si los gradientes de temperatura son bastante grandes, y las velocidades que poseen los fluidos en el reactor CVD son pequeñas, se produce un

transporte de calor por convección provocado por el propio flujo del calor: convección natural.

- *Radiación*. El calor se puede transferir incluso cuando no hay nada entre dos objetos, por el movimiento de fotones.

Igual que en el caso del transporte de masa, el flujo del calor es proporcional al gradiente de temperatura y depende de la conductividad térmica de las especies. La conductividad térmica varía enormemente entre los diversos materiales. La capacidad de calor expresada en términos molares es constante, pero en términos volumétricos se diferencia enormemente debido a la variación en densidad en los gases y los sólidos⁹⁴. En un proceso CVD la transferencia de calor se realiza en la mayoría de los casos mediante una convección natural, en la que el gas reactivo interacciona con el sustrato que puede estar a su vez calentado, produciéndose así la transmisión calorífica. En el propio proceso CVD pueden producirse reacciones químicas exotérmicas que eleven localmente la temperatura del sistema. O por el contrario reacciones endotérmicas que requieran un aporte calorífico específico. De todo esto se deduce que, el conocimiento previo del sistema es necesario para obtener el resultado deseado en la obtención de recubrimientos mediante CVD.

1.3.9 Características de los recubrimientos.

Las características del recubrimiento varían según cada caso y dependen tanto del sustrato que se quiere recubrir como del material que se emplea para el recubrimiento. La densidad, la porosidad y el tamaño de grano varían a lo largo de la capa. La estructura y aspecto del recubrimiento dependen en primer lugar de la temperatura de trabajo, y en segundo lugar de la concentración de reactivos. Cuando los recubrimientos se realizan a bajas temperaturas, se consiguen capas de material amorfo y de tamaño de grano fino. A altas temperaturas donde la difusión juega un papel importante, se consiguen capas con tamaño de grano mayor y equiaxiales^{95,96}.

La adhesión del recubrimiento, función directa de la estructura de la interfase, depende de la afinidad que exista entre el sustrato y el recubrimiento y de la presencia o no de intercaras que permitan la máxima adherencia. Para conseguir una nucleación homogénea de la capa sobre el sustrato, debería exponerse éste inicialmente a una elevada concentración de reactivos y gradualmente ir disminuyendo. Debe considerarse

que el crecimiento de la capa está limitando por la difusión hacia el interior del sustrato del nuevo material. El control del crecimiento de grano y de su estructura es también importante pues debe suprimirse al máximo el crecimiento columnar, ya que de este modo se evita la aparición de inclusiones.

Generalmente, los recubrimientos están sometidos a esfuerzos de tensión importantes en la zona de contacto, y si la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y del propio recubrimiento es grande, pueden ocasionar tensiones residuales en la interfase sustrato/recubrimiento que provoquen la falta de adherencia. Por este motivo, para evitar que se rompan las capas de recubrimiento debe buscarse la máxima compatibilidad entre sustrato y recubrimiento. La característica que posee la CVD para formar recubrimientos con orientación preferente puede permitir la obtención de propiedades anisotrópicas en las interfaces y con ello evitar los problemas vinculados a la incompatibilidad entre material base y capa protectora.

Cuando se realiza un recubrimiento protector sobre un acero, no solo se pretende conseguir un material con propiedades mecánicas y químicas mejoradas, si no que también debe conseguirse una perfecta adhesión y continuidad entre el sustrato y la capa protectora. La técnica de CVD permite de manera económica la obtención de recubrimientos perfectamente adheridos por un efecto de difusión importante, tanto de los elementos aleantes del acero hacia el exterior como de los propios componentes del recubrimiento hacia el interior. La interdifusión de elementos provoca una variación en la microestructura del material y por lo tanto, una variación en las propiedades⁹⁷, circunstancia que no debe olvidarse. Cuando se realizan recubrimientos a elevadas temperaturas sobre aceros al carbono se favorece la difusión del C hacia el exterior con lo que se produce una descarburización local del sustrato⁹⁸. La velocidad con que difunde el C aumenta con el aumento de actividad del propio C en el sustrato. Para el caso de los aceros inoxidables⁹⁹ pueden difundir otros elementos aleantes como el Cr o Ni. Incluso en determinadas circunstancias y en condiciones de afinidad elevada el Fe puede difundir hacia el recubrimiento¹⁰⁰. Como consecuencia de todo esto, deben realizarse estudios previos a la realización de los recubrimientos que permitan optimizar las condiciones de difusión y minimizar al máximo la pérdida de propiedades del sustrato.

1.3.10 Clasificación de las Técnicas de CVD.

El método de activación de las distintas moléculas para que la reacción de CVD pueda realizarse es el criterio que se emplea para diferenciar las distintas técnicas de CVD. Cada uno de estos métodos de activación tiene sus propias características y el producto formado puede presentar diferentes propiedades según sea el método empleado en su obtención. Este modo la activación puede ser:

- a) *Activación térmica.* Cuando se hace un calentamiento directo de los reactantes. Este calentamiento puede realizarse mediante una resistencia externa, por inducción, utilizando un substrato conductor o por radiación, mediante iluminación de lámparas de cuarzo.
- b) *Activación por plasma.* En este caso la activación se produce mediante una descarga eléctrica o plasma (de tipo luminoso) producida por dos electrodos o una bobina de inducción situados en la zona de reacción.
- c) *Activación por fotones.* La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactantes por iluminación de fotones de energía elevada (luz ultravioleta producida por una lámpara de mercurio) o de intensidad elevada (radiación láser).

Generalmente los dos últimos métodos se emplean para suplir una energía adicional a la energía térmica producida por un calentamiento directo, sobre todo cuando se pretende producir la reacción a temperaturas muy altas.

1.3.10.1 CVD con Activación Térmica.

1) Tipos de CVD con Activación térmica.

Esta técnica aplica un calentamiento directo de los gases reactantes, bien sea en reactor de pared caliente o de pared fría usando en este caso compuestos inorgánicos para realizar las reacciones correspondientes. Cuando la activación se realiza únicamente por calentamiento de los gases reactantes, se distinguen tres tipos de técnicas según sea la presión del reactor:

- Presión atmosférica (*atmospheric pressure CVD* o APCVD).

Esta es la técnica más simple ya que no requiere el uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor una vez caliente, normalmente produciendo una sobrepresión, con objeto de evitar el reflujo del aire de la atmósfera por la boca de salida de los gases. Previamente, es preciso hacer un purgado de la atmósfera de aire del reactor mediante un barrido con algún gas inerte. Al no requerir equipo de evacuación, el equipamiento necesario para esta técnica se reduce al reactor con el horno correspondiente y al sistema de entrada, salida y control de flujo de gases. La velocidad de reacción puede ser bastante elevada sobre todo si la reacción ocurre a temperaturas altas, por lo que esta técnica se usa con frecuencia para obtener películas gruesas de un material. Para este tipo de aplicaciones esta técnica tiene el inconveniente, sin embargo, de que la alta presión de los gases favorece la reacción en fase heterogénea, lo que origina a su vez una concentración de partículas elevadas sobre el substrato, lo que origina defectos en el recubrimiento. La homogeneidad en el espesor también puede ser un problema, sobre todo en los puntos de difícil acceso a los gases reactantes.

- Presión reducida (*low pressure CVD* o LPCVD (0.01-1.33 Kpa)).

Según se ha mencionado anteriormente, para reacciones de CVD en fase heterogénea, la velocidad de depósito de películas delgadas está determinada por la velocidad de la etapa más lenta en los procesos que suceden durante la reacción de CVD, fundamentalmente la difusión a través de la capa límite y la reacción en la superficie. En la técnica APCVD la velocidad de cada uno de estos procesos es del mismo orden de magnitud. Sin embargo, cuando se baja la presión, a una temperatura dada, aumenta notablemente la velocidad de difusión con relación a la velocidad de reacción en superficie, por lo que se favorece la reacción homogénea. Al mismo tiempo se produce una mejora en la uniformidad del espesor de las capas. Este hecho amplía el dominio de control de la velocidad de depósito por la reacción en superficie a temperaturas más elevadas, donde la velocidad de depósito es mayor. El trabajo a presión reducida permite además el depósito de un gran número de muestras en un solo experimento, colocando las muestras muy próximas entre sí, sin pérdida de la homogeneidad del espesor. Esto hace que la técnica de CVD a baja presión resulte muy económica, y de ahí que se haya

extendido en la industria electrónica en los procesos de depósito de materiales aislantes, de silicio amorfo y policristalino y de materiales refractarios y siliciuros. Como conclusión final, se puede establecer que en la técnica de LPCVD la homogeneidad y espesor del recubrimiento es mucho mejor que en el caso convencional de presión atmosférica, obteniéndose al mismo tiempo una velocidad de depósito relativamente elevada. La técnica LPCVD permite además el recubrimiento de un número elevado de muestras por experimento, lo que resulta de una gran economía en el proceso.

- Ultravacío UHVCVD ($<10^{-4}$ Kpa).

Esta técnica ha sido desarrollada por Meyerson¹⁰¹ para el crecimiento epitaxial de materiales conductores como Si y aleaciones de Ge/Si.

2) Aplicaciones

- *Semiconductores, dieléctricos y películas metálicas para microelectrónica y fotoelectrónica.*

Desde la década de los 70 se vienen desarrollando finas capas de elementos mediante CVD para aplicación en la industria microelectrónica y fotoelectrónica, de tal modo que se han conseguido desarrollar técnicas precisas y económicamente viables para la obtención de estos materiales con elevada pureza y aplicabilidad.

- *Silicio policristalino.*

Tanto el Si policristalino como películas delgadas de Si se emplean actualmente en la elaboración de circuitos integrados, transmisores bipolares o en resistores y conectores de alta tecnología. Para la obtención de estos elementos se emplea, en la mayoría de los casos, técnicas de CVD que emplean como precursor SiH_4 , que mediante una reacción de pirólisis, consigue el depósito de Si sobre el sustrato deseado¹⁰². Cuando se emplean bajas temperaturas se consigue Si amorfo y según aumenta la temperatura de trabajo las capas se hacen más consistentes y uniformes, llegando a sistemas policristalinos¹⁰³. Ya en 1970 se introdujo comercialmente el depósito a vacío en horno de pared caliente para este elemento¹⁰⁴. Actualmente esta técnica es la más extendida para realizar este tipo de depósitos y en esencia consiste en un reactor horizontal de pared caliente. Debe

tenerse en cuenta que continuamente se están desarrollando nuevas formas de trabajo como estructuras laminadas simples que están cambiando considerablemente el concepto de la LPCVD¹⁰⁵.

- *Películas epitaxiales de Si.*

Las películas epitaxiales de Si se emplean en la elaboración de circuitos integrados bipolares y en aplicaciones metálicas de óxido de silicio (MOS). Estas películas pueden depositarse empleando diferentes sistemas CVD como SiH₄, SiCl₄ o SiCl₂H₂ mediante reacciones de pirólisis, reducción o descomposición^{106,107}.

- *Dieléctricos (SiO₂, Si₃N₄, AlN).*

El SiO₂ es un material dieléctrico que se emplea en la industria microelectrónica y generalmente se emplea LPCVD para formar capas delgadas de este compuesto empleando como precursor, una mezcla de SiH₄/O₂ con una relación 1/3 a bajas temperaturas (400°C), obteniéndose muy buenos resultados para la formación de películas pasivas sobre Al¹⁰⁸. Este es un proceso económicamente satisfactorio en el que predomina la nucleación homogénea y que por lo tanto, lleva asociado la incorporación de partículas en la capa desarrollada y falta de homogeneidad.

El Si₃N₄ tiene buena resistencia eléctrica y grandes propiedades dieléctricas. De este modo se han desarrollado películas protectoras para diferentes aplicaciones informáticas^{109, 110}. El precursor más empleado en este tipo de recubrimientos a nivel industrial es el SiCl₂H₂+NH₃.

Por último el AlN es otro dieléctrico que se aplica en microelectrónica y que puede depositarse en forma de películas finas empleando como precursor una mezcla gaseosa de Al₂Cl₆/NH₃/N₂¹¹¹.

- *Capas metálicas.*

Las capas metálicas de W, Mo, Pt, Al o Cr juegan un papel importante en la metalización de superficies, tanto en el campo de la microelectrónica como en aquellos casos que se persigue una mejora de comportamiento frente a la corrosión. La CVD convencional lleva ligado directamente al proceso el empleo de elevadas temperatura de trabajo, por lo que en la mayoría de las situaciones el

depósito en fase de vapor no es competitiva frente a otras técnicas (*Sputtering* o *electroplating*) que se desarrollan a bajas temperaturas y por lo tanto económicamente rentables.

- *Recubrimientos protectores cerámicos.*

Otra de las aplicaciones de la CVD empleada actualmente es en el depósito de películas de elevado espesor de compuestos cerámicos (Al_2O_3 , SiC, TiC, BN, etc) para proteger componentes ingenieriles del ataque químico, desgaste, fricción, etc. En este caso, el coste total del proceso es, substancialmente, inferior al que resulta en el caso de recubrimientos con aplicaciones microelectrónicas. En este campo existen otros métodos de aplicación de recubrimientos que compiten con la CVD como son la PVC (Depósito Físico en Fase Vapor) o el *Plasma Spray*. En el caso de este último método se obtienen películas de elevada porosidad, con la formación de numerosos microporos y de gran rugosidad superficial. La aplicación de recubrimientos en estructuras de ingeniería con el fin de generar una protección, requiere recubrimientos de elevado espesor que permitan el posterior tratamiento superficial (pulido y retocado) y que origine un acabado óptimo de la pieza.

Para conseguir recubrimientos cerámicos de elevado espesor y buena adherencia, debe emplearse una temperatura de trabajo elevada, a diferencia de la obtención de películas finas que no requieren temperaturas tan grandes. La buena adhesión de los recubrimientos implica un posterior comportamiento eficaz frente a las propiedades térmicas, químicas y mecánicas que presente el material una vez recubierto.

Además, el empleo de temperaturas elevadas en el desarrollo de recubrimientos afecta directamente al sustrato, de tal modo que pueden experimentar un tratamiento térmico incluido en el proceso de depósito que provoque un deterioro del material base. Para evitar este deterioro del sustrato pueden emplearse técnicas de CVD asistidas por plasma o CVD organometálica para realizar depósitos de material cerámico a temperaturas más bajas, obteniéndose muy buenos resultados sin degradación del material base. Aunque debe tenerse en cuenta que este tipo de técnicas son considerablemente más caras que las técnicas

convencionales de CVD. Por todo esto, hoy en día, siguen empleándose técnicas como PVD para realizar recubrimientos cerámicos comercialmente, que aunque son de más elevado coste no operan a temperaturas elevadas.

- *Carburo cementado.*

La mayoría del carburo cementado se obtiene a partir de cobalto recubierto con carburo de wolframio que tiene gran resistencia térmica, lo que le permite resistir temperaturas altas cuando se realizan depósitos mediante CVD activada térmicamente. Ya a principio de los años 60, se comenzó la comercialización de herramientas de carburo cementado recubiertas con TiC y su aplicación ha ido en aumento desde entonces. A parte de TiC, pueden realizarse recubrimientos de otros cerámicos, como TiN o Al₂O₃, que proporcionan a las herramientas gran resistencia al desgaste, corrosión, oxidación y fricción. Actualmente se realizan depósitos de recubrimientos protectores en forma de multicapa o composicionalmente gradados que contienen una mezcla variable de diferentes tipos de cerámicos.

- *Aplicaciones de resistencia a la corrosión.*

Los boruros como TiB₂ son muy resistentes en medios de sales fundidas, especialmente en aluminio fundido y por ello se emplea normalmente para proteger crisoles en los procesos de evaporación de metales. La resistencia de los carburos en sales fundidas es escasa aunque estos compuestos presenten gran resistencia a la corrosión por ataque ácido, agua marina y desechos industriales¹¹². Por ejemplo, los carburos de cromo son muy resistentes a la corrosión y se emplean frecuentemente como capa pasiva protectora.

El SiC puede emplearse como recubrimiento protector de las tuberías de acero al Mo que se emplean en sistemas de calefacción, proporcionando gran resistencia a la oxidación¹¹³. Los nitruros, como el nitruro de boro, es uno de los recubrimientos más resistentes a la corrosión y se emplea con tal fin en numerosos materiales mediante el uso de técnicas de CVD¹¹⁴. Los siliciuros, especialmente el MoSi₂, tienen gran resistencia a la oxidación por formación de capas de óxidos estables firmemente adheridas, incluso son muy buenos protectores en medios agresivos como CO₂, SO₂ y N₂O. Puede realizarse recubrimientos de Mo₂Si mediante CVD

a bajas presiones^{114,115}. También óxidos como Al_2O_3 y SiO_2 pueden emplearse como protectores efectivos frente a la corrosión para aceros inoxidable y aceros al carbono¹¹⁴.

- *Composites.*

Se pueden hacer recubrimientos de composites mediante una CVD simultánea de polvo y partículas, de tal modo que el polvo puede inyectarse en la fase gaseosa durante el proceso de depósito generándose una reacción en fase homogénea. Por ejemplo se ha conseguido realizar inclusiones de partículas de elevada dureza en matrices con carácter dúctil para aplicaciones tribológicas¹¹⁶, e inclusiones de fases que contienen cromo y aluminio en recubrimientos para formar capas de óxido protectoras a elevadas temperaturas¹¹⁷. Hirai y Goto¹¹⁸ han podido variar las partículas de refuerzo en materiales compuestos de matriz cerámica para aplicaciones tribológicas y con gran resistencia a la corrosión a temperaturas altas.

- *Aplicaciones nucleares.*

Materiales químicamente inertes y refractarios con pequeño número atómico como TiB_2 , TiC y B_4C pueden emplearse como precursores para recubrir reactores de fusión¹¹⁹. También puede emplearse la CVD como instrumento para generar recubrimientos de partículas combustibles nucleares⁹². Para la realización de este tipo de recubrimientos sobre partículas pequeñas, se emplean reactores de lecho fluidizado que permiten una transferencia de masa y energía homogénea e importante favoreciéndose la reacción homogénea¹⁰⁹.

- *Aplicaciones biomédicas.*

El carbono isotrópico es una sustancia biológicamente inerte y posee unas propiedades excelentes desde el punto de vista biomédico¹²⁰. Mediante la CVD puede realizarse un proceso de depósito de carbono isotrópico para aplicaciones en implantes médicos como válvulas cardíacas, prótesis de oído o implantes dentales.

- *Recubrimientos de difusión. (Cementación en Pack).*

Los recubrimientos de difusión que más se emplean son los de aluminización, por ejemplo es frecuente el uso de estos recubrimientos para aplicaciones aeronáuticas, los álabes de turbina que se recubren con capas intermedias de Ni-Al entre el sustrato de superaleación base Ni y la capa externa de material cerámico. Esto ayuda a minimizar la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre ambos materiales y favorece la adhesión de la capa protectora, circunstancia que se requiere para evitar el ataque a altas temperaturas. Los procesos de aluminización se realizan mediante la cementación empleando CVD activada térmicamente o en *pack*.

Este proceso es una variante de la CVD donde los reactivos gaseosos volátiles se generan en el interior del receptáculo que contiene el polvo precursor. En este caso, el sustrato que se quiere recubrir, se encuentra en contacto directo con los gases y sólidos reactantes, generalmente un haluro, y en la mayoría de los casos, se emplea una fase inerte de relleno como la alúmina. El calentamiento del sistema se produce directamente hasta temperaturas elevadas, lo que provoca la descomposición del activador liberando la fase gaseosa que reacciona con el polvo metálico para formar el haluro correspondiente. Seguidamente, este haluro, se fija a la superficie del sustrato para formar el recubrimiento.

Los parámetros que regulan este proceso son la concentración de la fase gaseosa y la temperatura de la reacción¹²¹. Para que el depósito de aluminio sea efectivo debe realizarse un tratamiento térmico posterior de difusión donde el propio aluminio va penetrando gradualmente hacia el sustrato. Tanto la composición, como el gradiente de concentraciones del recubrimiento, dependen de la propia naturaleza del sustrato y de su composición.

Este proceso se emplea, habitualmente, en el recubrimiento de las paredes, tanto internas como externas de diferentes componentes de las turbinas de gas y fue comercializado inicialmente por *Chromalloy Gas Turbina Corporation* en 1950 para mejorar la calidad de estos componentes de las turbinas. El proceso fue poco a poco mejorando y perfeccionándose introduciendo en los recubrimientos Pt, Rd y Pd que aumentan la calidad del recubrimiento¹²². La cementación en *pack* es un método sencillo y fácilmente reproducible para recubrimientos de diferentes

naturalezas y composición (Aluminización, Cromatización, Siliconización o Borización) aplicable a numerosas industrias que requieren protección de materiales para mejorar la calidad de los mismos. A pesar de ello este proceso también posee limitaciones tales como la fácil incorporación en el recubrimiento de contaminantes, necesidad de realizar tratamientos térmicos posteriores, empleo de tiempos elevados para conseguir espesores satisfactorios y necesidad de limpieza y procesado de los recubrimientos.

- *Aluminización mediante CVD.*

Es un proceso de CVD con activación térmica (TACVD) que genera los gases reactivos a partir de los precursores fuera de la zona de depósito utilizando hidrogeno para eliminar impurezas y contaminantes. En esta técnica se emplean tiempos cortos de reacción y no es necesario la limpieza posterior de los recubrimientos, además la elevada pureza de los mismos hace posible extender el empleo de la aluminización a industrias más selectas como la aeroespacial. En este proceso, una vez generados los gases reactivos, se hacen pasar sobre el sustrato para que se realice la fijación superficial. Posteriormente, como en el caso de las cementaciones, es necesario un tratamiento térmico que consolide el recubrimiento al sustrato mediante la formación de las fases necesarias.

- *Fibras ópticas.*

En la actualidad se fabrican fibras ópticas mediante dos métodos, o bien por fusión directa o bien por CVD. La fusión directa es un proceso barato que obtiene fibras óptica de gran grosor (mayores de 240 μm) y con un número importante de impurezas incorporado al material. Por el contrario, la aplicación de técnicas de CVD para la obtención de este tipo de fibras está indicada para espesores pequeños y de elevada pureza¹²³. Puede emplearse CVD asistida por Plasma para la formación de fibras ópticas pero debe considerarse de que es un proceso considerablemente más caro y sofisticado, que requiere vacío y en la mayoría de las veces, no está justificado su empleo a pesar de que la calidad del material sea superior.

- *Fibras de monofilamento cerámico.*

La CVD es un método que se emplea comercialmente para la fabricación de monofilamentos de B y de SiC. Realmente lo que se hace es depositar estos materiales cerámicos sobre filamentos de refractarios como C o W, para usarse posteriormente como material de refuerzo en materiales compuestos de matriz cerámica en aplicaciones aeroespaciales. Si se compara este método con otros como la PVD, *sputtering*, evaporación o implantación tiene a su favor la producción de capas densas, uniformes y de composición y morfología fácilmente controlables en tiempos pequeños. Esto lleva asociado un coste bajo de fabricación que se compara incluso con el del proceso *sol-gel*, con las ventajas de producción de diferentes compuestos, incluso óxidos¹²⁴.

- *Recubrimientos de fibras.*

a) Monofilamentos de fibras cerámicas.

Cuando se conforman los materiales compuestos de matriz de aleaciones de titanio y monofilamentos de SiC, tienen lugar importantes fenómenos de difusión y numerosas reacciones químicas que favorecen la formación de capas frágiles que se desprenden fácilmente^{125,126}. Por esta razón deben realizarse recubrimientos de protección para minimizar al máximo esta circunstancia. Actualmente se realizan recubrimientos protectores de estas características de manera comercial mediante técnicas CVD (Textron o sigma UK)^{127,128}.

b) Materiales compuestos C-C.

Los materiales compuestos C-C que se fabrican habitualmente mediante CVD por infiltración, presentan baja posibilidad de oxidación a temperaturas moderadas, pero cuando estos materiales operan a temperaturas altas (por encima de 370°C) deben protegerse mediante recubrimientos para evitar la oxidación. Estos recubrimientos de protección pueden consistir en:

- a. Una capa intermediaria de SiC depositada mediante CVD para prevenir la difusión del carbono, seguida de otra capa exterior de cristales de Si y B, obtenida también mediante CVD que actúe como barrera de oxidación¹²⁹.
- b. Una capa de carbono pirolítica mediante CVD para favorecer la compactación mecánica de la siguiente capa de SiC con el

composite C-C, seguida de una capa externa de alúmina mediante CVD que actúa de barrera frente al oxígeno¹³⁰.

1.3.10.2 CVD Con Activación por Plasma (PEVD).

1) Tipos de CVD con Activación por Plasma

La descarga producida por un campo eléctrico intenso en el interior del reactor constituye también uno de los métodos más frecuentemente utilizados para activar las moléculas del medio y llevarlas a un estado más reactivo. Con ello se consigue aumentar notablemente la velocidad de depósito a una temperatura dada, lo cual permite el depósito de partículas a temperaturas mucho más bajas que en un sistema LPCVD convencional.

La técnica de CVD asistida por plasma (*plasma enhanced CVD* o PECVD) normalmente trabaja a presiones entre 0.01 y 1 torr por lo que puede considerarse que ofrece las ventajas de la técnica de LPCVD, aunque generalmente la temperatura de operación suele ser más baja. Una de las variables más importantes es ahora la densidad de potencia de la descarga, ya que los tiempos de vida media de las especies del plasma son muy cortos, por lo que es preciso suministrar constantemente la energía necesaria para generar y mantener la concentración adecuada de las especies activas. La física y química del plasma y su formación es relación directa del reactor empleado¹³¹.

Una de las mayores ventajas de la técnica PECVD es su aplicación a temperaturas bajas, lo que permite su utilización en aquellos procesos en los que no es posible aplicar temperaturas elevadas, como ocurre por ejemplo en alguna de las etapas de fabricación de circuitos integrados. Efectivamente, después del depósito de los recubrimientos de Al, la temperatura de los procesos ulteriores no puede superar los 500°C ya que de otra forma las capas se degradarían. En estos casos, se pueden conseguir velocidades de depósito elevadas empleando esta técnica de activación por plasma¹³². Además esto permite un control de la microestructura del recubrimiento bastante bueno. Debido al empleo de bajas temperaturas en el proceso pueden emplearse precursores organometálicos¹³³. El primer reactor comercial de CVD asistida por plasma fue desarrollado en la década de los setenta para el depósito de capas pasivas de Si₃N₄¹³⁴. Para el caso del empleo de precursores organometálicos debe considerarse que la relación coste/elevada presión de vapor es muy buena por lo que está ampliamente

extendido su empleo para la fabricación de semiconductores, dieléctricos y películas metálicas de alta protección

Debido a la gran variedad de especies excitadas en el plasma, uno de los mayores inconvenientes de esta técnica es la presencia de impurezas en el material depositado. Estas impurezas generalmente en forma de radicales moleculares, tipo $-NH$, $-OH$, etc, contribuyen de manera decisiva a las propiedades del material, y hace que en muchos casos éste presente características más inestables que el material puro. La estequiometría del material puede verse también seriamente afectada. Así por ejemplo, las capas de nitruro de silicio obtenidas mediante esta técnica, suelen presentarse mediante la fórmula química SiN_xH_y , siendo los valores x e y magnitudes variables dependientes de las condiciones del proceso. Además en este proceso se requieren importantes sistemas de vacío para generar el plasma con lo que el diseño del reactor se complica de forma substancial.

Recientemente se está extendiendo el uso de la técnica de PECVD a frecuencias de microondas (*micro-wave CVD* o MWCVD)¹³⁵, ya que en ellas se puede conseguir un grado de ionización muy elevado y además no requiere la presencia de electrodos en el reactor. En este caso, la descarga se produce mediante una onda electromagnética excitada en el interior del reactor a una frecuencia de 2,45 GHz. La onda electromagnética es producida mediante un generador de microondas y guiada hacia el reactor mediante una guía de ondas. Entre otras aplicaciones la técnica de MWCVD es especialmente útil en la preparación de películas de carbono con estructura de diamante. Estas películas están despertando un gran interés debido a sus excepcionales características eléctricas, ópticas y mecánicas. Con objeto de evitar el daño producido por la radiación electromagnética procedente de la descarga del plasma, se han desarrollado nuevas técnicas de depósito en las cuales, la zona donde se produce la descarga se encuentra alejada de la región donde se produce el depósito (CVD asistido por un plasma remoto o RPCVD)¹³⁶.

2) Aplicaciones

- *Diamante*

Las finas capas de diamante son una de las aplicaciones tecnológicas más extendidas y con mayor interés debido a que presentan dureza elevada, estabilidad

química, conductividad térmica alta, buena transparencia y baja constante dieléctrica. El diamante presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras con una composición básicamente de C con menos del 1% de H₂. Existen diferentes aplicaciones tecnológicas de este material, por ejemplo, diafragmas sonoros que se recubren con finas capas de diamante para mejorar las propiedades acústicas. También se aplican recubrimientos de diamante en pilas de calentamiento para microelectrónica, sensores, pantallas de IR, etc. Una de las formas de síntesis de este material es mediante CVD¹³⁷. Las capas de diamante puro no pueden sintetizarse mediante técnicas convencionales de CVD como la que emplea activación térmica o evaporación, debido a que se precisa un aporte energético grande para provocar el crecimiento de la película de diamante, por ello se emplea la asistencia del plasma que suministra la suficiente energía¹³⁸.

- *Diamante tipo carbono.*

La CVD asistida por plasma es una técnica que se usa frecuentemente para realizar depósitos de diamante tipo carbono (DLC). La fundamental diferencia que exhiben estos materiales frente al diamante puro es precisamente el mayor contenido en H₂ que poseen. Estos compuestos presentan elevada dureza y gran inercia química y el contenido en hidrógeno es precisamente lo que les proporciona un índice de refracción y una conductividad eléctrica determinada. Se pueden realizar recubrimientos de este material sobre policarbonatos para mejorar su resistencia y disminuir su degradación¹³⁹. También se emplean recubrimientos de diamante tipo carbono para aplicaciones tribológicas.

- *Nitruros.*

Es interesante la aplicación de CVD asistida por plasma para la obtención de numerosos nitruros sobre sustratos muy variados como TiN y Ti(C,N) que pueden obtenerse a temperaturas relativamente bajas¹⁴⁰.

- *Otros materiales.*

Empleando la CVD asistida por plasma pueden conseguirse depósitos de diferentes compuestos como óxidos dieléctricos¹⁴¹.

1.3.10.3 CVD Con Activación por Fotones.

1) Tipos de CVD con Activación por Fotones.

En esta técnica las moléculas son excitadas mediante radiación electromagnética de energía suficientemente alta. El mecanismo de excitación puede ser muy variado, lo cual hace que en este grupo se engloben técnicas de características muy diversas, entre las que cabe distinguir:

[1] Excitación por radiación ultravioleta (*photo-CVD*).

La utilización de la radiación ultravioleta (por ejemplo, la emitida por una lámpara de mercurio) lleva a las moléculas de los gases reactantes a estados muy reactivos, y con ello se incrementa notablemente la velocidad de depósito¹⁴². Con objeto de aumentar la transferencia de energía de las moléculas del gas, a menudo se añade vapor de mercurio al reactor. Los átomos de mercurio absorben la energía muy eficazmente, y posteriormente la transfieren a las moléculas del gas por colisiones. De este modo es posible alcanzar velocidades de depósito aceptables incluso a temperaturas bajas. Generalmente, la absorción de energía es muy selectiva, por lo que la pureza del depósito suele ser elevada. La complejidad de la técnica, y la posible contaminación con mercurio hace que este método sea de aplicaciones restringidas. De hecho, la fotólisis directa, esto es la descomposición de un gas por la acción de la luz sin el uso de mercurio, requiere una intensidad de radiación muy elevada.

[2] Excitación por láser (*Laser-CVD*).

Diferentes métodos de depósito han sido desarrollados para explotar las posibilidades del láser como fuente de radiación electromagnética¹⁴³:

- a) En la pirólisis directa se focaliza el haz del láser sobre la superficie del substrato para producir un calentamiento y aumentar con ello la temperatura del gas en contacto con el substrato. De este modo, se activa también la reacción en superficie y se obtienen velocidades de depósito elevadas.
- b) En la ablación por láser, un haz de mucha intensidad se focaliza sobre un punto de un material que actúa como blanco con objeto de producir la evaporación del material y recoger el depósito por condensación sobre un substrato. En sentido estricto, este método no puede ser encuadrado en la misma categoría que las técnicas de CVD ya que en este caso no hay reacción entre gases. Más bien se trata de una técnica física de evaporación (PVD).
- c) En la fotólisis por láser las moléculas de los gases reactantes son excitadas por absorción directa de la radiación emitida por el láser. Al ser la longitud de

onda de la radiación láser de un valor muy definido, se requiere un acoplamiento muy crítico entre la energía de la radiación y de la excitación de moléculas. Cuando esto es posible, la pureza del material depositado es muy elevada. La velocidad de depósito suele ser, sin embargo, más bien baja.

Las aplicaciones más frecuentes de esta técnica son las que engloban la industria microelectrónica (semiconductores, circuitos integrados, transistores, etc.)

2) Aplicaciones

- *Proceso Epitaxial de Capas Atómicas (ALE)*

El crecimiento epitaxial de capas finas puede considerarse como un tipo especial de proceso CVD. Realmente es un proceso de depósito superficial que puede controlarse por el crecimiento epitaxial de las sucesivas capas con la obtención de estructuras moleculares dirigidas en la superficie del sustrato. De este modo se consiguen capas monoatómicas que van creciendo de forma controlada. Este control lo va originando el estado de saturación del precursor sobre la propia superficie, creándose un límite de concentración o saturación que permite formar la estructura en monocapa. Esto permite una continuidad entre el sustrato y el recubrimiento que se adapta a la superficie del mismo uniformemente¹⁴⁴. Este proceso puede llevarse a cabo tanto a presión atmosférica como en atmósferas inertes a vacío. Además permite el desarrollo de multicapas de estructura definida, con buen control de las interfases y posibilidad de desarrollar crecimientos cristalinos o amorfos¹⁴⁵.

- *CVD De Materiales Organometálicos (MOCVD)*

En esta variante de CVD se emplean precursores organometálicos, compuestos que poseen átomos metálicos unidos a radicales orgánicos. Los compuestos que poseen uno o más enlaces covalentes metal-carbono se denominan organometálicos. Los procesos CVD que emplean esta segunda modalidad de sustancias se denomina CVD metalorgánica (OMCVD). En ambos casos pueden desarrollarse depósitos de estos compuestos tanto en forma amorfa como epitaxial o cristalina y son numerosos los estudios e investigaciones que se llevan a cabo para desarrollar esta técnica¹⁴⁶.

- a) Características del proceso.

Los precursores organometálicos o metalorgánicos experimentan generalmente reacciones de descomposición o pirólisis. Además tienen temperaturas de descomposición o pirólisis inferiores que los haluros, hidruros o halohidruros por lo que hacen posible temperaturas de depósito más bajas que la CVD convencional que emplea haluros o hidruros.

Cuando la temperatura de trabajo es inferior a 500°C, la cinética del proceso es el factor limitante. Cuando las temperaturas que se emplean son intermedias, 500°C-750°C, es la velocidad de difusión la que controla el proceso. Cuando las temperaturas son ya elevadas, mayores de 800°C, el proceso es controlado por la reacción homogénea y se favorece la reacción parásita de depósito sobre las paredes del reactor¹⁴⁷. Tanto la CVD metalorgánica como la CVD organometálica tiende a desarrollar reacciones endotérmicas por lo que pueden emplearse reactores de pared fría para realizar el proceso. También pueden emplearse sistemas de presión atmosférica o sistemas de vacío.

b) Limitaciones.

La principal limitación del empleo de estas sustancias es su precio, además, no siempre están disponibles comercialmente los compuestos necesarios por lo que en ocasiones deben sintetizarse *in-situ* con lo que el proceso se encarece aún más. Debe considerarse también la elevada volatilidad que poseen por lo que es necesario un control de la presión de trabajo apropiada. Por último, las condiciones del proceso deben estudiarse minuciosamente debido a la alta reactividad que posee lo que lleva asociado un incremento de impurezas importante.

c) Aplicaciones.

Debido al elevado coste que supone el empleo de organometálicos o metalorgánicos las aplicaciones se restringen a industrias que realmente lo justifiquen (Crecimiento epitaxial en semiconductores, dieléctricos, superconductores o materiales ferroeléctricos¹⁴⁸).

1.3.10.4 Otras técnicas de activación.

1) CVD Asistida Por Aerosol (AACVD).

Esta es otra variante de CVD basada en el empleo de precursores en forma de aerosol. El aerosol puede generarse por atomización del precursor químico sobre gotas de gel submicrométrico finamente dividido. Este gel se distribuye a través un gas empleando generadores ultrasónicos o eléctricos. La generación del aerosol debe producirse justo en la zona de calentamiento donde el disolvente se evapora y deja libre los precursores para que realicen la reacción de CVD sobre el sustrato.

Las principales ventajas que presenta este método son:

- a) La generación del vapor precursor es más simple que en el caso de la CVD convencional que emplea burbujas de vapor, con lo que el coste disminuye.
- b) Se emplean precursores simples que permiten un control estequiométrico de los recubrimientos excelente.
- c) Es un proceso rápido que se realiza a temperaturas bajas, ya que las distancias de difusión entre reactantes e intermedios se minimizan.
- d) Bajo coste de operación al no emplear reactores de diseño sofisticado ni reactivos caros.

2) CVD Asistida Por Llama (FACVD)

Este proceso implica la combustión de un líquido o un gas precursor que origina la fase gaseosa responsable de la reacción CVD, de este modo, se conjuntan en el mismo sistema reacciones de vaporización, descomposición y combustión bajo el efecto de una llama. Además la propia llama produce un calentamiento del sustrato favoreciendo los fenómenos de difusión y movilidad superficial de los átomos adsorbidos en su superficie durante la formación de los recubrimientos. Precisamente esta característica hace que esta variedad de CVD permita realizar los procesos extremadamente rápidos al producirse la vaporización del precursor, la descomposición y reacción de depósito en tiempos muy cortos. El combustible que se emplea para generar la llama suele ser hidrógeno o algún compuesto hidrocarbonado, en este segundo caso frecuentemente se genera restos de hollín a diferencia del empleo de hidrógeno que tiene una combustión mucho más rápida sin generación de especies condensadas. La temperatura de la llama es siempre muy elevada (1727-2727° C) con lo que se originan reacciones homogéneas en fase gaseosa permitiendo incluso, la obtención de productos finales en forma de polvo, de hecho este proceso se emplea comercialmente para la obtención de diferentes

materiales en forma de partículas finamente divididas¹⁴⁹. Cuando lo que se quieren conseguir son recubrimientos en forma de películas debe reducirse la temperatura de la llama variando la relación de precursor en el combustible. Los principales parámetros del proceso que pueden influir en la estructura cristalina, morfología y tamaño de partícula son, la temperatura de la llama y su distribución, elección del precursor idóneo y el tiempo de exposición a la llama y la relación entre el precursor y el combustible. Además pueden añadirse aditivos que modifiquen el tamaño de partícula del polvo¹⁵⁰.

3) CVD Electroquímica (EVD).

El depósito electroquímico en fase de vapor es otra variante de la CVD en la que se consiguen depósitos de películas densas de iones o electroconductores, óxidos sobre electrodos porosos a elevadas temperaturas y bajas presiones. Inicialmente éste proceso fue desarrollado por Isenberg para la fabricación de componentes aislantes para evitar la fuga de óxidos y gases en circuitos electrolíticos¹⁵¹. El empleo de esta técnica permite el recubrimiento perfecto y homogéneo de materiales con elevada porosidad, circunstancia que otro proceso CVD más convencional no sería capaz de conseguir.

4) CVD Por Infiltración (CVI).

Esta variante es un proceso que se emplea para obtener las matrices de materiales compuestos reforzados con material cerámico. En este caso los gases reactantes difunden y se filtran a través de los poros y posteriormente se descomponen y reaccionan para formar el depósito sobre las fibras de refuerzo. El proceso ocurre a bajas temperaturas consiguiendo máxima difusión u compacidad de recubrimientos¹⁵². En el esquema de la figura 1.16 se recogen los diferentes tipos de CVD con sus aplicaciones.

1.3.11 Comparación de los diferentes tipos de CVD.

La técnica ideal de desarrollo de un recubrimiento de máxima calidad sería aquella que consiguiera el perfecto acoplamiento entre las corrientes de gases empleados, los datos termodinámicos, el conocimiento exacto de las especies existentes en el equilibrio y la cinética que determine en cada caso las condiciones de reacción y su velocidad.

Con la optimización de estas variables se conocería perfectamente el sistema de recubrimiento y su aplicabilidad. La utilización de información multidisciplinaria no

permite solo proporcionar una base científica y metódica que desarrollaría nuevos y/o mejores recubrimientos, sino que también permitiría una mayor eficacia en los procesos de elaboración. Aunque la falta de conocimiento completo del mecanismo en la mayoría de los casos, limita una información completa de la cuantificación del proceso, el desarrollo de nuevas configuraciones de recubrimientos podría incluir análisis termodinámicos básicos y modelos cinéticos que permitan conocer los comportamientos, y los regímenes del proceso, y establecer así las condiciones iniciales de la experimentación.

<p>Activación Térmica</p> <ul style="list-style-type: none"> • P. Atmosférica (APCVD) • Presión reducida (LPCVD) • Ultravacío (UHVCVD) <p>APLICACIONES</p> <ul style="list-style-type: none"> • Películas finas: <ul style="list-style-type: none"> - Semiconductores - Si epitaxial - Dieléctricos. • Películas gruesas: <ul style="list-style-type: none"> - Carburo cementado - Composites, - Aplicaciones biomédicas. • Recubrimientos difusión: <ul style="list-style-type: none"> - Aluminización, - Cerámicos, - Fibras ópticas. 	<p>Activación por Plasma</p> <ul style="list-style-type: none"> • Convencional (PECVD) • Microondas (MWCVD) • Remota (RPCVD) <p>APLICACIONES</p> <ul style="list-style-type: none"> • Diamante • Nitruros • Diamante tipo carbono
<p>Activación por fotones</p> <ul style="list-style-type: none"> • Foto CVD • Láser CVD <p>APLICACIONES</p> <ul style="list-style-type: none"> • Crecimiento epitaxial capas • Materiales organometálicos 	<p>Otras</p> <ul style="list-style-type: none"> • CVD Aerosol • CVD Llama • CVD Electroquímica • CVD Infiltración

Figura 1.16. - Diferentes tipos de CVD y sus aplicaciones.

Además, la perspicacia y la optimización de la experimentación hacen posible la formulación de modelos que mejoren los resultados. En muchos casos, el estudio ingenieril de la obtención de recubrimientos en serie mediante CVD podría no requerir análisis complementarios ni modelos físicos completos, pero el mero desacoplamiento y confección de uno o dos pasos químico/mecánicos serían suficientes para obtener los resultados deseados. La elección del proceso de CVD que debe aplicarse en cada caso está basada en la activación que se realiza sobre el precursor y la presión que debe aplicarse al sistema para la obtención del mejor resultado posible con el menor gasto. Por lo tanto debe considerarse prioritariamente la naturaleza del precursor para la determinación del proceso CVD aplicado. Además esta selección no debería afectar a la propia naturaleza y estructura del material base, debería obtener espesores adecuados para cada aplicación y ser capaz de generar recubrimientos de alta compacidad y uniformidad. En la tabla I.II se recogen los diferentes tipos de CVD indicándose las aplicaciones y ventajas más relevantes.

1.3.12 Comparación de la CVD con la PVD.

Existen diferentes métodos de realizar recubrimientos protectores que incluyen procesos de materiales semifundidos (*plasma spray, thermal spray o sol-gel*) que en general no generan capas de la misma calidad que los procesos en los que intervienen fases gaseosas. En el caso del *plasma spray* o el *thermal spray* tienden a producir poros y recubrimientos gruesos no homogéneos, lo que limita su aplicabilidad. Los métodos de sol-gel generan capas de fácil fractura y pequeño espesor. La vaporización es el camino más fácil para obtener recubrimientos de alta pureza y con buen control estequiométrico y atómico, muy necesario en las aplicaciones tecnológicas de precisión como la microelectrónica y optoelectrónica. Hay dos vías bien establecidas de generación de fases gaseosas: CVD (Depósito químico en fase vapor) y PVD (Depósito físico en fase vapor). Para el caso de la PVD existen limitaciones importantes:

- Dificultad de recubrimiento de la totalidad de las piezas cuando éstas poseen geometrías complejas.
- Dificultad para controlar la estequiometría del recubrimiento.
- Imposibilidad de generar determinados recubrimientos.
- Elevado coste al requerir sofisticados sistemas de vacío.

Tabla 1-II comparación de los diferentes tipos de CVD.

PROCESO CVD	CARACTERÍSTICAS ESPECIALES	VENTAJAS
CVD con activación térmica	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Presión atmosférica (Reacción heterogénea) ◆ Presión reducida (Reacción homogénea) ◆ Ultravacío (Crecimiento epitaxial) 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Bajas temperaturas de operación con buena velocidad de depósito. ◆ Equipos de bajo coste. ◆ Posibilidad de depositar gran variedad de capas. ◆ Recubrimientos de difusión.
CVD Asistida por plasma	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Empleo de un plasma ionizar y para disociar los gases que a la vez calientan el sustrato. ◆ Se requiere vacío y reactores más complejos para generar plasma 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Bajas temperaturas de operación con buena velocidad de depósito. ◆ Posibilidad de depositar gran variedad de capas.
CVD Asistida por fotones	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Empleo de luz para el calentamiento. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Bajas temperaturas de operación con buena velocidad de depósito. ◆ Posibilidad de localizar las zonas de depósito. ◆ Evitar películas dañadas debido a la baja energía de excitación empleada.
CVD Electroquímica	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Lleva asociado dos etapas en el proceso: <ul style="list-style-type: none"> • Oclusión de poros. • Crecimiento de capas protectoras de óxidos, donde el metal y el óxido originan los precursores. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Posibilidad de depositar capas iónicas o conductoras.
CVD Metalorgánica	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Empleo de precursores organometálicos. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Baja temperatura de depósito.
CVD Asistida por llama	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Empleo de una llama para el calentamiento. ◆ Posibilidad de obtención de óxidos a presión atmosférica. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Rápida evaporación del precursor con elevada velocidad de crecimiento de la capa. ◆ Control preciso del espesor de la capa con

		buena precisión estequiométrica en el crecimiento de multicapas.
CVD Asistida por aerosol	<ul style="list-style-type: none">◆ Empleo de presión atmosférica para el depósito de óxidos.◆ Generación del precursor en aerosol.	<ul style="list-style-type: none">◆ Rápida evaporación del precursor con elevada velocidad de crecimiento de la capa.◆ Control preciso del espesor de la capa.Bajo coste.
CVD por infiltración	<ul style="list-style-type: none">◆ Empleo de difusión e infiltración de gases reactantes.	<ul style="list-style-type: none">◆ Posibilidad de generación de cerámicos de elevada densidad.◆ Método comercial para fabricación materiales compuestos.

1.3.13 CVD en lecho fluidizado.

1.3.13.1 Lecho fluidizado.

Se conoce como lecho fluidizado aquel que emplea un fluido, generalmente un gas, que produce un movimiento a las partículas sólidas que contiene, con la suficiente velocidad como para provocar en éstas una suspensión que se mantiene mientras dure el flujo del gas¹⁵³. Esto confiere a las partículas del sólido un movimiento de trayectorias complejas, que en principio pueden compararse con las de un fluido. Cuando se produce la fluidización, el contacto entre las partículas es excelente por lo que la transferencia de masa está garantizada, tanto entre los sólidos como entre los sólidos y gases. Además se consigue una transferencia de energía muy buena. Estas dos circunstancias hacen que éste sea un método extraordinario para favorecer la reacción de CVD, donde tanto la transferencia de masa como la de energía son primordiales para el buen rendimiento del sistema. Todo esto permite reducir el tiempo y la temperatura en aplicación de recubrimientos, lo que significa una primera ventaja desde el punto de vista económico. Además trabaja a presión atmosférica, lo que permite ahorrar el costoso equipo de vacío, y así mismo, es posible recubrir piezas de formas muy variadas.

El recubrimiento se realiza mediante la generación de precursores en fase vapor, que reaccionan para formar la especie que constituirá el recubrimiento. Una vez depositado el recubrimiento adecuado, la pieza en cuestión, presentará una mayor resistencia al desgaste y/o a la corrosión, lo que presenta en todos los casos un producto acabado con mayor valor añadido. Además, mediante el uso del lecho fluidizado, se pueden realizar recubrimientos de materiales muy diversos tanto metálicos como cerámicos^{154,155}. Un aspecto importante en el diseño del reactor donde se va a realizar el depósito, es el estudio fluido-dinámico y las condiciones de fluidización que deben considerarse convenientemente para conseguir resultados satisfactorios. Tiene que evitarse la posibilidad de formación de aglomerados en el seno del lecho, para ello es necesario considerar el tamaño de partícula empleada, las superficies que intervienen, el grado de humedad, las reacciones que se producen y su carácter exotérmico o endotérmico¹⁵⁶. Incluso en determinados trabajos se indica la posibilidad de comunicar cierta energía mecánica de vibración al sistema para favorecer la fluidización¹⁵⁷. Una de las maneras de realizar un sistema fluidizado consiste en disponer de un cilindro vertical dotado en su parte inferior de un disco con perforaciones sobre el que se coloca una cierta cantidad de un sólido en forma de polvo (lecho). A continuación, por la parte inferior del cilindro se hace pasar una corriente de fluido (líquido, vapor o gas). Si la velocidad del fluido es muy pequeña, éste penetra por los espacios intergranulares experimentando la pérdida de carga correspondiente, que es función de la permeabilidad del lecho, de la rugosidad de las partículas y de la densidad, viscosidad y velocidad del fluido. Al aumentar la velocidad de paso del fluido, llega un momento en que la acción dinámica de éste permite una reordenación de las partículas, que se orientarán de manera que oponga la menor resistencia al paso del fluido a través del lecho. A mayores velocidades, se llega a una situación en que las partículas dejan de estar en contacto, se individualizan y aparecen como flotando en la corriente de fluido, experimentando, si se eleva algo más la velocidad del fluido, un movimiento desordenado con un considerable aumento de volumen respecto al inicial que da lugar al aspecto de un líquido en ebullición. Las partículas se mueven en el lecho tumultuosamente, aunque siguiendo trayectorias de “recirculación”. Si se aumentase más la velocidad del medio fluidizador, se elevaría el estado de agitación de la capa fluidizada y, al sobrepasar la velocidad límite de sedimentación, el sólido sería arrastrado con el fluido. En este caso se habría alcanzado el transporte neumático (o hidráulico) de materias.

Tabla 1.III Diferencias entre CVD y PVD.

<i>CVD</i>	<i>PVD</i>
<ul style="list-style-type: none">• Sofisticado reactor y/o sistema de vacío.• Proceso simple cuando no requiere vacío.• Gran variedad de técnicas en función del aporte energético al sistema.• Proceso no direccional:<ul style="list-style-type: none">- Recubrimiento de piezas de geometría compleja.- Depósitos de muy buena conformación.• Empleo de precursores volátiles y tóxicos.<ul style="list-style-type: none">- En función de la técnica elegida puede disminuirse la volatilidad y toxicidad.• Precursores de muy diferente naturaleza que permite incluso recubrimientos no estequiométricos.• Empleo de temperaturas elevadas o bajas en función de la técnica de excitación empleada.• Bajo coste.	<ul style="list-style-type: none">• Sofisticado reactor y sistema de vacío.• Al requerir siempre alto vacío es un proceso complejo.• Técnicas de aplicación limitadas.• Proceso direccional:<ul style="list-style-type: none">- Recubrimiento de piezas de geometría compleja no posible.- Depósitos de mala conformación.• Empleo de temperaturas moderadas.• Elevado coste

Tras esta breve descripción sobre la fluidización de partículas sólidas, es fácil comprender que las propiedades más destacables son por lo tanto:

- 1) El área interfásica de contacto del sistema se eleva considerablemente en la fluidización;
- 2) El lecho fluidizado supone un pequeño espesor de la capa de tránsito (aquella que rodea o envuelve al sólido en condiciones laminares);
- 3) La elevada turbulencia conlleva que la temperatura del lecho y la concentración (es decir, la composición) sean muy uniformes.

Por lo tanto, el empleo industrial de los lechos fluidizados se ha convertido en habitual desde sus primeros usos en la década de los años 20. Además, su empleo puede extenderse a la industria química en procesos tales como: secado y enfriamiento de polvos de polímeros, polimerizaciones catalíticas, calcinación de productos inorgánicos como alúmina, sílice, etc, un amplio rango de reacciones gas/sólido y recubrimientos mediante CVD. Asimismo, las ventajas del modo de contacto entre sólidos y gases a elevada temperatura comienzan a aceptarse en otras industrias que no sean las de procesado, por lo que la acción “líquida” del lecho permite que se lleven a cabo operaciones industriales sin el empleo de los baños de sales tóxicas o disolventes peligrosos¹⁵⁸.

Después de analizar lo anteriormente expuesto se comprende la posibilidad de emplear este tipo de técnica para la realización de recubrimientos protectores. Además al realizarse el proceso CVD a temperaturas bajas permite la realización de recubrimientos sobre materiales que no puedan tratarse a elevadas temperaturas, como es el caso de los aceros inoxidable, y más concretamente el acero inoxidable AISI 304. El empleo de otras técnicas de CVD implicaría el uso de temperaturas muy superiores a las que el lecho fluidizado emplea.

1.3.13.2 Recubrimientos por CVD-FBR.

Los procesos de CVD-FBR se desarrollaron a comienzos de los años 60 con el fin de recubrir las partículas de combustible nuclear que se emplean en los reactores refrigerados de gas a elevada temperatura. Los recubrimientos de carbón pirolítico y de SiC depositados sobre estas partículas actúan como un contenedor primario de los productos de la fisión nuclear generados durante la irradiación, demostrándose que eran

excepcionalmente eficientes, por lo que el empleo de este proceso se comenzó a desarrollar en distintos tipos de recubrimiento¹⁵⁹. Sin embargo, se ha encontrado que es difícil sintetizar polvos de materiales compuestos de uniformidad elevada mediante el empleo de la CVD-FBR convencional, por lo que se ha optado por el empleo de la CVD en lechos fluidizados de tipo flotante, es decir, aquellos en los que la CVD se lleva a cabo a partir de una fase pobre en reactivo en lugar de una fase rica en reactivo¹⁶⁰. Otra de las variantes más actuales de los lechos fluidizados convencionales para recubrir partículas es el empleo de reactores de lecho fluidizado con chorro de plasma (*plasma jet fluidized bed reactors*) en los que hay un generador de plasma de corriente continua¹⁶¹. Sin embargo, el gran futuro de esta técnica consiste en emplear reactores de lecho fluidizado convencionales o con la aplicación de un agitador, de coste económico reducido²⁰². En el caso concreto de los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR, numerosos autores¹⁶² han destacado además el mejor control medioambiental de este tipo procesos frente al empleo por ejemplo, de baños de cromado por el elevado contenido en sales crómicas de éstos¹⁶³. Además el empleo de lechos fluidizados para conseguir recubrimientos y/o tratamientos de piezas metálicas ofrece además una reducción del consumo energético, que en algunos casos alcanza hasta el 50% del gasto energético respecto a los equipos convencionales¹⁶⁴. No obstante, no todo son aspectos ventajosos cuando se emplea esta técnica puesto que por ejemplo, el diseño de una geometría apropiada del reactor con el fin de asegurar el movimiento uniforme de los sólidos y el lograr que haya un contacto eficiente gas-sólido es uno de los aspectos más complejos de esta técnica¹⁶⁵. Además, se ha de diseñar la placa distribuidora del gas de forma adecuada para evitar que se obstruya con sólidos depositados y hay que tener en cuenta la posible erosión de los aglomerados por los movimientos relativos frecuentes que tienen lugar durante la turbulencia del lecho¹⁶⁶.

Otro de los aspectos importantes a tener en cuenta es que el gas de fluidización que escapa por la parte superior del reactor puede arrastrar partículas sólidas y se ha demostrado que según el gas viaja hacia arriba, el flujo de las partículas sólidas disminuye hasta cierta distancia de la superficie del lecho, denominada la altura de terminación de transporte (*transport disengagement height, THD*). Por lo tanto, las columnas industriales se han de diseñar de forma que la salida de los gases quede por encima de esta TDH. Las regulaciones medioambientales así como los costos del proceso exigen en este aspecto que los sólidos que posiblemente hubieran podido

escapar se recuperen. Esta práctica se lleva a cabo habitualmente mediante el empleo de ciclones en la industria¹⁶⁷.

1.3.13.3 Aplicaciones.

- *Recubrimientos de óxidos.*

Pueden realizarse recubrimientos de óxidos de muy diferentes características y con una gran variedad de compuestos activadores según las características finales de la capa protectora¹⁶⁸.

- *Encapsulación de partículas abrasivas.*

Recientemente se han desarrollado técnicas para obtener recubrimientos duros sobre partículas, consiguiendo una capacidad abrasiva importante unida a un buen rendimiento¹⁶⁹.

- *Recubrimientos de materiales cerámicos.*

Se han realizado recubrimientos de boruros o carburos metálicos sobre diferentes materiales con muy buenos resultados de adherencia y calidad, empleando reactivos halogenados como activadores de la reacción de CVD¹⁷⁰.

- *Recubrimientos de elementos metálicos.*

La aplicación de recubrimientos metálicos es una de las más extendidas aplicaciones de la CVD-FBR, pudiéndose conseguir recubrimientos de muy variados metales (Al, Cr, Si, Ti, etc)¹⁶⁵.

- *Pulvimetalurgia*

La versatilidad de esta técnica de CVD-FBR se extiende al campo de la pulvimetalurgia para nitrurar polvos de acero inoxidable de tipo AISI 316L a temperaturas entre 550-750° C empleando mezclas gaseosas NH_3/H_2 ¹⁷¹, los cuales se sinterizan posteriormente para formar piezas de dureza elevada.

1.3.13.4 CVD-FBR frente a CVD convencional.

Cuando se emplea una técnica convencional de CVD implica el empleo de temperaturas elevadas no aptas para determinados materiales metálicos. A lo largo del proceso CVD

convencional se produce un empobrecimiento parcial de los reactivos que puede originar heterogeneidades en la composición y espesor del recubrimiento y, en algunos casos, la dificultad para mantener el substrato a una temperatura uniforme. Por el contrario, el lecho fluidizado actúa de manera general, como fuente prácticamente inagotable de reactivos y al mismo tiempo como sumidero de los productos gaseosos. Además, dado que el lecho está en contacto íntimo con la pieza a tratar (prácticamente no existe capa límite), la velocidad de transferencia de energía y de transferencia de masa desde la fase gas en el lecho a la superficie del substrato son muy rápidas. Por lo tanto, la velocidad de depósito no está limitada por la difusión en estado gaseoso, tal y como en la CVD convencional⁶⁶. El depósito se puede dirigir además mediante la diferencia de actividades entre el lecho y la superficie, donde el elemento depositado puede formar una solución sólida o un compuesto, o ambos. También puede dirigirse mediante un gradiente de temperatura, por ejemplo cuando se calienta el substrato directamente¹⁷².

De todo esto se deduce las ventajas que tienen el uso del lecho fluidizado para la realización de recubrimientos, tanto por la versatilidad de los mismos como por la variedad de substratos que pueden emplearse. Además la incorporación en el lecho de diferentes tipos de polvos precursores puede permitir el depósito conjunto de varias especies en un mismo proceso. Por lo tanto parece ser que se abre un futuro muy prometedor en el campo de la Ingeniería de Superficies en este nuevo milenio mediante la aplicación de esta técnica de CVD-FBR, que constituye una de las partes fundamentales de esta Memoria, y cuya descripción se realizará con mayor detalle en la parte experimental.

1. 4 Recubrimientos avanzados

Los materiales cerámicos son excelentes candidatos para realizar recubrimientos protectores de elementos metálicos, gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, ópticas, eléctricas, refractariedad y gran resistencia a los agentes corrosivos. Estos materiales cerámicos están compuestos por óxidos fundamentalmente, tales como la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3), entre otros. Ambos óxidos presentan independientemente un comportamiento bueno frente a la corrosión a elevada temperatura. Así la sílice presenta gran estabilidad térmica pero sin embargo posee problemas de adhesión al substrato, no pudiéndose aplicar recubrimientos de elevado

espesor. Se ha comprobado la elevada tendencia que tienen estos recubrimientos a desprenderse cuando operan por encima de los 200°C. Incluso este fenómeno se acentúa cuando aparecen ciclos térmicos. La alúmina por su parte presenta mejor comportamiento que la sílice y proporciona una elevada protección a los elementos metálicos que operan a temperaturas elevadas no existiendo en este caso problemas de falta de adherencia con el sustrato.

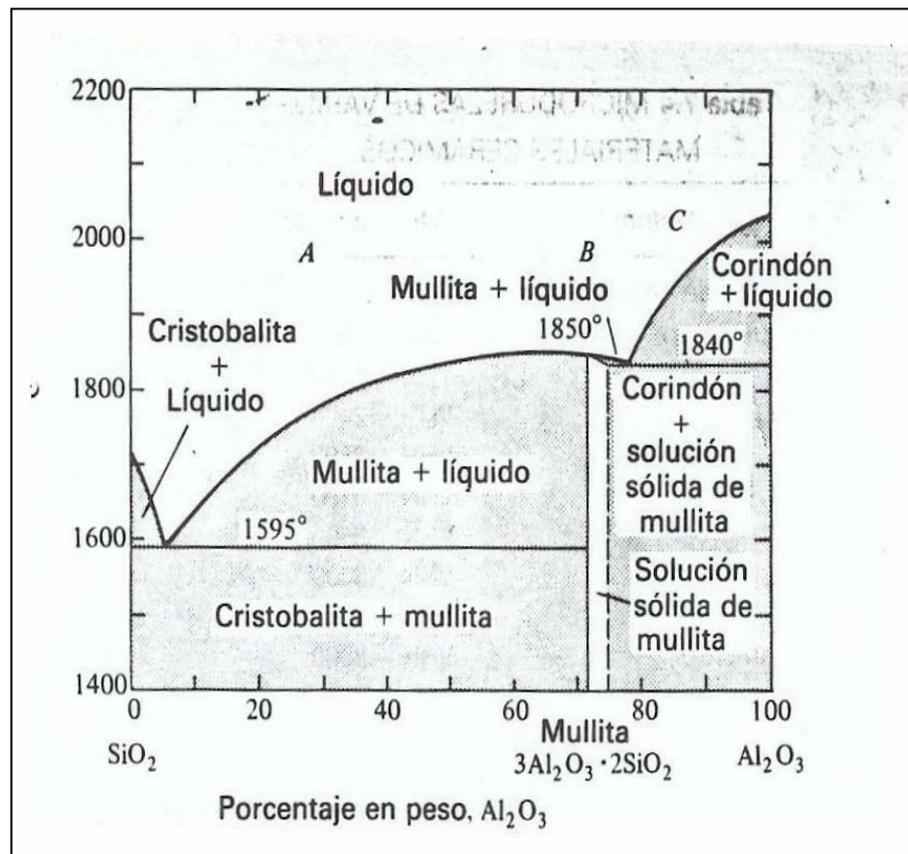


Figura 1.17. - Diagrama de fases la mullita¹⁷³.

La mullita es un material cerámico compuesto por un porcentaje variable (57-74%) de sílice y alúmina como muestra el diagrama de fases de la figura 1.17. Cuando se calienta arcilla refractaria se libera agua y tienen lugar cambios complejos, de tal modo que por encima de 1595°C están presentes el mineral de mullita y un líquido. Ello limita el empleo de refractarios sílice-alúmina con menos del 72% de Al₂O₃ a temperaturas por debajo de 1550°C. Sin embargo por encima del 72% de Al₂O₃ se obtiene mullita¹⁷³.

Este compuesto se conoce desde hace muchos años, ya que es componente básico de un gran número de materiales cerámicos tradicionales. Sin embargo, la atención de la comunidad científica a la mullita como material estructural no surgió hasta la publicación de resultados sobre el comportamiento en fluencia de materiales de mullita por Lessing y col.¹⁷⁴ y Dokko y col.¹⁷⁵. Los primeros autores encontraron velocidades de deformación en compresión, para un material policristalino de mullita $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, inferiores a las correspondientes a un material de alúmina con tamaño de grano similar ensayado bajo las mismas condiciones. Los segundos, analizaron el comportamiento en fluencia en compresión de un monocristal de mullita $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ y no encontraron signos de deformación plástica. Desde entonces, se ha dedicado un gran esfuerzo al desarrollo de materiales densos de mullita para aplicaciones estructurales, fundamentalmente a la síntesis de polvos de alta pureza y la optimización del procesamiento para la mejora de las propiedades mecánicas¹⁷⁶.

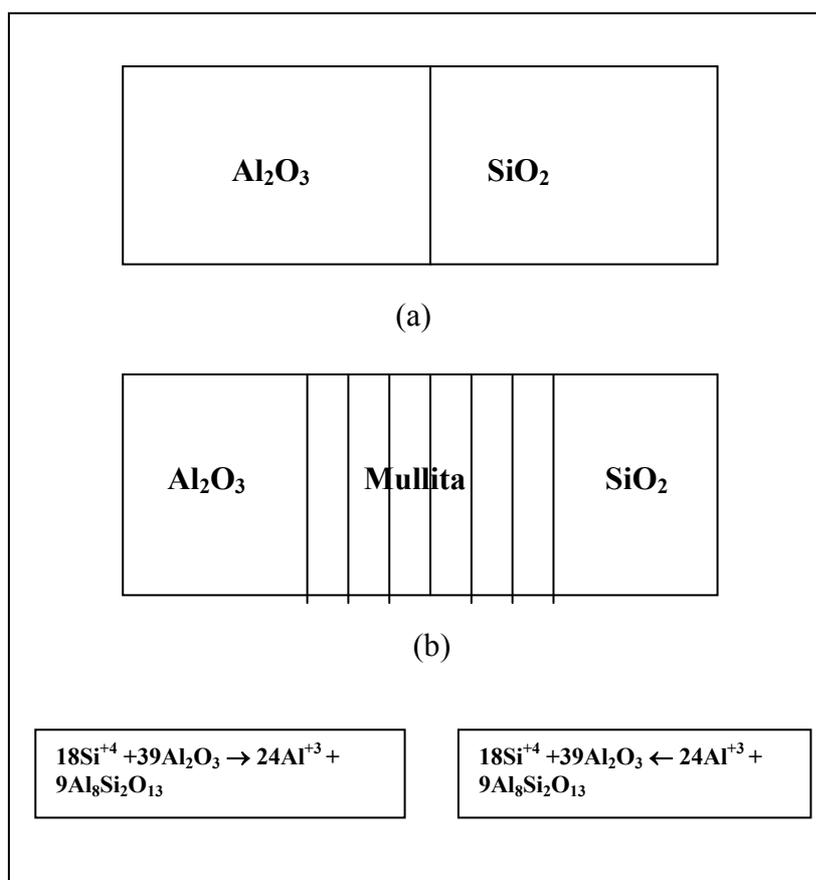
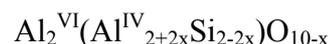


Figura 1.18. - Representación esquemática de la interdifusión de elementos en la formación de la mullita.

La industria actual requiere materiales que sean capaces de resistir los efectos de la corrosión a elevada temperatura. La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es un material cerámico con un excelente comportamiento a elevada temperatura, buena resistencia mecánica y estabilidad química¹⁷⁷. Por ello permite su empleo de este material para aplicaciones industriales que operan a altas temperaturas, tales como álabes de turbina, pistones, intercambiadores de calor, etc¹⁷⁸.

La mullita es una solución sólida de alúmina y sílice^{179, 180}. La composición química de la mullita obedece según la fórmula a un porcentaje de 60% moles de alúmina. Aunque actualmente puede considerarse la mullita como una solución sólida con una composición en el equilibrio de 60-63 % de moles de alúmina en torno a 1600°C, puede tener carácter no estequiométrico según se producen cambios en la concentración de vacantes de oxígeno¹⁸¹. Se ha comprobado que la solubilidad de ambos óxidos entre sí depende fundamentalmente el método de síntesis empleado¹⁸².

Además se producen fenómenos de interdifusión que influyen de manera decisiva en las características de este cerámico¹⁸³. Este efecto puede observarse en la figura 1.18. Por todo ello la mullita es un excelente candidato para recubrir materiales metálicos que operan a elevada temperatura, pues comportan a éstos gran estabilidad superficial, mecánica y carácter anticorrosivo. Un de los problemas más importantes es, sobre todo, la necesidad de conseguir perfecta adherencia entre recubrimiento y sustrato. La estructura de la mullita es similar a la que presenta la sillimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), diferenciándose en la mayor cantidad en alúmina que posee en sustitución de la sílice, de tal modo que se produce una sustitución de iones Si^{+4} por iones Al^{+3} en posiciones tetraédricas originando vacantes de oxígeno. Puede expresarse la estructura de la siguiente manera:



Donde x indica la cantidad de oxígeno perdido y VI y IV el grado de coordinación. La mullita estequiométrica es ortorrómbica y se ajusta a un grado intermedio entre la sillimanita ($x=0$) y la alúmina ($x=1$)¹⁸¹. Esto lleva asociado una disminución de energía libre del sistema y provoca una fase con una estabilidad química importante con un

punto de fusión elevado¹⁸⁴. No obstante se ha observado que la solubilidad varía en función del método de síntesis¹⁸⁵.

Han sido muchas las técnicas empleadas para sintetizar capas de mullita protectora, siendo la CVD una de las técnicas más extendida^{197, 202, 186}. En todas ellas se han empleado diferentes precursores de la reacción en estado gaseoso y se han investigado las condiciones idóneas de realización de depósito. Para ello es imprescindible el estudio termodinámico previo que permita la predicción de las especies de reacción. En la mayoría se emplean especies halogenadas que permiten la formación de los precursores de la reacción de CVD. Además los análisis termodinámicos indican que la formación de la sílice precede a la formación de la alúmina debido a su diferencia de energías libres de Gibbs. Por otro lado la composición de los recubrimientos así obtenidos varía a lo largo del mismo, presentando una composición gradual, en función de las condiciones de operación. Además la obtención de una mullita cristalina y perfectamente estequiométrica requiere condiciones de experimentación muy concretas, sobre todo lo que se refiere a condiciones de temperatura, pues esta debe ser lo suficientemente elevada como para hacer que se produzca la diferente evolución de las diferentes estequiometrías (sillimanita, andalusita, mullita, etc). En cualquier caso la formación de una capa homogénea requiere el depósito de alúmina y sílice mezclado a nivel molecular y siempre seguido del tratamiento térmico correspondiente¹⁷⁶. Mediante la CVD se pueden conseguir recubrimientos de mullita con características físico-químicas adecuadas de protección. En todo sistema CVD debe realizarse a priori el estudio termodinámico de generación de precursores y viabilidad de reacción de depósito¹⁸⁷.

Cuando se realiza un recubrimiento para la obtención de mullita se obtiene una capa que presenta un perfil gradual. Este recubrimiento presenta una capa cristalina de granos columnares y una capa no cristalina con un mayor contenido en alúmina¹⁹³.

La mullita puede emplearse en estructuras que operan a elevada temperatura hasta un rango de temperaturas que no superen los 1500°C sin que se produzcan daños irreversibles en sus características¹⁸⁸. Recientemente el empleo de este cerámico se ha extendido a filtros en instalaciones donde se generan sales fundidas, y gases calientes como sensores de gas, soportes catalíticos¹⁸⁹, intercambiadores de iones, etc. Por encima

de esta temperatura se puede producir una rotura catastrófica de los recubrimientos en función de los ambientes de trabajo y las tensiones que soporte el material.

Cuando el contenido en alúmina de la mullita es mayor disminuye la tendencia a la fractura catastrófica. Además pequeños grados de humedad reducen también este riesgo. Es importante el grado de cristalinidad que presente la mullita en el recubrimiento, pues éste asegura la resistencia frente a la corrosión. Este hecho está directamente relacionado con el mecanismo de crecimiento de la capa. La termofluencia que presentan los recubrimientos de mullita cuando opera a elevada temperatura y sufren esfuerzos de compresión o tracción depende de la intensidad de éstos esfuerzos. Cuando la tensión es baja la deformación ocurre a través de los límites de grano mediante un mecanismo difusional. Cuando la tensión se hace mayor la deformación sufre un aumento por aceleración del mecanismo. El rango de temperatura de utilización de la mullita como protector a elevada temperatura puede incluirse hasta 1400°C sin que se produzcan roturas catastróficas. Por otro lado las condiciones de operación del material pueden variar el comportamiento de la capa protectora de mullita, así en medios de elevada humedad aumenta la posibilidad de aparición de grietas en el recubrimiento y su avance hasta la fractura total de la capa¹⁹⁰.

2 OBJETIVOS DE LA MEMORIA

Las aleaciones férreas, especialmente los aceros al carbono y de baja aleación, así como los inoxidable son los materiales que más se emplean en calderas industriales y plantas petroquímicas gracias a sus buenas relaciones entre costes y propiedades en servicio aceptables. En concreto, los aceros inoxidable se emplean a temperaturas más elevadas, a las de los aceros al carbono y/o de baja aleación.

En general, las aleaciones comerciales basan su protección a la oxidación y/o corrosión a elevada temperatura, en la formación de las capas de óxidos protectoras como Cr_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 , por lo que se debe buscar el enriquecimiento en uno de estos metales en la superficie del acero inoxidable objeto de ensayo. Si además se quiere conseguir un buen comportamiento mecánico de estos materiales puede conjuntarse en un mismo material ambas características. Este es el caso de la mullita que posee excelentes propiedades tanto de resistencia a la corrosión como de resistencia mecánica.

El acero inoxidable austenítico AISI 304 empleado en este estudio basa su protección frente a la oxidación a elevada temperatura, en la nucleación y crecimiento de capas de Cr_2O_3 . Si no se exigen requerimientos mecánicos elevados, este acero puede llegar a trabajar a temperaturas relativamente elevadas siempre y cuando se mantenga su estabilidad superficial. Con el fin de mejorar la estabilidad superficial de esta aleación y, por tanto, su resistencia a la degradación por el medio ambiente mientras que se mantienen las propiedades mecánicas y de fabricación, este material se podría modificar superficialmente mediante alguna de las diversas técnicas que se han presentado de forma general en la parte introductoria de esta Memoria.

Así, el objetivo principal de este estudio ha sido el lograr recubrimientos de difusión de aluminio/silicio sobre el acero inoxidable austenítico AISI 304 mediante la técnica de CVD-FBR. De esta forma, se pretende modificar superficialmente el acero AISI 304 con Al y el Si para la obtención de un sistema de multicapa que permita: a) por un lado conseguir un recubrimiento Al/Si sobre el acero austenítico para aumentar su grado de resistencia a la oxidación; b) Analizar la posibilidad de formación de mullita por oxidación posterior de esas capas de CVD, fortaleciendo así las propiedades resistentes

tanto a la acción mecánica como a la oxidación a temperaturas del orden de 950° C y superiores.

Dentro de las posibilidades que ofrece la Ingeniería de Superficies para depositar Al y Si sobre la superficie de los materiales, se ha escogido para desarrollar en esta Memoria de Tesis Doctoral, el depósito químico en fase vapor en reactores de lecho fluidizado (CVD-FBR), por las ventajas que presenta de cara a su posible desarrollo industrial, y la novedad que representa su estudio y aplicación al caso de los aceros inoxidable con la incorporación de elementos que puedan mejorar su comportamiento frente a la oxidación a elevada temperatura, sin modificar microestructuralmente el material base de partida.

Esta novedad está fundamentada en la aplicación de recubrimientos a temperaturas bajas, que evitan el cambio microestructural del substrato como ocurre con otras técnicas convencionales de aplicación de capas protectoras, como es el caso de la “pack cementation”.

Por lo tanto se pueden resumir los objetivos en los siguientes puntos:

- Puesta en marcha y optimización del sistema CVD-FBR. Fluidización del lecho para diferentes mezclas polvos metálicos.
- Obtención de un recubrimiento protector base silicio mediante CVD-FBR.
- Obtención de un sistema de multicapa Al/Si mediante técnicas de CVD-FBR.
- Optimización de las condiciones de depósito para favorecer el rendimiento del proceso.
- Caracterización de las capas obtenidas para las diferentes condiciones de CVD-FBR.
- Estudio previo de las condiciones de oxidación de las capas obtenidas para conseguir el sistema de protección: Al/Si/mullita.
- Oxidación en diferentes condiciones experimentales para analizar óxidos protectores formados.

El planteamiento experimental ha contemplado las siguientes etapas:

1. Estudios termodinámicos del proceso de CVD.
2. Estudio del material constitutivo del lecho. Generación de precursores.
3. Variables del depósito.
4. Caracterización de recubrimientos obtenidos.
5. Propiedades de adhesión de los recubrimientos al sustrato.
6. Determinación de las condiciones óptimas de depósito.
7. Estudios previos de oxidación de las capas obtenidas.

Como parte final de estos objetivos, se expondrán las propuestas de trabajo futuro como vías de desarrollo tanto a escala de laboratorio como a nivel de posible aplicación industrial.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente trabajo recoge los resultados experimentales de los ensayos que se han realizado para la modificación superficial del acero inoxidable AISI 304. Todos estos ensayos están enfocados hacia la mejora de la resistencia a la corrosión a elevada temperatura de este material. Para ello se ha empleado la técnica de depósito químico en fase de vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR). Los recubrimientos que se realizaron sobre el substrato fueron de Si y de Si/Al. Para realizar el análisis de los resultados se utilizaron técnicas analíticas complementarias que han permitido el estudio tanto de la composición, estructura y adherencia de los recubrimientos obtenidos.

3.1 Cálculos termodinámicos.

3.1.1 HSC Chemistry y Thermo-Calc.

Antes de realizar los experimentos de fluidización y posterior recubrimiento, se tuvieron en cuenta las posibles reacciones que pudieran tener lugar en el equilibrio, es decir, el análisis de la termodinámica del proceso. Por su importancia en la predicción de resultados y en el diseño de las condiciones de reacción, existen varios programas de cálculo tales como SOLGASMIX, o STANJAN¹⁹¹. Sin embargo, se han empleado en este caso dos versiones actualizadas de este tipo de *softwares*:

[1] *HSC Chemistry* (Entalpía, Entropía y Calor), desarrollado en *Outokompu Research* (Finlandia)¹⁹², software que permite el cálculo de las variables termodinámicas de equilibrio mediante el método de minimización de energías libres de Gibbs tomada como la suma ponderada de los potenciales químicos μ_i de las diferentes especies i :

$$G = \sum n_i \mu_i = \sum n_i (\mu_i^0 + RT \ln a_i) \quad (3.1)$$

Donde n es el número de moles y a es la actividad de la especie química i y el superíndice 0 denota las condiciones iniciales¹⁹³.

El programa calcula valores de n_i (número de moles) que representen un mínimo de energía. Como datos de entrada (*input*), se introducen:

- Las diferentes especies que puedan estar presentes incluyendo reactivos, productos, intermedios de reacción y substrato si se piensa que

puede intervenir en las reacciones, así como los estados físicos de los mismos.

- Los datos termoquímicos de estas especies (obtenidos mediante las tablas JANAF y equivalentes de la base de datos actualizada de este programa).
- Las cantidades iniciales de los reactivos (en moles).
- La presión total (1 atm.).
- La temperatura.

Los datos de salida (*output*) permiten obtener la siguiente información:

- La composición y cantidad de especies que se pueden obtener para la serie de condiciones de depósito dadas (T, P y concentración inicial de reactivos).
- La probabilidad de reacción entre el sustrato y las especies sólidas o gaseosas.
- La posibilidad de que ocurran otras reacciones y el número y composición de otras posibles fases sólidas incluyendo el sustrato como posible reactivo.

Una vez obtenidas las reacciones químicas que tienen lugar en el proceso se procedió al estudio de las diferentes especies reactivas (gases activadores y precursores) y el efecto que la variación volumétrica que éstos tenían en el sistema. El funcionamiento del programa informático se basa en la consecución de una serie de parámetros que se van fijando paulatinamente:

- Elección de elementos químicos deseados.
- Elección de especies que se forman de acuerdo con su estabilidad.
- Fijar la cantidad presente de cada especie en kmoles.
- Establecer el rango de temperatura.
- Estudio de la curva deseada (kmoles/T^a).

[2] *Thermo-Calc*¹⁹⁴. Programa informático basado también en la minimización de energía libre. Emplea para la realización de los cálculos termodinámicos diferentes bases de datos termodinámicos de compuestos químicos que permite la elaboración de diagramas de estabilidad de especies (SGTE, CAMPADA, MIT, UES Software, etc).

Además permite realizar cálculos sobre fenómenos de difusión que tienen lugar en las interfases generadas en los procesos CVD, mediante el programa complementario DICTRA. El programa ha sido desarrollado para sistemas complejos en el campo de la química, metalurgia, ciencia de los materiales, desarrollo de aleaciones, semiconductores, etc. Este software está basado en el trabajo desarrollado por Mats Hillert¹⁹⁵ que hace uso de gran cantidad de algoritmos para encontrar el estado de equilibrio de los sistemas. Thermo-Calc está distribuido en diferentes módulos correspondientes a cada una de las especificaciones requeridas:

- 1.- Módulo TBC. Constituido por las diferentes bases de datos
- 2.- Módulo GES. Permite realizar cálculos termodinámicos y cinéticos.
- 3.-Módulo POLY. Permite realizar cálculos complejos de equilibrios heterogéneos.
- 4.- Módulo POST. Permite la realización de diagramas de fase
- 5.- Módulo PARROT. Permite el análisis de datos experimentales.
- 6.- Módulo TAB. Aplicable tanto a sustancias químicas puras como a mezclas o reacciones químicas.
- 7.- Módulos BIN y TERN. Realizan diagramas de fase binarios y ternarios.
- 8.- Módulo POURBAUX. Permite la realización de diagramas pH-Eh.

El programa de simulación termodinámica Thermo-Calc emplea numerosos modelos termodinámicos que son aplicables a numerosos sistemas reales, utilizando diferentes bases de datos. La introducción de diferentes variables en el programa como temperatura, presión, actividad, potencial químico, composición, etc, permite la obtención de información importante acerca del sistema estudiado:

- Diagramas de fases.
- Propiedades termodinámicas de sustancias.
- Propiedades termodinámicas de reacciones químicas.
- Diagramas de Pourbaix.
- Formación de capas protectoras de óxidos sobre superficies de aceros o aleaciones.
- Estimación de productos de corrosión.

- Diagramas CVD para la generación de películas delgadas.

Paralelamente el programa de simulación puede desarrollar cálculos importantes de fenómenos de difusión: DICTRA. Este programa calcula coeficientes de difusión a partir de las movilidades de elementos químicos obtenidas por cálculos termodinámicos. Para la realización de los cálculos termodinámicos, igual que en el caso del HSC se introducen en el programa informático los datos deseados para la realización de los cálculos (bien en forma de moles, bien en forma de presiones parciales de elementos químicos).

Una vez establecido el sistema de estudio se elige la base de datos más adecuada para cada caso. El programa permite realizar los cálculos termodinámicos que son necesarios para la obtención del diagrama de estabilidad de cada fase bien en función de la temperatura, bien en función de la presión parcial de alguna de las fases que intervienen en el proceso. Además pueden seleccionarse tablas y listados de propiedades termodinámicas.

3.1.2 Recubrimientos de Si.

El estudio del comportamiento termoquímico del sistema Fe-Si-H-Cl se llevó a cabo mediante el empleo del software “*HSC Chemistry for windows*”, versión 3.02 de análisis termodinámicos y Thermo-Calc. Por medio de estos programas, se realizaron los diagramas correspondientes de estabilidad termoquímica de los compuestos formados. Para el cálculo de los diagramas se tuvieron en cuenta tanto los elementos constituyentes del material base así, como los gases reactivos (H_2 y HCl) y el polvo de interacción (Si). El estudio se realizó observando cual era la variación de compuestos predominantes según la variación de la temperatura y según la variación de las condiciones químicas en cada caso. Por otro lado se calcularon los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía, constantes de equilibrio) de las reacciones químicas para la obtención de los compuestos precursores ($SiHCl_3(g)$ y $SiCl_4(g)$). Por lo tanto, a través de estos gráficos y datos termodinámicos se determinaron las condiciones teóricas para la realización de los ensayos tales como la temperatura y los flujos de los gases argón (Ar), hidrógeno (H_2) y cloruro de hidrógeno (HCl).

De esta manera, se diseñaron los diferentes ensayos de CVD-FBR para el estudio del proceso de depósito químico en fase vapor de silicio sobre el acero inoxidable AISI 304

y se establecieron los posibles compuestos que podrían formarse bajo las condiciones de operación.

3.1.3 Recubrimientos de co-deposición Al/Si.

Los cálculos termodinámicos previos llevados a cabo para el estudio del sistema Fe-Al-Si-H-Cl se realizó igual que para el anterior sistema mediante el empleo del programa informático de simulación química HSC y Thermo-Calc. Mediante este estudio se analizaron las posibles reacciones que tienen lugar en el sistema así como su viabilidad. Además pudo determinarse de forma teórica cuales eran las fases que termodinámicamente estaban más favorecidas para su formación. Pudiéndose establecer las condiciones experimentales de partida en este caso.

3.2 Material empleado

3.2.1 Substrato: Acero inoxidable AISI 304.

El acero inoxidable AISI 304 (S30400) forma parte de un grupo de aceros austeníticos que contiene un 18% de Cr y un 8% de Ni tales como el 302 (S30200), 304L (S30503) y 305 (S30500). Esta es la familia de aceros de uso más extendido en todos los ámbitos. Estas aleaciones pueden considerarse como las más ampliamente empleadas gracias a sus propiedades:

- Resistencia a la corrosión.
- Prevención de productos contaminantes.
- Resistencia a la oxidación.
- Fácil fabricación.
- Apariencia.
- Fácil limpieza.
- Elevada resistencia y bajo peso.
- Buena resistencia y comportamiento a bajas temperaturas.
- Posibilidad de conformar fácilmente y adaptarse a todo tipo de formas.

Cada aleación presenta una excelente combinación de resistencia a la corrosión y alta conformabilidad. Esta combinación de propiedades es la razón que justifica su uso tan extendido (la mitad de la producción de aceros inoxidables en Estados Unidos

corresponde precisamente a este tipo de aceros). Dentro de todos ellos es precisamente el 304 el que se produce en mayor extensión seguido del 304L. Los tipos 302 y 305 se emplean en menor medida. Estos aceros se presentan en numerosas de formas como pueden ser hojas, tiras, láminas y tubos. En cualquiera de los casos pueden emplearse en todo tipo de industrias.

El acero inoxidable de la serie 304 es un acero austenítico con una estructura cúbica centrada en las caras, cuya composición química se detalla en la tabla 3.I. Tiene propiedades no magnéticas y sólo puede endurecerse mediante trabajado en caliente.

Tabla 3.I Composición química del acero inoxidable tipo 304 (ASTM A240) ¹⁹⁶

% Peso	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>C</i>	<i>Ni</i>	<i>N</i>	<i>Fe</i>
304	2.00	0.045	0.030	0.75	18.00/20.00	0.07	8.00/10.50	0.10	Balance

En determinados medios, especialmente en aquellos que contienen iones cloruro, el inoxidable 304 muestra propensión a una forma de corrosión llamada corrosión por picado. Es un tipo de corrosión extraordinariamente localizada, en la cual en determinados puntos de la superficie del material, el medio agresivo consigue romper la película pasiva para después progresar en profundidad. El crecimiento de las picaduras se da en un proceso autocatalítico y aunque la pérdida de masa pueda ser a veces insignificante, esta forma de corrosión es muy perjudicial, ya que muchas veces una picadura es suficiente para dejar un equipo fuera de servicio. Cuando están sometidos por algún tiempo a temperaturas entre 450 °C y 850 °C, los aceros inoxidables austeníticos están sujetos a la precipitación de carburos de cromo en sus contornos de granos, lo que los torna sensibilizados. Esta precipitación abundante de carburos, la sensibilización, tiene como consecuencia la disminución del contenido de cromo en las regiones vecinas a los límites de grano, regiones que tienen así su resistencia a la corrosión drásticamente disminuida, transformando el material susceptible a la corrosión intergranular en ciertos medios. Las zonas térmicamente afectadas por operaciones de soldado son particularmente sensibles a esta forma de corrosión, ya que durante el ciclo térmico de soldado parte del material es mantenido en la franja crítica de temperaturas. La consideración de este fenómeno llevó al desarrollo de los inoxidables austeníticos bajos en carbono, 304L, 316L y 317L, en los cuales la cantidad

de carbono es controlado en un máximo de 0,03%, quedando así extremadamente reducida la posibilidad de sensibilización. En la figura 3.1 se muestra la curva de sensibilización para este tipo de aceros. El grado de sensibilización, o sea la cantidad de carburos de cromo formado en los límites de grano, está influenciado por la cantidad de carbono y la temperatura y tiempo de exposición. Las curvas para otros aceros inoxidables austeníticos son similares, con valores ligeramente diferentes. La aleación está sensibilizada (se ha formado una red de carburos de cromo en los límites de grano) cuando el tiempo a una temperatura determinada para un contenido particular de carbono está a la derecha de la curva de % de carbono. Se puede ver que la temperatura a la cual la sensibilización ocurre más rápidamente varía desde 700 °C, con una aleación de 0.062 % de carbono, a 600 °C, para una aleación con 0.03 %. De la Figura 3.1 se puede ver que una aleación con el 0.062 % de carbono podría quedar sensibilizada en un tiempo tan pequeño como 2 a 3 minutos a 700 °C. Por otro lado, el tipo 304 con 0.030 % de carbono podría mantenerse a 595 °C por 8 horas antes de sensibilizarse. Por esta razón los grados bajos en carbono se utilizan más comúnmente en los equipos resistentes a la corrosión, donde la corrosión intergranular es un riesgo.

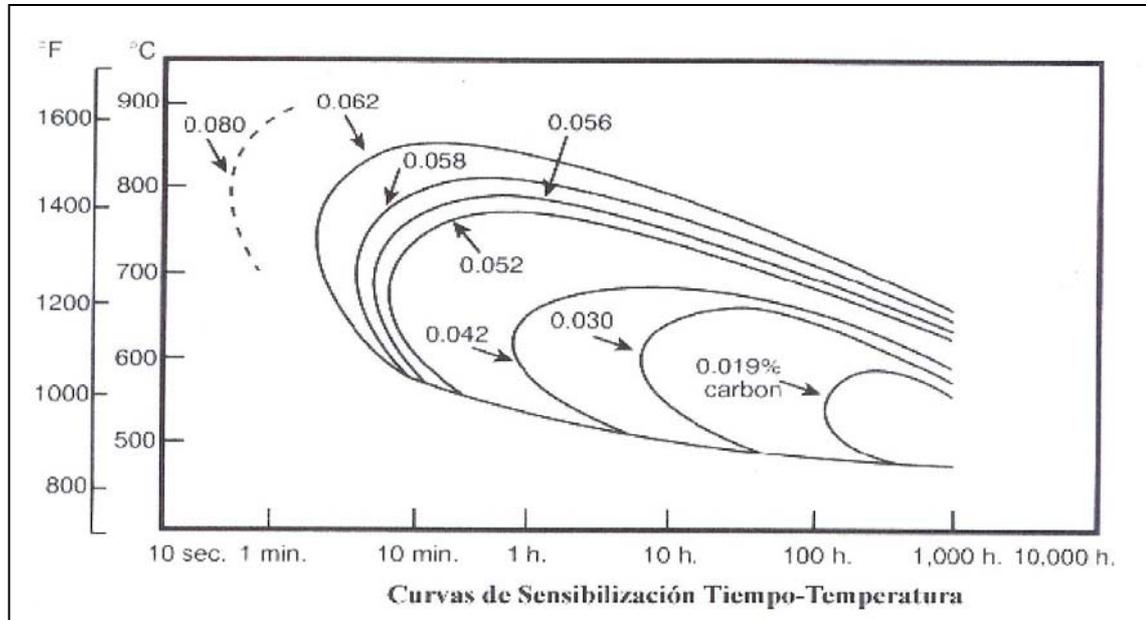


Figura 3.1.- Curvas de sensibilización de los aceros inoxidables austeníticos en función del contenido en C.

La composición de estos aceros marca la propia resistencia a la corrosión de los mismos, así, el contenido en cromo permite la pasivación de la superficie y por lo tanto

la protección del material. Por otro lado la incorporación del níquel hace posible que se estabilice la fase austenítica que presenta mejores propiedades frente a la corrosión que la estructura ferrítica. Junto con estos aleantes mayoritarios la adición de otros como silicio o aluminio mejoran la resistencia a la oxidación de los aceros inoxidable tipo 304, sobre todo cuando operan a elevada temperatura^{197, 198}.

Cuando el acero inoxidable de la serie 304 opera a elevada temperatura sufre importantes cambios en sus propiedades mecánicas. De tal modo que disminuye la resistencia y aumenta la ductilidad. Por otro lado algunos autores indican que el aumento de temperatura disminuye la posibilidad de regenerar la capa pasiva¹⁹⁹, así como la falta de adherencia y continuidad de la misma, por lo que el ataque del material se acelera, sobre todo en aquellos medios en los que además aparecen agentes agresivos como cloruros, sulfuros, etc²⁰⁰. Además el acero inoxidable puede sufrir en determinadas condiciones de trabajo un ataque característico en el que la formación de carburos, que posteriormente se descomponen, deterioran al material de forma catastrófica.

Por lo tanto hay que considerar dos fenómenos claramente diferenciados para estudiar la corrosión del acero inoxidable AISI 304. Por un lado ocurre un fenómeno de carburación (*metal dusting*) y por el otro un fenómeno de falta de eficacia de la capa pasiva²⁰¹.

Cuando el acero inoxidable AISI 304 sufre corrosión experimenta cambios importantes. La estructura y espesor de la capa pasiva depende de la composición de la aleación y del medio en el que ésta opera²⁰².

El cambio que experimenta la capa pasiva lleva asociado por un lado una falta de protección, debido a la disminución en el contenido en Cr que inhibe la formación del óxido correspondiente. Y por otro lado la estructura en doble capa implica una tensión entre las interfases que desencadenan la ruptura y desprendimiento de las mismas²⁰³.

En aquellas condiciones en las que hay en el medio agentes agresivos como cloruros, éstos pueden reaccionar con la capa de óxido protectora, aumentando la porosidad de la misma. El aumento de porosidad permitirá que los cloruros presentes en el medio

penetren hacia la superficie del acero inoxidable y reaccionen con el Fe formando compuestos volátiles que difunden hacia el exterior y desprenden la capa protectora. Cuando el agente agresivo en el medio es un sulfato el ataque por sulfatación es menor⁹⁰.

El fenómeno de carburación o *metal dusting* es una desintegración del material en polvo de partículas metálicas y grafito. Este fenómeno se da en atmósferas carburantes, oxidantes y a temperatura comprendidas entre los 400°C y los 900°C²⁰⁴. La capa pasiva de óxidos que protege el material actúa eficazmente hasta cierto punto, en el que se producen pequeñas picaduras o ataques puntuales por los que comienza la carburación. En estos puntos se acumula grafito, espinelas, Cr con partículas de austenita que desmoronan al material²⁰⁵.

Al ser un material con una relación calidad/precio elevada es muy empleado en cualquier tipo de industria, sus aplicaciones más extendidas están incluidas en aquellas en las que no intervengan temperaturas elevadas dado que su comportamiento se ha demostrado que es mejor²⁰⁶. De hecho es el material más empleado en la industria de la alimentación, contenedores industriales e incluso en determinados campos de la construcción. El empleo de este material para operar a elevadas temperaturas está menos extendido aunque cada vez se trata de incorporar el uso de aceros inoxidables con este fin. Lo que resulta evidente es que en estos casos hay que realizar los procesos de protección oportunos.

Del estudio del acero inoxidable AISI 304 se deduce que es un material que puede trabajar a elevada temperatura, incluso llegando a temperaturas del orden de los 800°C, circunstancia que se da en determinadas industrias que operan a elevada temperatura. Así por ejemplo es un material que puede emplearse en sistemas de calefacción, generadores de vapor e incluso en incineradoras. La relación calidad/precio/temperatura de trabajo resulta ser óptima. La elección de este material de ensayo obedece en primer lugar a que es un material que se emplea en numerosas aplicaciones industriales como por ejemplo en distintas zonas de combustión de las calderas que queman combustibles fósiles, en la mayoría de las centrales térmicas, y en concreto, en las partes que están expuestas a temperaturas elevadas o que tienen mayores riesgos de sufrir corrosión por oxidación y/o sulfuración necesitan el empleo de este tipo de materiales relativamente

sofisticados, ya que este acero inoxidable presenta además una resistencia adecuada a la fluencia²⁰⁷. Puesto que la tendencia actual en los sistemas de conversión de energía es hacia un aumento de las temperaturas de operación, queda justificada la modificación de la superficie de este material para que pueda trabajar a temperaturas unos 200° C por encima de la temperatura habitual de trabajo. Este material resulta por lo tanto idóneo para emplearse en usos industriales a temperaturas elevadas, para poder ampliar la aplicación del mismo a temperaturas más altas pueden desarrollarse recubrimientos protectores de elevada resistencia tanto mecánica como química. El presente trabajo trata de desarrollar estas capas protectoras que permitan el empleo del acero AISI 304 a temperaturas superiores de 700°C.

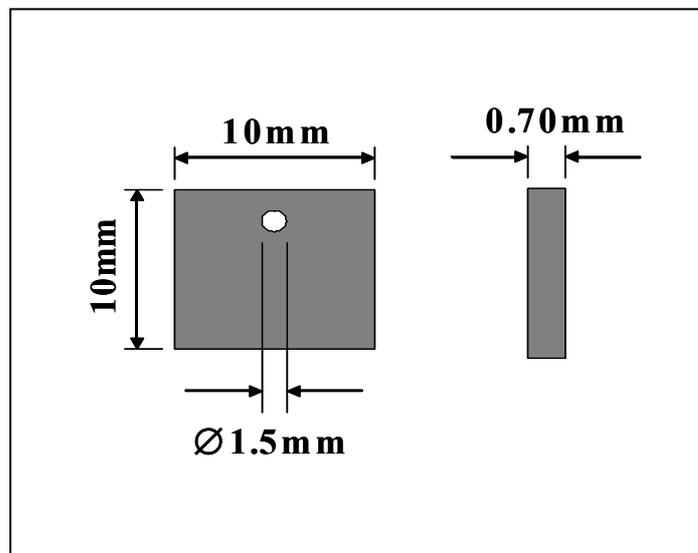


Figura 3.2. - Geometría de las probetas utilizadas en los ensayos de CVD-FBR.

Para la realización de los ensayos de CVD-FBR se utilizaron muestras de acero inoxidable AISI 304 (suministrado por la empresa ACERINOX) de dimensiones aproximadas de 15mm x 15mm x 0,70 mm. A continuación, se les practicó un orificio circular y perforante de 1 mm de diámetro con el fin de poder suspender dichas piezas en el reactor de CVD en lecho fluidizado. En la figura 3.2 se ilustra la geometría de las probetas utilizadas en los ensayos de CVD-FBR. Todas las probetas fueron desbastadas sucesivamente con papel de carburo de Si de granulometría 220, 320, 400, 600 por las seis caras de cada probeta. Tras el acabado superficial se tomaron las

dimensiones finales con un calibre y se pesaron en una balanza Sartorius BP211, de precisión $\pm 10^{-5}$ g.

3.2.2 Polvo empleado para la realización del recubrimiento.

1) Recubrimiento de Si.

Se empleó un polvo de Si comercial de la empresa *Goodfellow* de las siguientes características:

- Tamaño máximo de partícula.....450 μm .
- Pureza..... 99,5 %.

2) Co-deposición Al/Si.

Para la co-deposición se emplearon dos clases diferentes polvos comerciales de la empresa *Goodfellow* con las siguientes características:

a) Polvo de Si:

- Tamaño máximo de partícula.....450 μm .
- Pureza..... 99,5 %.

b) Polvo de Al:

- Tamaño máximo de partícula.....400 μm .
- Pureza..... 99,5 %.

3.2.3 Gases empleados para la realización del recubrimiento.

Los gases empleados para la realización de los recubrimientos, tanto para el caso de películas de Si como para la co-deposición corresponden con las siguientes características:

1. $\text{Ar}_{(g)}$: Gas inerte empleado para la fluidización del lecho:
 - Argón extrapuro 50 (*Praxair*).
2. $\text{H}_{2(g)}$: Gas reductor:
 - Hidrógeno extrapuro 48 (*Praxair*).
3. $\text{HCl}_{(g)}$: Gas activador:
 - Cloruro de Hidrógeno extrapuro 99.9 (*Praxair*).

3.3 Sistema CVD-FBR (Depósito Químico en fase de Vapor en Lecho fluidizado) empleado para la realización del recubrimiento.

El equipo empleado en la realización de los ensayos se encuentra constituido por cuatro componentes esenciales: el sistema de suministro de los gases reactivos, el sistema de calentamiento (horno, controlador de temperatura y termopar), el reactor, y el sistema de salida de gases y subproductos residuales (sistema de lavadores). En la figura 3.3 se recoge el esquema representativo del sistema CVD-FBR.

3.3.1 Sistema de distribución de gases.

Para el sistema de distribución de gases se emplearon conducciones y sistemas de regulación con rotámetros calibrados. El método de calibración se realizó mediante el empleo del método de la burbuja plana, por medidas de velocidad de ascensión de la burbuja a través de un tubo de desplazamiento de burbuja.

En la zona de salida de gases se dispone de un sistema de frascos lavadores para neutralizar los gases. Este es un sistema de frascos lavadores de gas, esmerilados de 250 ml y cabezas simple de olivas. El funcionamiento de este dispositivo consiste en una primera etapa donde se puede recuperar el polvo correspondiente arrastrado por el flujo de la mezcla de gases y una segunda etapa que permite neutralizar los gases tóxicos, cloruro de hidrógeno (HCl) o subproductos gaseosos como los cloruros de aluminio que se pueden formar bajo las condiciones de ensayo, antes de su salida al medio ambiente por medio de una solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH).

3.3.2 Reactor.

El reactor empleado en la realización de los ensayos es de pared caliente de cuarzo, ya que se consigue un mayor control de la temperatura. Aunque los reactores de pared caliente presentan en general, el inconveniente de que sus paredes también se recubren y en algunos casos hay que emplear camisas protectoras y limpiarlos continuamente, el empleo de cuarzo como material de construcción reduce considerablemente todo este tipo de inconvenientes gracias a su baja reactividad con el medio de recubrimiento, de hecho, se puede decir que es prácticamente inerte.

El reactor está formado básicamente por tres partes:

1) Zona de entrada de gases (*zona a*): a través de la cual se introducen las mezclas de gases adecuadas. Puede observarse en la figura, que existe una zona de ensanchamiento justo antes de la placa porosa, denominada *plenum*. El *plenum* tiene como función la expansión de los gases que llegan fríos desde las bombonas, por lo que su calentamiento a la temperatura deseada de reacción es prácticamente inmediato una vez que éstos se filtran a través de la placa porosa²⁰⁸.

2) Zona de recubrimiento (*zona b*): En esta zona de 3,6 cm de diámetro interno, se carga una cantidad determinada de partículas sólidas de unas pocas micras de tamaño que descansan sobre la placa distribuidora o placa porosa de cuarzo fundido a través de la cual se introduce la mezcla de gas. A continuación se introduce la pieza a recubrir una vez que se ha alcanzado las condiciones adecuadas de fluidización a la temperatura y mezcla de gas adecuadas. Esta zona se calienta mediante un horno eléctrico cilíndrico que rodea completamente la zona de reacción. El control de la temperatura del horno se realiza mediante el empleo de dos termopares tipo K, uno fuera del reactor y otro dentro con el fin de determinar el gradiente de temperatura a un lado y otro de la pared.

3) Zona de salida de gases (*zona c*): situada a continuación de la zona de recubrimiento, donde se produce un ensanchamiento del diámetro del reactor para que las partículas sólidas que puedan salir arrastradas por el flujo de gases, caigan de nuevo a la zona de reacción. Se trata de una zona de condensación de gases calientes, por lo que la cantidad de subproductos de reacción que escapan del reactor es mínima.

3.3.3 Sistema de calentamiento.

Para la calefacción del reactor se empleó un horno Split 1400°C con 4 elementos de Carburo de Silicio SBR de 300x150x13 mm, de diámetro 50 mm y h = 152 mm. Con una potencia de 1700W. El termopar empleado en la detección y control de la

temperatura es de tipo K (límites de utilización: -200°C-1250°C). Para el control de la temperatura se empleó un controlador de 1 décima de precisión.

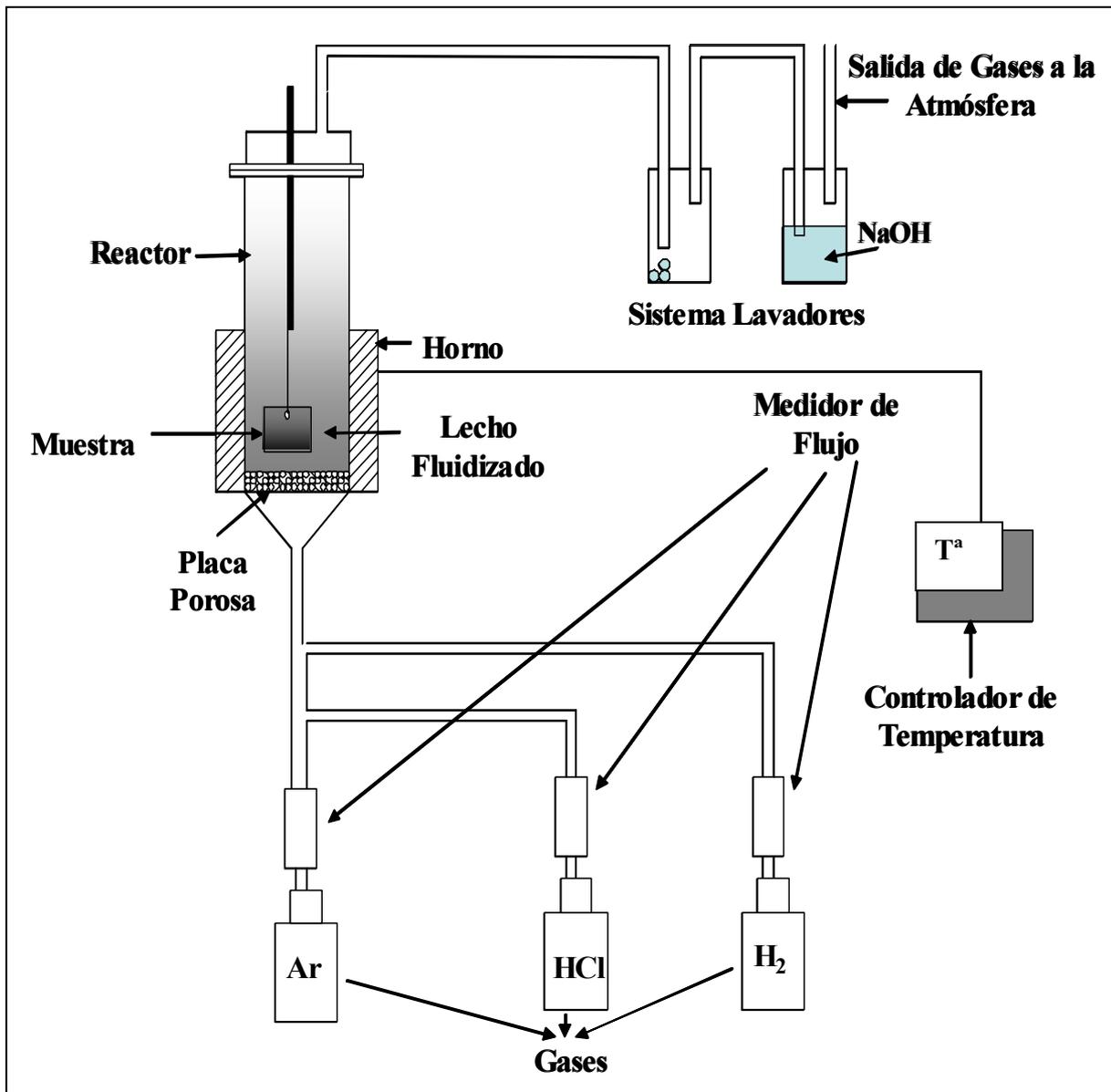


Figura 3.3. Esquema del equipo utilizado para efectuar los ensayos de CVD-FBR.

3.4 Planificación de los ensayos realizados

En la realización de los ensayos se empleó tanto para el recubrimiento de Si como para el de co-deposición Al/Si la misma sistemática. Para el diseño y ejecución de los diferentes experimentos realizados se hizo una amplia combinación de las variables influyentes en el sistema: temperatura, tiempos y relación de gases reactivos (Ar/HCl/H₂).

Para la selección de relación de gases se tomó como punto de partida los cálculos termodinámicos previos. A través del estudio de los gráficos HSC se eligieron aquellas relaciones de gases que resultaban ser termodinámicamente más favorables para la generación de precursores de la reacción CVD. De este modo se tomaron unas variables iniciales de ensayo (temperatura y relación de caudales de gases reactivos). Una vez seleccionada la relación de gases óptima para cada temperatura de ensayo se realizaron variaciones en los tiempos empleados en la ejecución de los mismos. En principio se seleccionaron temperaturas bajas y tiempos cortos. Las variaciones de tiempo desde muy cortos hasta largos se hicieron para comprobar la influencia que éste tenía en el espesor de la capa formada. De este modo se pretendió obtener capas de protección de mejor calidad, adherencia y de espesores adecuados.

Debe tenerse en cuenta que las variables que influyen en el proceso lo hacen de forma simultánea y paralela, de tal modo que resulta difícil fijar una de ellas y variar las restantes sin que éstas queden afectadas, por ejemplo, para una temperatura dada existe una relación de gases y tiempos óptimos; pero si la temperatura varía la relación de gases y tiempos óptimos también varía. Según aumenta la temperatura de ensayo la relación de gases óptima disminuye con un intervalo de tiempos crítico, por debajo del cual no se produce depósito y por encima de éste los recubrimientos tienen tendencia a desprenderse.

En el presente trabajo se ha tratado de realizar una combinación de las tres variables para llegar a una optimización del recubrimiento. A través de los resultados que se iban obteniendo se llega a una combinación de variables que permite la obtención de recubrimientos de mayor calidad.

A continuación se recogen las diferentes combinaciones de temperatura, tiempos y relación de gases ensayados en el presente trabajo.

3.4.1 Recubrimientos de Si.

En las figuras 3.4-3.9 se muestran los ensayos de depósito de Si realizados, mostrándose las diferentes combinaciones de variables empleadas. Los ensayos iniciales se hicieron a temperaturas bajas (350°C), con variación de la relación de gases reactantes y variación de tiempos. Del análisis de los resultados iniciales se concluyó que debían hacerse

ensayos a mayores temperaturas. De este modo se continuó la experimentación con incrementos de temperatura de ensayo de 100°C. Para cada una de las temperaturas se realizó una variación del resto de las variables. Con ello se pretendía conseguir una combinación adecuada que permitiera la optimización del recubrimiento. Llegando a una relación temperatura/tiempo/relación gases que permitiera la obtención del mejor recubrimiento.

TEMPERATURA	RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TIEMPOS DE REACCIÓN				
		7/20	2h		1h	
350°C	3/20	2h		1h		
	1/15	2h	2hTT	1h	30min	15min
	1/10	2h	2hTT	1h	30min	15min
	3/15	2h	2hTT	1h	30min	15min

Figura 3.4. – Ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR a 350°C.

TEMPERATURA	RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TIEMPOS DE REACCIÓN				
		3/10	2h	1h	30min	10min
400°C	3/15	2h	1h	30min	10min	5min

Figura 3.5. – Ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR a 400°C.

TEMPERATURA	RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TIEMPOS DE REACCIÓN				
		3/10	2h	2hTT	1h	30min
500°C	3/15	2h	2hTT	1h	30min	15min
	3/20	2h	2hTT	1h	30min	15min

Figura 3.6. – Ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR a 500°C.

TEMPERATURA	RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TIEMPOS DE REACCIÓN				
		600°C	3/10	2h	1h	30min
3/15	2h		1h	30min	10min	5min

Figura 3.7. – Ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR a 600°C.

TEMPERATURA	RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TIEMPOS DE REACCIÓN				
		700°C	1/15	2h	1h	
2/15	2h		1h			
3/15	2h		1h			

Figura 3.8 – Ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR a 700°C.

TEMPERATURA	RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TIEMPOS DE REACCIÓN				
		800°C	1/15	2h	1h	
2/15	2h		1h			
3/15	2h		1h			

Figura 3.9. – Ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR a 800°C.

3.4.2. Ensayos de co-deposición.

Los ensayos de co-deposición se realizaron igualmente mediante una combinación de variables que condujera a la obtención del recubrimiento de mejor calidad. En principio se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en la primera parte del trabajo de obtención de recubrimientos de Si. Estos ensayos de co-deposición se llevaron a cabo de tres formas diferentes:

- 1) Co-deposición en un solo paso: En este caso las condiciones del experimento no varía a lo largo de su ejecución. Los ensayos se recogen en la figura 3.10.

2) Co-deposición en dos pasos. Los ensayos denominados “en dos pasos” corresponden a aquellos en los que las condiciones de depósito varían en el tiempo. La figura 3.11 recoge los ensayos realizados mediante este método denominado Tipo I. En este punto se entiende como co-deposición Tipo I aquella que emplea temperaturas elevadas en la primera etapa y más bajas en la segunda (“directa”).

Por el contrario se denomina co-deposición Tipo II la que se realiza empleando en la primera etapa del ensayo temperaturas bajas y elevando ésta en la segunda etapa del proceso (“inversa”). Los ensayos que se realizaron bajo estas condiciones se recogen en la figura 3.12. La elección de la combinación de temperaturas, tiempos y relación de gases activadores se realiza de acuerdo a los resultados termodinámicos previos y los resultados de los ensayos de co-deposición realizados en las anteriores condiciones.

3) Co-deposición “consecutiva”: En este caso se realizaron ensayos de co-deposición seguidos de ensayos tipo de depósito de Si o depósito de Al. Una vez analizados los resultados obtenidos en los primeros ensayos de co-deposición se realizaron este tipo de ensayos para mejorar las calidades de las películas obtenidas. Se pretendía una mejora tanto en el espesor de la capa obtenida como en la adherencia y calidad de la misma. Para ello se realizaron ensayos de co-deposición con ensayos posteriores de depósito de Al y Si.

3.4.3 Ensayos de oxidación.

Para tratar de conseguir que se forme la mullita es necesario la oxidación de las capas obtenidas en la co-deposición. De este modo se realizaron unas estimaciones iniciales para comprobar tanto la calidad de la película protectora como para iniciar el estudio de la formación de la mullita, en determinadas condiciones experimentales, desde el punto de vista de la termodinámica. Estas estimaciones se hicieron en base a los cálculos realizados mediante simulación por Thermo-Calc, donde se determinaban las condiciones óptimas de oxidación y se comprobaba la formación de los diferentes óxidos. Se realizaron dos tipos de ensayos de oxidación en atmósfera de aire: 6h a

700°C y 6h a 900°C, en ambos casos la oxidación fue en aire sintético. Y un tipo de ensayo en atmósfera de 100% H₂O_(v) vapor: 500h a 800°C.

RELACIÓN GASES H ₂ /HCl% vol 25/7	TEMPERATURA	TIEMPOS DE REACCIÓN				
	450°C	3h	90min	1h	30min	
	500°C	3h	90min	1h	30min	
	550°C	3h	90min	1h	30min	15min
	600°C	3h	90min	1h	30min	15min

Figura 3.10. Ensayos de co-deposición realizados en una etapa.

RELACIÓN GASES H ₂ /HCl % vol	TEMPERATURA	TIEMPOS DE REACCIÓN			
	30/5	600°C			1h
30/15	400°C			1h	30min
30/5	500°C			1h	30min
30/15	400°C			1h	30min
30/5	550°C	2h	1,5h	1h	30min
30/15	450°C	2h	1,5h	1h	30min
30/5	600°C			1h	30min
30/15	450°C			1h	30min
40/20	600°C			1h	30min
40/40	400°C			1h	30min
40/20	500°C			1h	30min
40/40	400°C			1h	30min
40/20	550°C			1h	30min
40/40	400°C			1h	30min
40/20	600°C			1h	30min
40/40	450°C			1h	30min
45/10	600°C			1h	30min
75/60	400°C			1h	30min
45/10	500°C			1h	30min
65/65	400°C			1h	30min
45/20	550°C			1h	30min
75/60	400°C			1h	30min
105/30	600°C			1h	30min
45/60	450°C			1h	30min

Figura 3.11. – Ensayos de co-deposición en dos etapas. Tipo I. “directa”.

RELACIÓN GASES HCl/H ₂ % vol	TEMPERATURA	TIEMPOS DE REACCIÓN			
30/15	400°C		1h		30min
30/5	650°C		1h		30min
30/15	400°C		1h		30min
30/5	600°C		1h		30min
30/15	350°C		1h		30min
30/5	500°C		1h		30min
30/15	400°C		1h		30min
30/5	500°C		1h		30min
40/40	400°C		1h		30min
40/20	650°C		1h		30min
40/40	400°C		1h		30min
40/20	600°C		1h		30min
40/20	350°C		1h		30min
40/40	500°C		1h		30min
40/40	400°C		1h		30min
40/20	500°C		1h		30min
75/65	400°C		1h		30min
45/10	600°C		1h		30min
65/65	350°C		1h		30min
45/10	500°C		1h		30min
75/65	400°C		1h		30min
45/20	500°C		1h		30min

Figura 3.12. – Ensayos realizados de co-deposición en dos etapas. Tipo II. “inversa”.

OXIDACIÓN	TEMPERATURA	TIEMPO
ATMOSFERA	700°C	6h
AIRE	900°C	6h

Figura 3.13. – Ensayos de oxidación en atmósfera de aire realizados.

OXIDACIÓN	TEMPERATURA	TIEMPO
VAPOR	800°C	500h

Figura 3.14.- Ensayos de oxidación en vapor.

3.5 Realización de los ensayos.

En todos los ensayos realizados se sigue la misma metodología de trabajo. De tal modo que se ajustan las condiciones de operación según el tipo de recubrimiento que se desee y se controlan las variables según cada caso.

La metodología sigue los siguientes pasos:

- Introducción del polvo de Si (2 moles) o de Al (2 moles) (Caso de depósito).
- Introducción del polvo de Si (1 mol) más de Al (1 mol) (Caso de co-deposición).
- Introducción de las muestras de acero inoxidable convenientemente preparadas, así como el termopar de control. Cuando el sistema se encuentra perfectamente cerrado se comienza el calentamiento y el flujo de gases:
 - Para $t=0$ y $T^a= 25^{\circ}\text{C}$: flujo correspondiente de Argón.
 - Para $t\approx 30\text{min.}$ y $T^a= \text{Temperatura ensayo}-100^{\circ}\text{C}$: flujo correspondiente de Ar+flujo correspondiente de H_2 .
 - Para $t=45 \text{ min.}$ y $T^a= \text{Temperatura ensayo}$: flujo correspondiente de Ar + flujo correspondiente de H_2 + flujo correspondiente de HCl.

Al cumplirse el tiempo del ensayo, se apaga el controlador de temperatura y se cortan los flujos de gases. Cuando el reactor de CVD-FBR se ha enfriado, se procede a retirar las muestras del reactor y se llevan a un baño de agua destilada caliente para eliminar la presencia de cloruros en la superficie. Posteriormente se pesan y se guardan individualmente en bolsas previamente identificadas, para ser pesadas finalmente.

El análisis de las muestras se realizó en primer lugar de forma superficial. Se determinó la formación de las diferentes fases mediante el empleo de la técnica de difracción de R-X. Paralelamente se observó el aspecto superficial que presentaban los recubrimientos mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (MEB). Además se realizó un análisis EDS superficial de elementos presentes en las capas. Una vez caracterizada la superficie se realizó el examen transversal de las muestras, para comprobar el espesor, morfología, adherencia y distribución de especies químicas.

Para el estudio de las secciones transversales se embutieron las muestras en resina conductora (Buehler) para proteger los bordes de las mismas, en embutidora Buehler Pneumat 3. Una vez embutidas las muestras, se procedió a la preparación metalográfica utilizando las técnicas convencionales de desbaste y pulido. Previamente a la embutición y una vez comprobado que el Ni no se incorpora a las capas obtenidas, se realizó un recubrimiento electrolítico de Ni empleando un baño Watts e imponiendo una corriente de 0,4 A para proteger dichas capas.

3.6 Técnicas analíticas empleadas.

Esta sección describe la aplicación de las técnicas empleadas para investigar la morfología, distribución y composición de las fases formadas tanto de los materiales recubiertos en todas sus variantes como una vez expuestos a oxidación isoterma y cíclica.

A) Difracción de Rayos X de las muestras ensayadas.

La difracción de Rayos-X (DRX) permite identificar las fases que se forman en cada tipo de ensayo. Para ello, se empleó un equipo de Rayos-X Philips X'Pert con tubo de rayos X de ánodo de cobre, 1200 W, con radiación $\text{CuK}_\alpha = 15,418 \text{ nm}$ tras pasar por un monocromador curvado para haz difractado de cobre. Este tipo de radiación se eligió teniendo en cuenta el alto contenido en Cr y Fe de la aleación y los óxidos, a fin de minimizar la excitación de la radiación de fluorescencia. La señal se recogió mediante un detector de tipo centelleo. Las condiciones de trabajo fueron 40 kV y 30 mA. El límite de detección que se tiene bajo estas características es de 2%. El software acoplado al equipo para medida y caracterización de los difractogramas fue el PC-APD, de Philips.

B) Microscopía Óptica

Mediante microscopía óptica se realizó un estudio preliminar de las superficies recubiertas, así como de las posteriores oxidaciones de las mismas. Del mismo modo se procedió con las secciones transversales de las muestras una vez embutidas y preparadas. A través de esta técnica se puede obtener información referente a: a) la morfología y distribución de las fases formadas en la superficie en la mayor parte del material y b) el grado de recubrimiento o de oxidación, en cada caso. El equipo

empleado ha sido un microscopio metalográfico de la marca Leica modelo DMIRM, con una resolución máxima de 0,5 μm . Esta resolución es suficiente para la observación de los recubrimientos obtenidos.

El microscopio está dotado con dispositivos para trabajar con las técnicas de observación de campo claro, campo oscuro, luz polarizada y contraste interferencial. El microscopio óptico está acoplado a un equipo informático con software de tratamiento de imágenes, con posibilidad de medición de tamaños de grano, espesor de capas formada, etc.

C) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis EDS.

Uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos es el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB). La primera razón de la utilidad de estos microscopios es la alta resolución que se puede obtener cuando se examinan muestras gruesas, pudiéndose alcanzar, en función del equipo que se emplee, resoluciones del orden de 200 a 500 nm.

Otra característica importante de los MEB es la apariencia tridimensional de la muestra como resultado directo de la gran profundidad de campo, así como del relieve producido en la imagen de electrones secundarios y retrodispersados. En comparación con los microscopios ópticos, la mayor ventaja de los MEB consiste en una profundidad de campo mucho mayor. La incorporación de un detector de rayos X por dispersión de energías (EDS) al MEB permite además obtener de forma rápida, eficiente y simultánea información topográfica y composicional de la misma área.

El límite de detección de esta técnica EDS se encuentra entre un 0,1 y 1 % en masa, dependiendo del elemento que se pretenda analizar y de la matriz en que se encuentre sin ser necesario el empleo de patrones cuando se pretenden realizar análisis semicuantitativos. Los únicos requisitos son que las muestras sean sólidas y conduzcan eléctricamente en su superficie. Por el contrario, la microsonda electrónica permite obtener valores cuantitativos con un error relativo del 1-2 wt% aunque deben de tener un pulido especular y se debe disponer de rectas de calibrado de patrones para corregir los resultados²⁰⁹.

3.7 Microdureza Vickers.

Para los ensayos de determinación de la microdureza de los recubrimientos obtenidos se empleó un microdurómetro marca Leica modelo MMHT MOT, con un penetrador Vicker o Knoop estándar. Las huellas se realizaron durante 25 segundos y empleando una fuerza de aplicación de 9,8 mN. El número de huellas realizado fue de 5 por zona, con el fin de realizar una posterior media entre ellas y minimizar así el error de la medida.

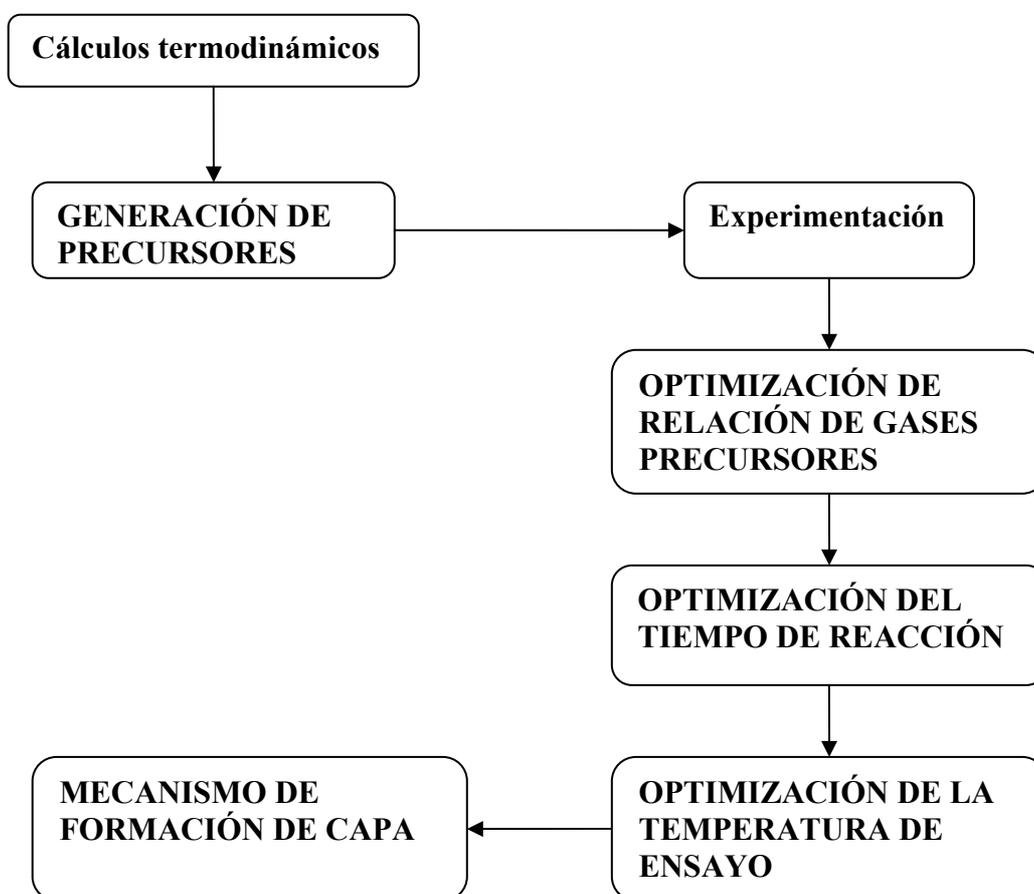
Una vez realizadas las diferentes la medida de las mismas se realizó empleando un microscopio marca Leica modelo DM IRM, acoplado a un analizador de imagen. El analizador de imagen emplea un programa informático (Material Worstation, versión 3.2.1) capaz de realizar las medidas de forma semiautomática.

4. RESULTADOS y DISCUSIÓN

4.1 Recubrimientos de Si.

Como ya se ha indicado, las variables que influyen en el sistema de depósito CVD son fundamentalmente la relación de gases precursores, el tiempo y la temperatura. En base a estas premisas de partida, se recogen a continuación los resultados que se han obtenido en los ensayos de CVD-FBR, analizando estas variables, y tomando como hipótesis iniciales los datos termodinámicos que permiten optimizar el sistema. Paralelamente se discuten estos resultados, y se pretende llegar a una situación de compromiso entre las tres variables, que permitan la obtención de un recubrimiento con las mejores cualidades y características. Así mismo, se intenta en este apartado, proponer un mecanismo de formación del recubrimiento, analizando los factores que intervienen.

La presentación y discusión de los resultados se hará siguiendo la secuencia que se presenta en el siguiente esquema:



4.1.1 Cálculos termodinámicos

a) Formación de precursores.

Las reacciones de generación de precursores del proceso CVD, para el depósito de Si sobre sustrato de acero inoxidable AISI 304, a partir de los gases activadores que generan estos precursores de la reacción CVD a 500°C, son fundamentalmente:



A la vista de estos datos termodinámicos se debe indicar que ambas especies gaseosas serán las especies principales que intervendrán en la reacción de depósito mediante CVD ($\text{SiCl}_{4(g)}$ y $\text{SiHCl}_{3(g)}$), puesto que termodinámicamente ambas son posibles e igualmente favorables. Distintos autores han realizado estudios previos de depósitos de Si mediante CVD, empleando estos precursores de la reacción de depósito^{210,211,212,213}.

A continuación se realizan los cálculos termodinámicos para estudiar las posibles fases que aparecerán en el recubrimiento a partir de los precursores anteriores, para poder establecer así las condiciones de partida que permitirán la obtención de los recubrimientos protectores.

b) Formación de siliciuros.

La formación de los siliciuros en el medio de reacción se produce a partir de los gases precursores formados en el seno del lecho, constituido éste, por los gases activadores, el polvo de silicio introducido y la composición del sustrato. Hay que considerar en estos cálculos la influencia que tiene el sustrato en el proceso, ya que será posible una clorinación del mismo y además será el responsable de la formación de los posibles siliciuros. Las reacciones de formación de siliciuros a 500°C, a partir de los gases precursores más importantes son:





Las constantes más elevadas son las correspondientes a las reacciones de formación del siliciuro con elevado contenido en Fe (Fe_3Si). Por otro lado, los dos precursores de la reacción de CVD tienen tendencia termodinámica a formar este siliciuro en condiciones de equilibrio. Bajo estas condiciones, tan solo el $\text{SiHCl}_3(\text{g})$ puede formar FeSi a partir de su reacción con el Fe y en presencia de $\text{H}_2(\text{g})$.

Para comprobar la posibilidad de formación de los siliciuros con alto contenido en Si, se realizaron cálculos termodinámicos para la formación de los mismos a diferentes temperaturas. En la figura 4.1 se muestra el resultado de estos cálculos. Del diagrama se deduce como la formación de las diferentes fases es independiente de la temperatura para una relación de gases activadores fija. Siendo la formación de los siliciuros de Cr y Ni la menos favorecida termodinámicamente.

Los cálculos termodinámicos indican que el depósito de Si sobre acero inoxidable AISI 304 es posible, pues las condiciones experimentales permiten por un lado la formación de los precursores de la reacción, y por otro la formación de especies químicas estables con propiedades adecuadas, como son los siliciuros de hierro.

No obstante debe tenerse en cuenta que estos resultados son únicamente orientativos, y que sólo dan una idea acerca de la tendencia termodinámica del proceso (si es posible o no); debe considerarse que en un sistema tan complejo como el que nos ocupa, puede darse la formación de numerosas especies químicas no consideradas en estos cálculos. Además y como es lógico pensar, se debe considerar el aspecto cinético, puesto que será decisivo para la realización del recubrimiento; pues aunque termodinámicamente, los datos indiquen la posibilidad de reacción y las fases formadas en el equilibrio, la velocidad con las que éstas se produzcan determinarán la naturaleza de la capa generada. Realmente el factor cinético es importante, pues aunque se pueda predecir si una determinada reacción química es viable, o afirmar que una determinada fase es

estable, esto no es suficiente, dado que la cinética de cada reacción determinará en última instancia la posibilidad de generación de la capa protectora y las fases que la van a constituir en un tiempo concreto.

Además, en las reacciones CVD existen otros factores importantes que determinan la calidad y adherencia de la capa, como son los fenómenos de difusión, aparición de porosidades, tensiones residuales que favorezcan el desprendimiento, falta de adherencia, etc. Una vez realizados los cálculos termodinámicos previos y comprobada la viabilidad del proceso de depósito de Si mediante CVD-FBR, se analizan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados.

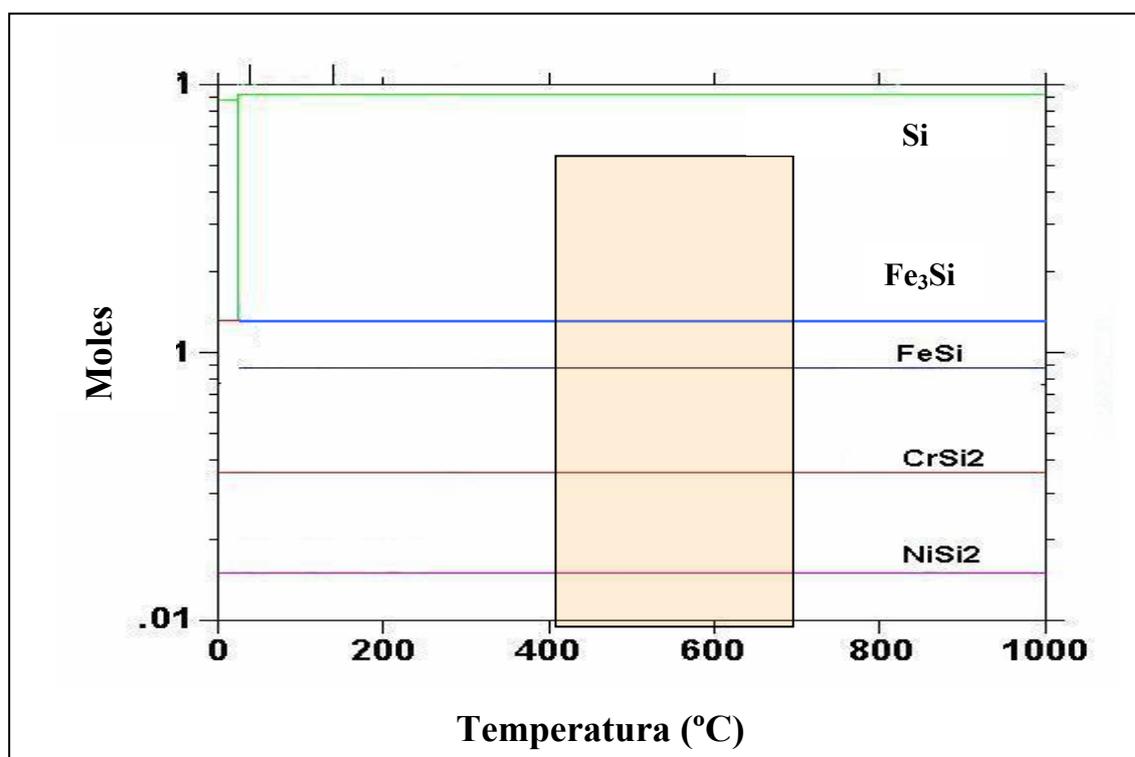
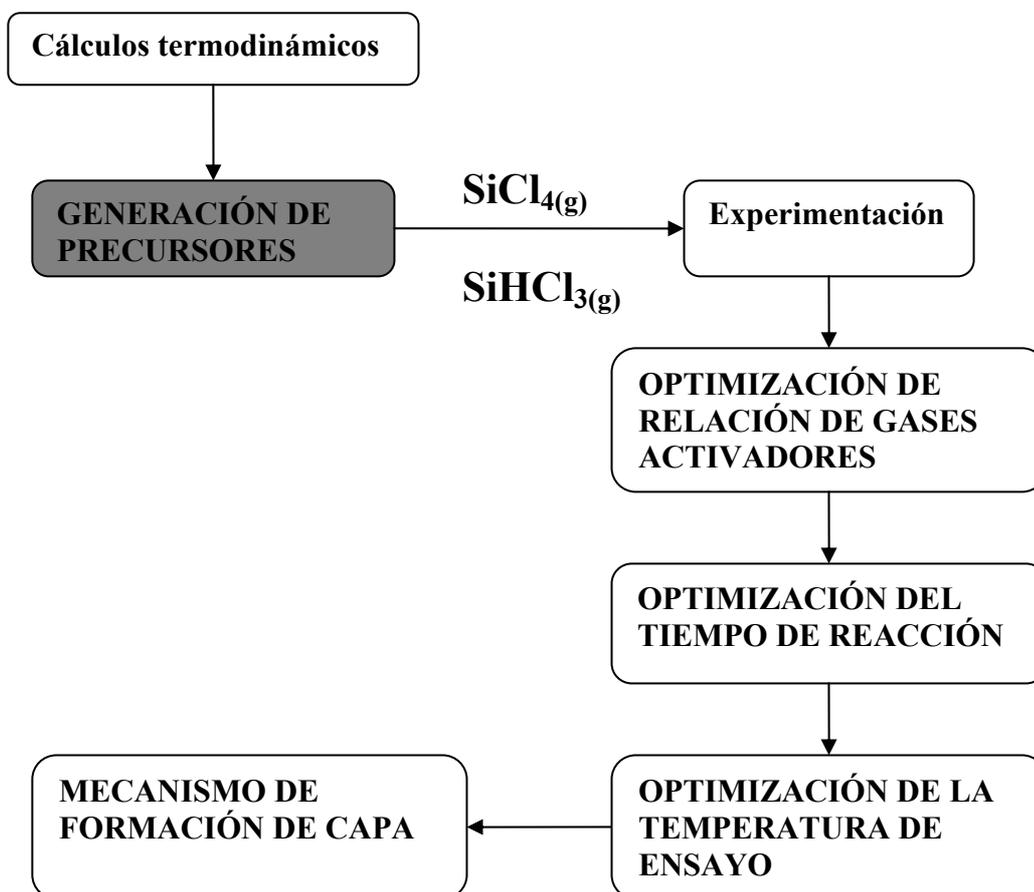


Figura 4.1- Diagrama realizado mediante Thermo-Calc, indicando la estabilidad de los diferentes siliciuros para distintas temperaturas. Cálculo realizado a partir de las reacciones de formación de cada especie.

De acuerdo con el esquema inicial de seguimiento de resultados, se discute a continuación los resultados correspondientes a la optimización de la relación de gases activadores. De tal modo que a partir de los resultados termodinámicos obtenidos se planifican los ensayos, tomando como base las diferentes relaciones de los gases activadores para la generación de precursores, analizando en cada caso, la formación de

las diferentes fases (siliciuros) en los recubrimientos, y optimizando las distintas variables, para conseguir el recubrimiento más óptimo para cada caso. Los ensayos se realizan de acuerdo con la modificación de las tres variables contempladas, tiempo, temperatura y relación de gases activadores.



4.1.2 Influencia de la relación de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$. $T^{\circ} 500^{\circ}\text{C}$, t 1 h.

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en los ensayos de depósito de silicio realizados a 500°C y durante una hora, para diferentes relaciones volumétricas de gases reactivos. Se trata de determinar cual es la relación de gases óptima para la obtención de películas protectoras con elevado contenido en Si, y que a su vez tengan buena adherencia y compacidad. La figura 4.2 muestra la variación de la presión parcial de los diferentes gases precursores de la reacción de depósito de Si en función del aumento de los moles de $\text{HCl}_{(g)}$ presente en el medio de reacción. Resulta fácil comprobar como se produce un aumento en la presión parcial de estos gases cuanto mayor es la cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$.

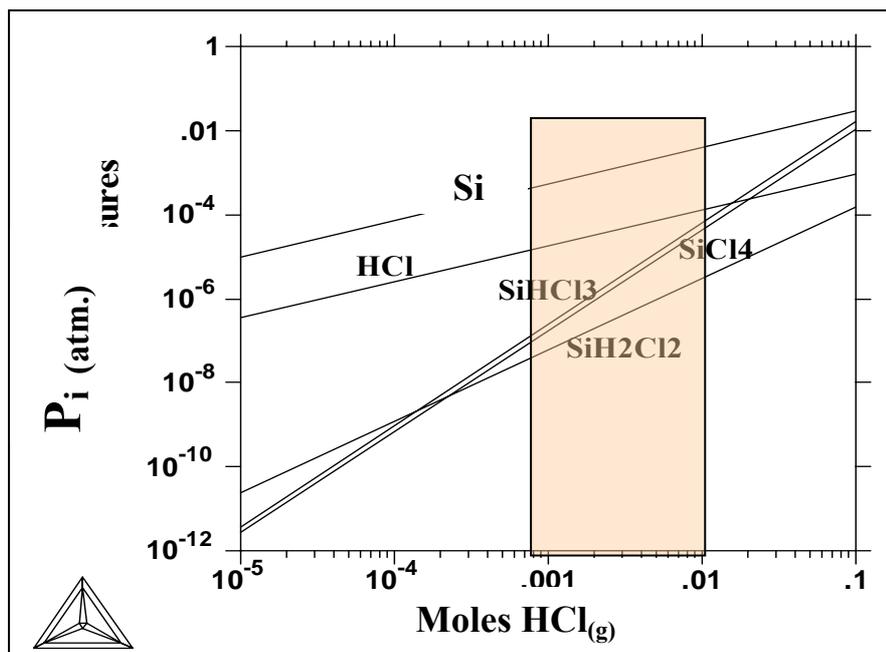


Figura 4.2.- Resultado del análisis termodinámico realizado mediante Thermo-Calc para la generación de precursores de la reacción CVD, para diferentes concentraciones de $\text{HCl}_{(g)}$ realizado a 500°C .

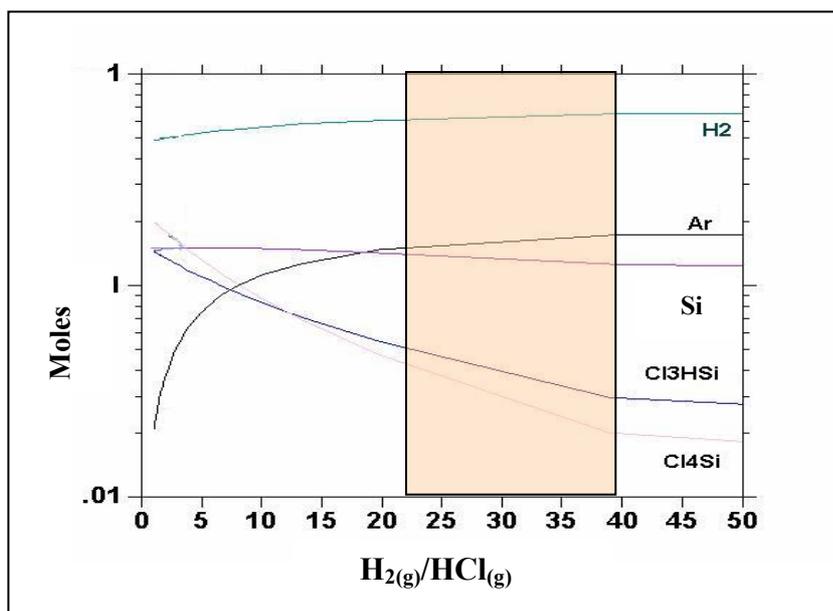


Figura 4.3.- Cálculos termodinámicos realizados mediante Thermo-Calc para la generación de gases precursores de la reacción de depósito de Si mediante CVD en función de la variación de la relación de gases activadores.

La figura 4.3 representa los cálculos termodinámicos realizados mediante Thermo-Calc para la generación de los gases precursores en función de la relación de gases activadores $\text{H}_{2(g)}/\text{HCl}_{(g)}$. En la figura se comprueba cómo un aumento en esta relación

implica una disminución en la generación de los gases precursores de la reacción. De ello se deduce que debe mantenerse una relación de gases óptima, que por un lado garantice la formación de precursores y que por otro permita la reducción de los mismos para la formación del recubrimiento.

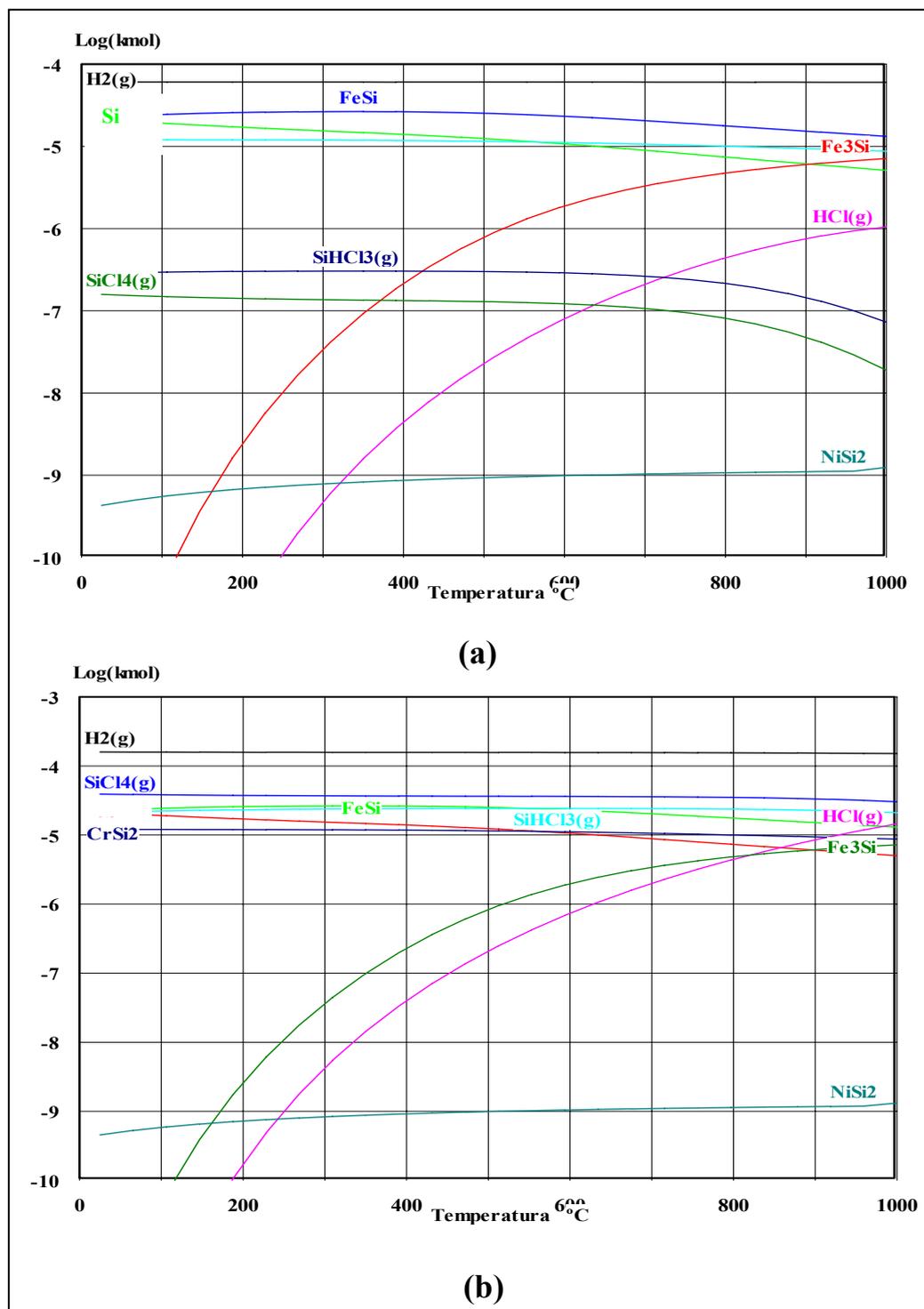


Figura 4.4. - Influencia de la relación de gases activadores en la generación de la película protectora para diferentes temperaturas. (a) $HCl_{(g)} / H_{2(g)} = 1/15$ % vol y (b) $HCl_{(g)} / H_{2(g)} = 5/15$ % vol.

En la figura 4.4 se representan los cálculos termodinámicos realizados mediante HSC para la generación de los diferentes siliciuros constituyentes de la capa, en función de la temperatura para dos relaciones de gases activadores diferentes. En la figura 4.4 (a) se observan estos resultados obtenidos para una relación de gases activadores donde la cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ es menor ($\text{HCl}_{(g)} / \text{H}_{2(g)} = 1/15 \%$ vol) y en la figura 4.4 (b) para una relación donde la cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ es mayor ($\text{HCl}_{(g)} / \text{H}_{2(g)} = 5/15 \%$ vol). Del análisis de la figura se deduce que la generación de los diferentes siliciuros no varía en función de la relación de gases activadores empleada, aunque sí es función de la temperatura. Sin embargo esta relación, como ya se vio, influye de forma importante en la generación de los precursores. De este modo se observa que la relación más baja proporciona mayor cantidad de precursores. Destacando el aumento en la generación de $\text{SiCl}_{4(g)}$ cuando esta relación aumenta. En este punto cabe indicar que aunque un aumento de $\text{HCl}_{(g)}$ en el medio de reacción permita una mayor generación de gases precursores de la reacción de depósito, también este aumento proporciona una tendencia al ataque del sustrato, debido al elevado poder corrosivo que posee este gas. Este hecho debe tenerse en cuenta desde el punto de vista de la calidad y adherencia de la película obtenida.

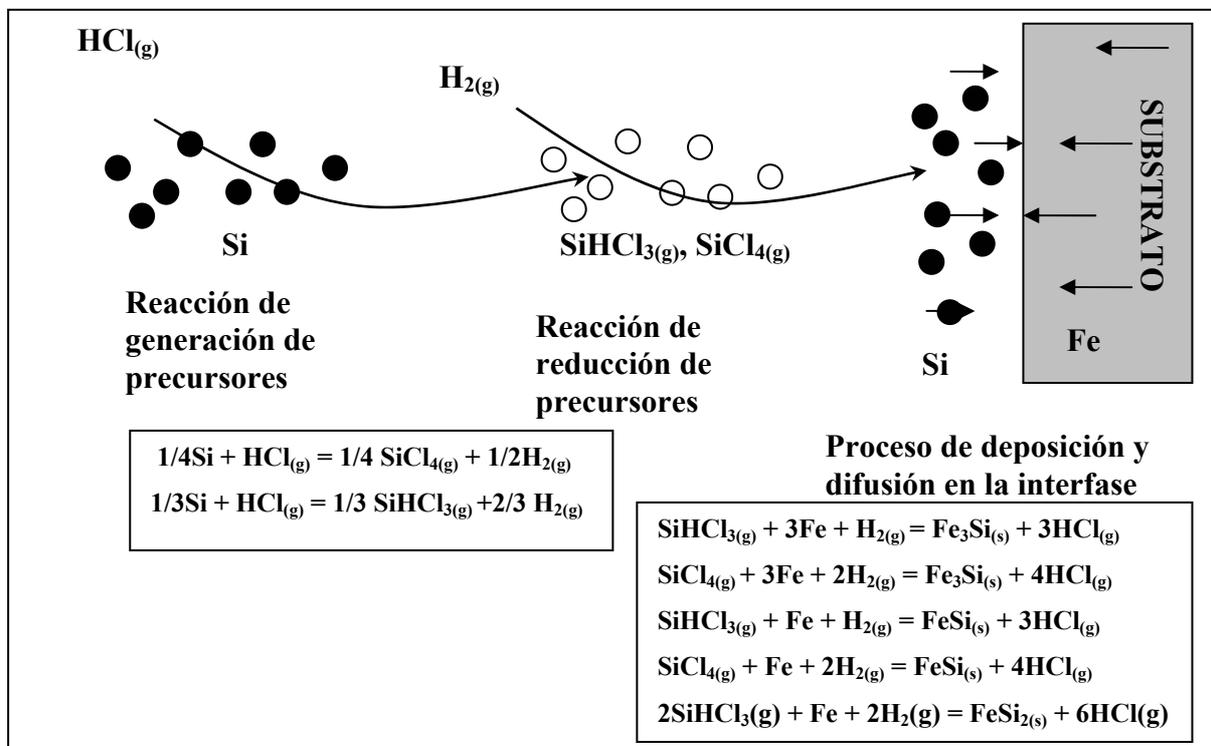


Figura 4.5.- Esquema explicativo del proceso de depósito CVD de Si mediante CVD-FBR.

En el esquema de la figura 4.5 se representa un esquema general de los procesos químicos que tienen lugar en el proceso de generación de películas de Si mediante CVD-FBR. En este proceso, son importantes en primer lugar las reacciones de generación de precursores a partir de los gases activadores, en segundo lugar las reacciones de reducción de los gases precursores sobre el sustrato, y por último los fenómenos de difusión y formación de siliciuros que tienen lugar en la interfase recubrimiento/sustrato. Los cálculos termodinámicos permiten establecer la posibilidad de reacción en el sistema y predecir la estabilidad de las especies formadas en el equilibrio. Los posibles fenómenos difusionales que tienen lugar se estudian en un epígrafe posterior (4.1.3).

b) Resultados de difracción de R-X

En este apartado se muestran los resultados de los análisis de difracción de R-X realizados sobre las diferentes muestras ensayadas bajo condiciones de temperatura y tiempo constantes, y con variación de la relación de gases activadores.

Estos resultados se recogen esquemáticamente en la figura 4.6. En la misma puede observarse como las fases que se van formando varían según varía la relación de gases activadores en el medio de reacción, a diferencia de lo que indicaban los cálculos termodinámicos realizados previamente.

Relación volumétrica $HCl_{(g)}/H_{2(g)}$	Resultados de difracción de R-X
1/15.....	AISI 304, Fe_3Si
2/15.....	AISI 304, Fe_3Si
3/15.....	AISI 304, Fe_3Si , $FeSi$
4/15.....	AISI 304, Fe_3Si , $FeSi$, $FeSi_2$
5/15.....	AISI 304, Fe_3Si , Cloruros. Desprendimiento

Figura 4.6. - Resultado de los análisis efectuados mediante difracción de R-X en los ensayos realizados con diferente relación volumétrica de gases activadores.

En todos los análisis se detecta el material base, indicativo del espesor de la película obtenida en cada caso. La formación del siliciuro $Fe_3Si_{(s)}$ también es detectada en todas

las relaciones de gases estudiadas. Para las relaciones en las que hay mayor cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ se consigue identificar fases con mayor contenido en Si. Se puede afirmar a través de estos resultados que la formación de siliciuros se ve favorecida por el mayor contenido en $\text{HCl}_{(g)}$ en el medio de reacción (a diferencia de lo que predecían los cálculos termodinámicos), pero cuando esta cantidad sobrepasa un límite se produce un desprendimiento de la película, que se observa experimentalmente, y en el análisis de difracción de R-X no se detecta la formación de siliciuros ricos en Si. En estos casos sólo se ha detectado $\text{Fe}_3\text{Si}_{(s)}$ en la superficie del sustrato. De acuerdo con el diagrama de fases del sistema Fe/Si, la formación de las diferentes fases con distintos contenidos en Si es posible en todo el rango de temperaturas (Fig.4.7)²¹⁴.

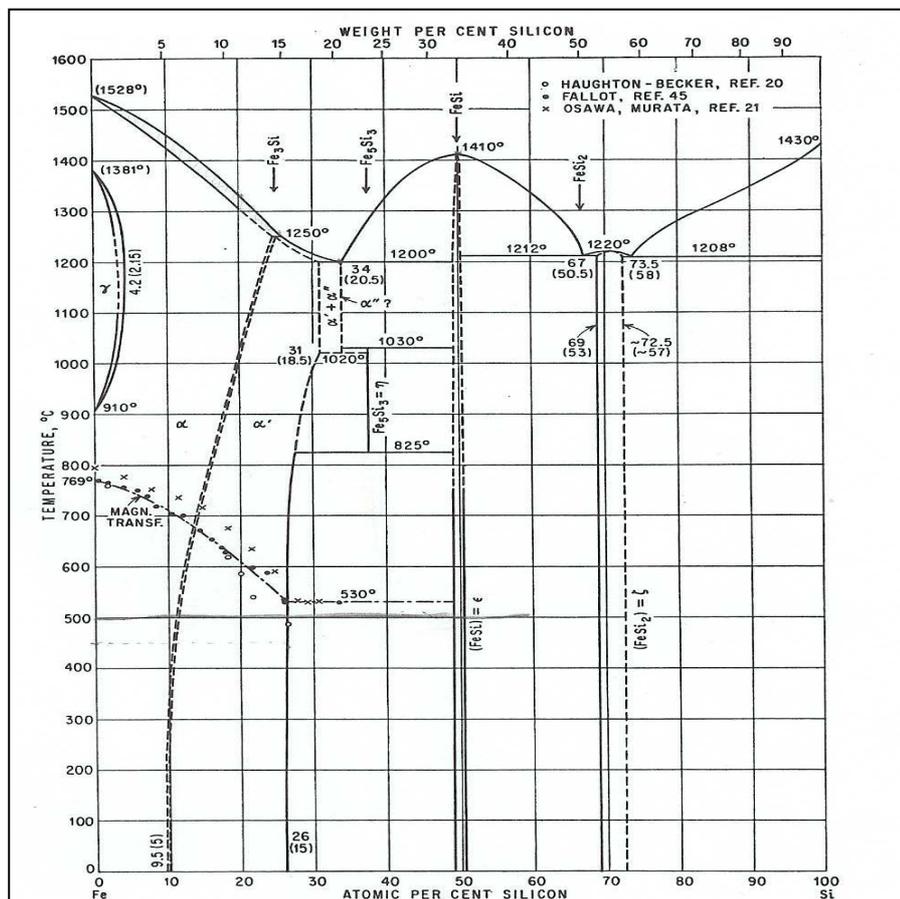


Figura 4.7. – Diagrama de estabilidad de fases del sistema Fe/Si²¹⁴.

La solubilidad del Si en la fase austenítica es muy pequeña, por lo que cuando se tiene el recubrimiento, inicialmente se presenta una fase con elevado contenido en Fe que

posee una cantidad variable de Si (Fe_3Si). La formación de esta fase se detecta para todas las relaciones de gases empleadas, conforme aumenta la relación de gases activadores en la reacción CVD la posibilidad de formar precursor es mayor y por lo tanto, la cantidad de Si disponible para generar la capa en el medio es a su vez mayor. Por ello, la formación de fases más ricas en Si (FeSi) se pueden detectar a través del análisis de R-X cuando la relación aumenta. La detección de fases con un contenido en Si muy elevado (FeSi_2) sólo es posible cuando hay en el medio de reacción gran cantidad de precursor, circunstancia que sólo se consigue cuando la cantidad de gases activadores es alta. La detección de esta fase a través de R-X no ha sido posible, en la mayoría de los casos, al producirse el desprendimiento de la capa. Por un lado, existe una relación directa entre el espesor de la capa obtenida y las fases que se identifican en la misma a través de esta técnica. Por otro lado, cuando el espesor de la película es muy grande, la tendencia de desprendimiento es también grande, y por lo tanto las fases con alto contenido en Si son arrastradas con la película desprendida. De todo esto se deduce que la película que queda adherida al sustrato y que aporta protección al mismo, posee un contenido alto en Fe y siendo su espesor no demasiado elevado.

c) Morfología superficial del recubrimiento.

A continuación se muestra el aspecto superficial que presentan las muestras recubiertas mediante CVD-FBR durante 1h, a 500°C y con diferentes proporciones de gases activadores.

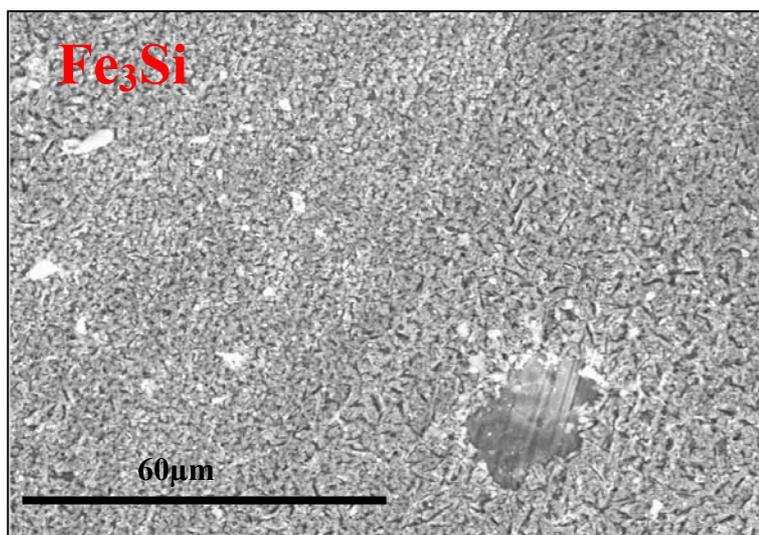


Figura 4.8.- Morfología del recubrimiento realizado mediante CVD a 500°C durante 1h y con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}=1/15$.

La figura 4.8 muestra la superficie del recubrimiento cuando la relación $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ es de 1/15 % vol, corresponde por lo tanto a los ensayos realizados con la menor cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$. El aspecto es homogéneo, con un tamaño de partícula fino y dejando percibir las líneas de desbaste inferiores. De acuerdo con los resultados del análisis R-X la capa está fundamentalmente formada por Fe_3Si . En la misma imagen se puede ver una zona donde el recubrimiento no aparece. Esto puede estar originado por un desprendimiento del mismo causado por un posible ataque localizado en esta zona por el $\text{HCl}_{(g)}$ presente en el medio, que como es sabido posee un importante carácter agresivo. En la figura 4.9 se puede observar el aspecto superficial del recubrimiento cuando la relación de gases reactivos aumenta (2/15 % vol). En ella puede apreciarse cómo el tamaño de partícula ha aumentado con respecto al que exhibía el recubrimiento correspondiente a la relación de gases activadores anterior, apreciándose una capa más compacta. Puede observarse también, como se produce un agrietamiento y levantamiento del recubrimiento más acusado que en el caso anterior. En este caso, las líneas de desbaste internas ya no son visibles como consecuencia del mayor espesor de la película. El desprendimiento de la capa no es total, y éste puede ser debido a tensiones producidas en el proceso de crecimiento y desarrollo de la película. El ahuecamiento permite a lo largo del ensayo la penetración de $\text{HCl}_{(g)}$ hacia el interior, con lo que el levantamiento de la capa progresa en la interfase avanzando a lo largo de toda la superficie. Para esta relación de gases activadores se detecta mediante análisis de difracción de R-X la formación de Fe_3Si .

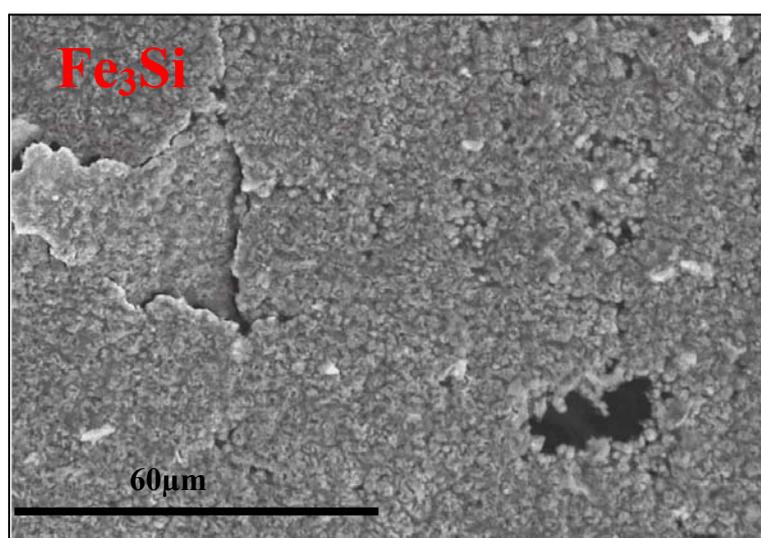


Figura 4.9. – Morfología del recubrimiento realizado mediante CVD a 500°C durante 1h y con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}=2/15$.

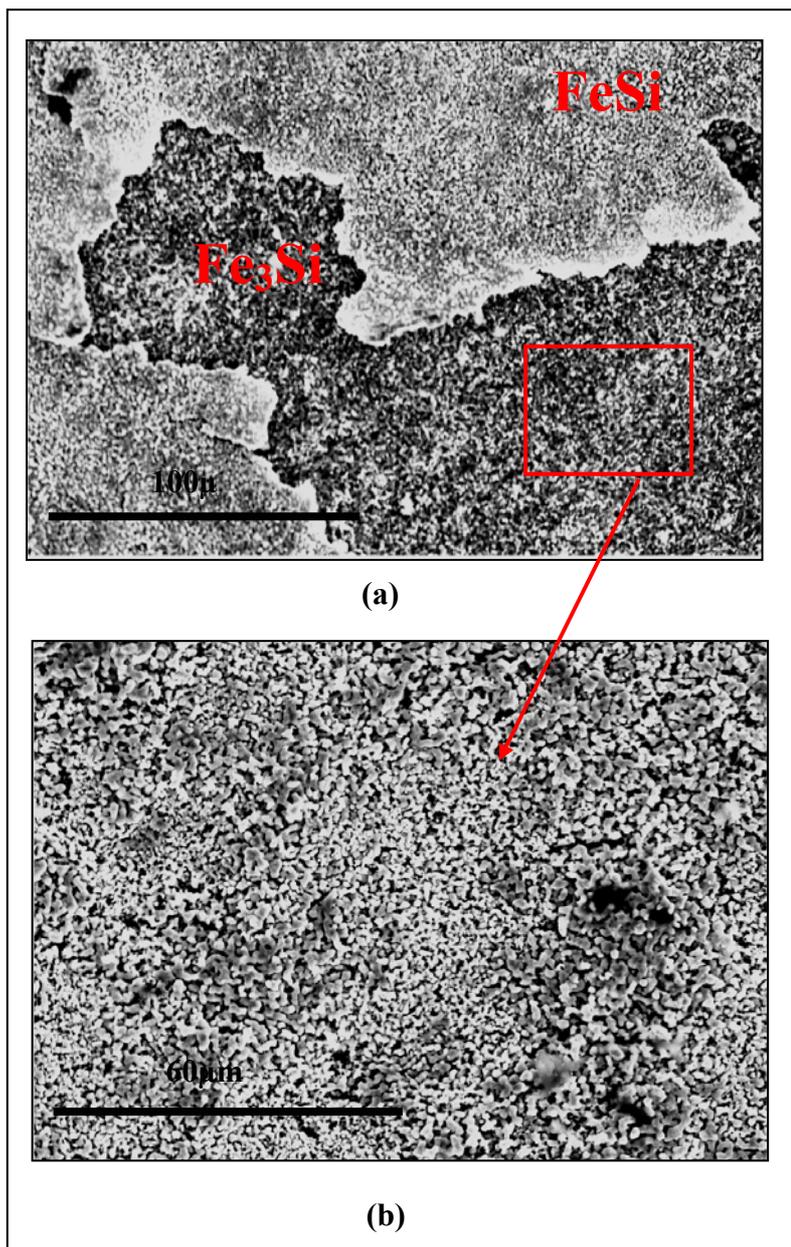


Figura 4.10.- (a) Morfología del recubrimiento realizado mediante CVD a 500°C durante 1h y con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}=3/15$. (b) Detalle de la zona más interna y adherida.

En la figura 4.10 (a) se puede observar la imagen superficial obtenida por SEM del recubrimiento realizado mediante CVD-FBR a 500°C, 1h y una relación de gases reactivos $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ de 3/15 % vol. El aspecto de este recubrimiento es compacto, con tendencia a desprenderse y provocando la formación de diferentes capas. La capa más externa y de tamaño de partícula más grande, ha dejado al descubierto la parte más interna del recubrimiento, de tamaño de partícula más fino, probablemente por desprendimiento de la primera. El desprendimiento de la película es más significativo que en los casos anteriores. En la figura 4.10 (b) se aprecia el detalle de la zona interna del recubrimiento, es evidente la forma esférica de las partículas depositadas, indicativo

de la formación de los núcleos iniciales y su anclaje al sustrato, con un crecimiento de partícula aún no desarrollado. Esta zona más interna presenta el mismo aspecto que el que presentaba el recubrimiento realizado con la menor relación de gases, formado por numerosos núcleos que cubren la superficie de forma homogénea y con un crecimiento menos desarrollado. El recubrimiento ha ido creciendo a capas, en aquellas zonas donde se produjeron levantamientos y/o desprendimientos; donde además se ha favorecido la penetración de $\text{HCl}_{(g)}$, en estas zonas la capa ha presentado una mayor facilidad a desprenderse. El desprendimiento de la película se produce una vez finalizado el ensayo, y en la mayoría de los casos, en el proceso de lavado posterior. Esto puede ser debido a la facilidad de hidratación que tienen los cloruros de hierro que pueden formarse por la reacción con el $\text{HCl}_{(g)}$, y posiblemente a la fragilidad de las fases que integran el recubrimiento. Según los resultados de difracción de R-X la zona más interna podría estar constituida por Fe_3Si y la capa con tendencia al desprendimiento por la fase FeSi . En la figura 4.11 (a) y 4.11 (b) se observa la morfología del recubrimiento realizado con una relación volumétrica de gases $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}$ de 4/15 % vol. Al igual que en el caso anterior, la formación de capas sucesivas es evidente, pero en este caso, el aspecto de las partículas que forman el recubrimiento ha perdido su forma esférica y se consolidan para formar una película más compacta. Los núcleos han crecido, eliminando así la porosidad del recubrimiento. La capa más interna es continua y puede apreciarse la tendencia a agrietarse, a lo que puede colaborar la acción del $\text{HCl}_{(g)}$, con el consiguiente proceso de desprendimiento. En este caso la cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ en el medio de reacción es muy grande y el ataque y penetración del mismo es importante. El detalle de la zona más interna permite observar la aparición de grietas en el recubrimiento. La capa más externa presenta un aspecto más compacto pero con poco poder protector debido a su falta de adherencia. El análisis de difracción de R-X en este caso pudo determinar la formación de siliciuros con alto contenido en Si (FeSi_2), probablemente localizado en la zona más externa del recubrimiento.

La figura 4.12 muestra el aspecto del recubrimiento realizado con una relación de gases reactivos elevada ($\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}$ de 5/15 % vol). El agrietamiento y desprendimiento de las capas es pronunciado, las partículas de una misma capa están firmemente consolidadas, pero con una adherencia entre capas muy escasa. Además, esta cantidad de gas agresivo tan elevada puede producir un ataque tanto del sustrato como de la propia película formada.

La influencia que tiene la variación de la relación de gases es fundamental en la forma de crecimiento de la película y la adherencia que ésta presenta. Cuando existe poca cantidad de gas activador, y por lo tanto la posibilidad de producción del precursor de la reacción de CVD es menor, el recubrimiento presenta un aspecto homogéneo. El anclaje de las primeras partículas de recubrimiento se produce de forma generalizada sobre toda la superficie y el crecimiento no se produce a una velocidad elevada, favoreciéndose la formación de Fe_3Si sobre el sustrato.

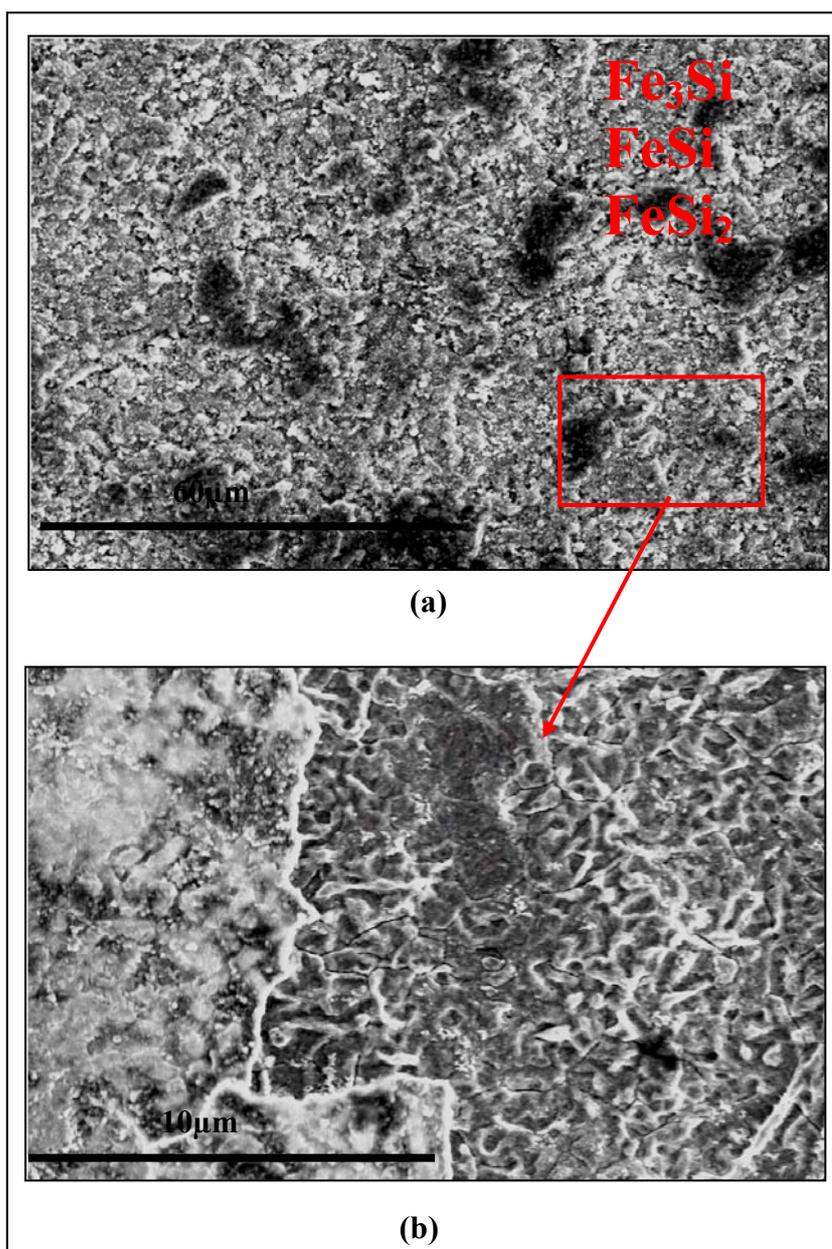


Figura 4.11.- (a) Morfología del recubrimiento realizado mediante CVD a 500°C durante 1h y con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}=4/15$. (b) Detalle de la morfología de la zona más interna y adherida.

Conforme va aumentando la cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ en el medio, el recubrimiento se hace más grueso. A su vez la elevada cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ provoca en determinadas zonas la aparición de poros que produce el desprendimiento de la película por falta de adherencia. Este aumento lleva asociado el enriquecimiento de la capa en Si para formar siliciuros del tipo FeSi y FeSi_2 , que tienen elevada tendencia a desprenderse.

Cuando la cantidad de precursor presente es elevada aparece un fenómeno competitivo entre el desprendimiento y la posible adherencia del recubrimiento, correspondiente con el ataque y depósito paralelo de capas que ocasiona un sistema de tipo multicapa de escasa protección.

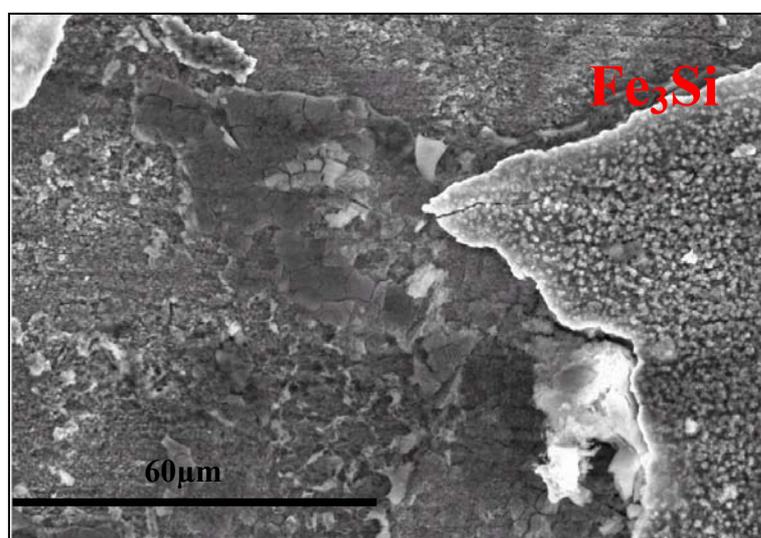


Figura 4.12- Morfología del recubrimiento realizado mediante CVD a 500°C durante 1h y con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}=5/15$. Zona más externa y con tendencia al desprendimiento.

d) Análisis EDS de los recubrimientos.

En la figura 4.13 se recoge la variación del % atómico de cada uno de los elementos presentes en el recubrimiento realizado mediante análisis EDS sobre la superficie. Según aumenta la relación de gases activadores, el porcentaje de elementos varía.

Para todas las relaciones de gases activadores estudiadas, la cantidad de Fe detectada mediante el análisis es siempre muy superior a la del resto de los elementos, alcanzando un mínimo para la relación $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 4/15, situándose en torno al 35%. Para esta

misma relación el contenido superficial en Ni de las muestras aumenta, superando el 10%. Sin embargo el contenido en Cr es máximo para una relación $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 3/15. Por último el % de Si presente en la película es máximo (en torno al 30%) para la relación $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 4/15. Cuando la relación de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ es del 5/15, la cantidad de Si que constituye el recubrimiento desciende bruscamente. A la vista de estos resultados se confirmaría que las fases constituyentes del recubrimiento varían en función de la relación de gases activadores empleadas en la realización de los depósitos de Si. Al ser éste un análisis superficial, correspondiente a recubrimientos de poco espesor, estos datos solo pueden considerarse como una primera aproximación de cuales pueden ser las condiciones optimas para la realización de recubrimientos.

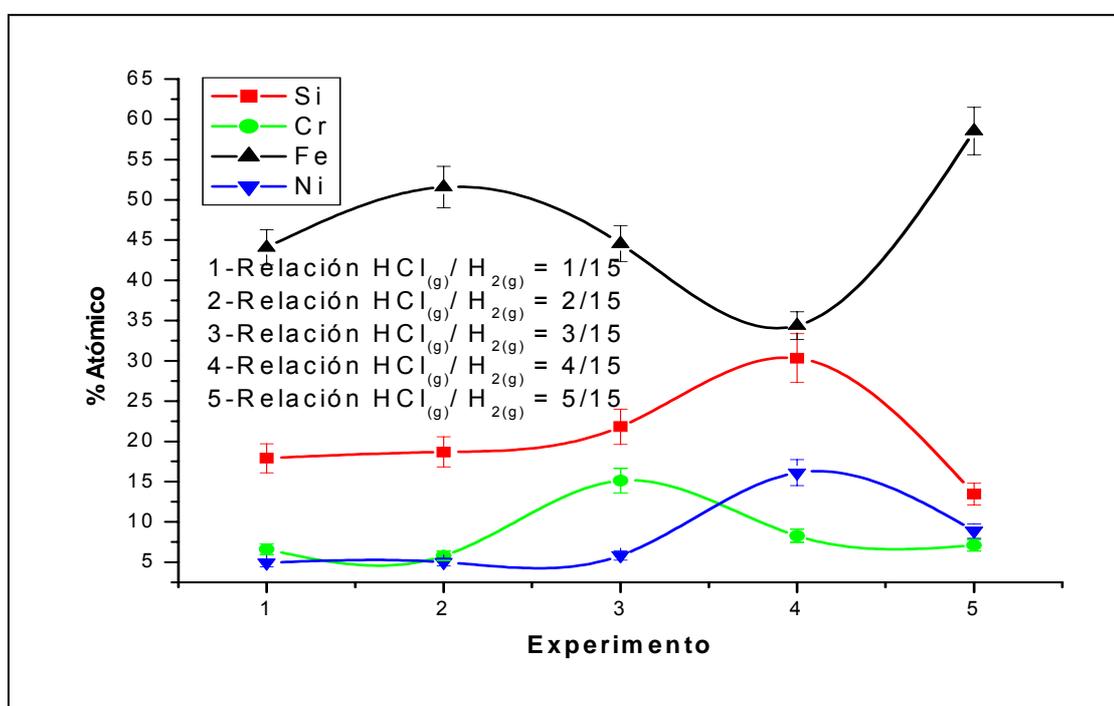


Figura 4.13.- Distribución superficial de elementos en el recubrimiento protector en función de la relación volumétrica de gases activadores.

En la figura 4.14 se recoge el detalle de la zona superior del diagrama de la figura 4.13. Se especifican en este diagrama diferentes zonas correspondientes con las diferentes relaciones de gases activadores utilizadas:

- Zona 1. Relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 1/15. (% vol). En este caso la cantidad relativa de Fe y Si corresponde con la formación del siliciuro de hierro con elevado contenido en Fe (Fe_3Si).

Resultado que está en concordancia con el análisis de difracción de R-X realizado.

- Zona 2. Relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 2/15. (% vol). En este ensayo aumenta el porcentaje de $\text{HCl}_{(g)}$ en el medio y con ello aumenta el rendimiento de la reacción de depósito obteniéndose una capa con mayor contenido en Si, que a su vez va perdiendo adherencia. De acuerdo con este análisis, la capa obtenida bajo estas condiciones estaría formada básicamente por Fe_3Si .
- Zona 3. Relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 3/15. (% vol). En esta zona ocurre un cambio de naturaleza en la capa, observándose como el porcentaje relativo de Fe presente en el recubrimiento disminuye, a la vez que aumenta el de Si. En este caso la capa comienza a enriquecerse en este elemento y estaría formada por Fe_3Si y FeSi .
- Zona 4. Relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 4/15. (% vol). En esta zona la cantidad de Si detectada mediante el análisis EDS es máxima y de acuerdo con los resultados obtenidos mediante la difracción de R-X, este elemento junto con el Fe podría estar formando diferentes siliciuros de hierro (Fe_3Si , FeSi , FeSi_2).
- Zona 5. Relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 5/15. (% vol). Para esta relación de gases activadores se observa que la película disminuye su contenido en Si de forma importante. En este punto el desprendimiento de la película es importante y los siliciuros enriquecidos en Si serían arrastrados con la zona de capa desprendida, por lo que su identificación mediante la técnica de difracción de R-X no sería posible.

La cantidad relativa de elementos diferentes para cada relación de gases es función directa de la capacidad de difusión de cada elemento a través de la película. Esta capa se va enriqueciendo cada vez más en siliciuros que tienen mayor contenido en Si. En estas circunstancias la difusión del hierro hacia el exterior está favorecida frente a la difusión que experimenta el Si en sentido contrario. Cuando las condiciones de experimentación llevan asociadas una cantidad de $\text{HCl}_{(g)}$ elevada ($\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ del 5/15), se ha comprobado la tendencia que esta capa tiene para desprenderse, de ahí que el porcentaje de elementos disminuya hasta alcanzar prácticamente los valores iniciales. Esto confirmaría la teoría de que la formación de la película sigue un proceso alternado,

cuando la capa externa con mayor contenido en Si se desprende, deja al descubierto una capa interna con un menor contenido en Si. Cuando la cantidad de gases activadores es elevada, aparece en los recubrimientos un aumento significativo de Ni, que a su vez se encuentra asociado a un aumento de Si. Esto podría indicar una tendencia a la formación de siliciuros de Ni cuando la relación de gases es 5/15, aunque no se ha podido comprobar la formación de estas fases mediante ningún método de análisis empleado en la identificación de recubrimientos.

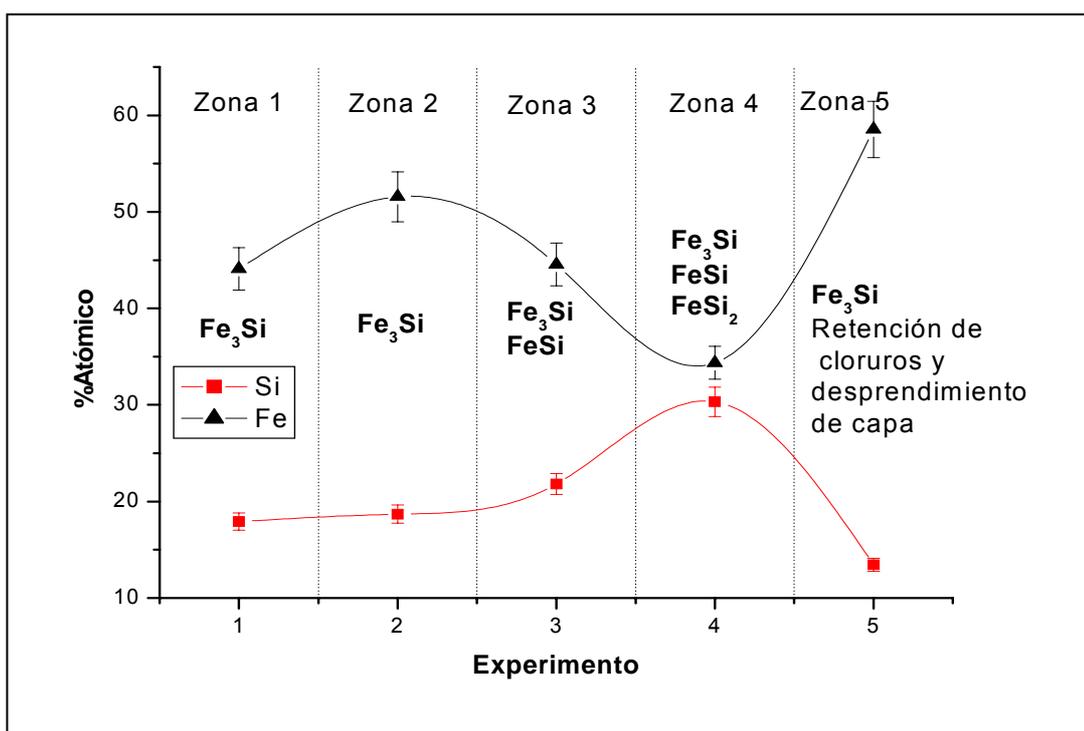


Figura 4.14.- Detalle correspondiente a la figura 4.12.

La formación de siliciuros de hierro con mayor contenido en Si es posible, aunque presenten constantes de equilibrio relativamente bajas a la temperatura de trabajo. Esto es así pues debe tenerse en cuenta que el sistema no opera en condiciones de equilibrio, de hecho existe una cantidad de H_{2(g)} en exceso que provoca desplazamientos de estos equilibrios. Es importante la posibilidad de formación de cloruros de hierro que pueden producir efectos negativos en la estabilidad y propiedades de los recubrimientos.

En la figura 4.15 se ve la relación que existe entre el espesor de película que se consigue y el contenido que posee ésta en Si con la variación de la relación de gases activadores.

Está claro que el aumento en $\text{HCl}_{(g)}$ en el medio de reacción favorece tanto el espesor de la película generada como el contenido en Si que ésta posea. Cuando la relación de gases es muy elevada comienza a disminuir tanto el contenido en Si como el espesor. Realmente lo que ocurre en este punto no es un retroceso en la reacción de CVD, sino lo que experimentalmente sucede es un desprendimiento importante de la película, que ocasiona este aparente descenso del rendimiento de la reacción de depósito. Este desprendimiento, como ya se ha indicado, se debe a la posible presencia de $\text{HCl}_{(g)}$. Esto es fácilmente entendible desde el punto de vista del ataque que genera el gas activador (que posee un importante poder agresivo) por lo que cuando existe en el medio en cantidades elevadas, el ataque químico es importante, tanto del sustrato como del recubrimiento y provoca el desprendimiento del mismo.

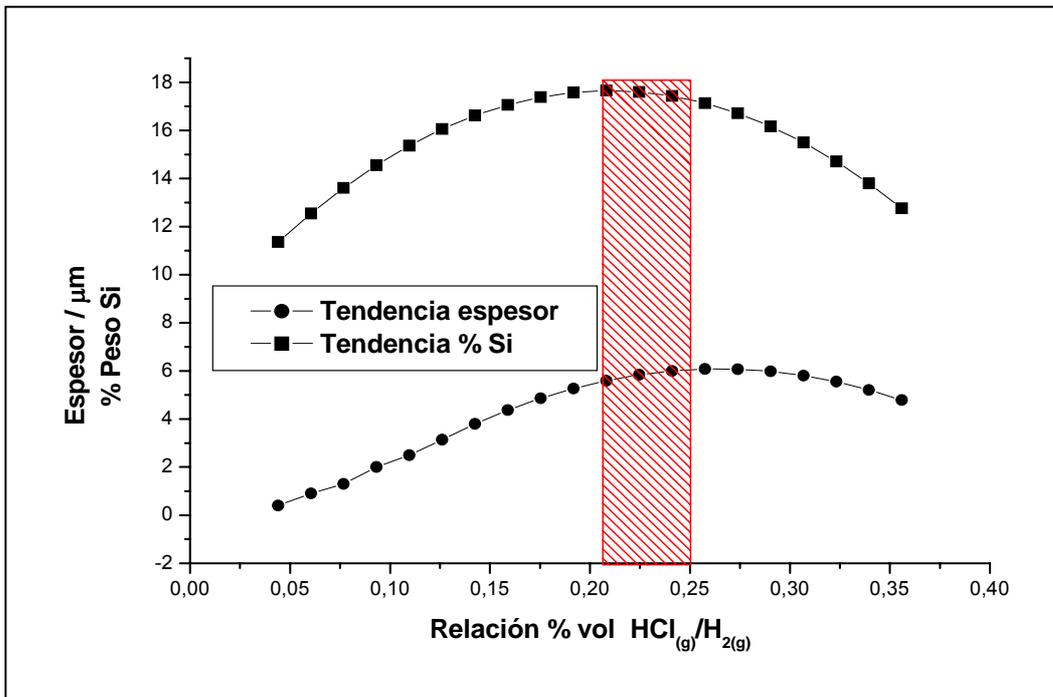


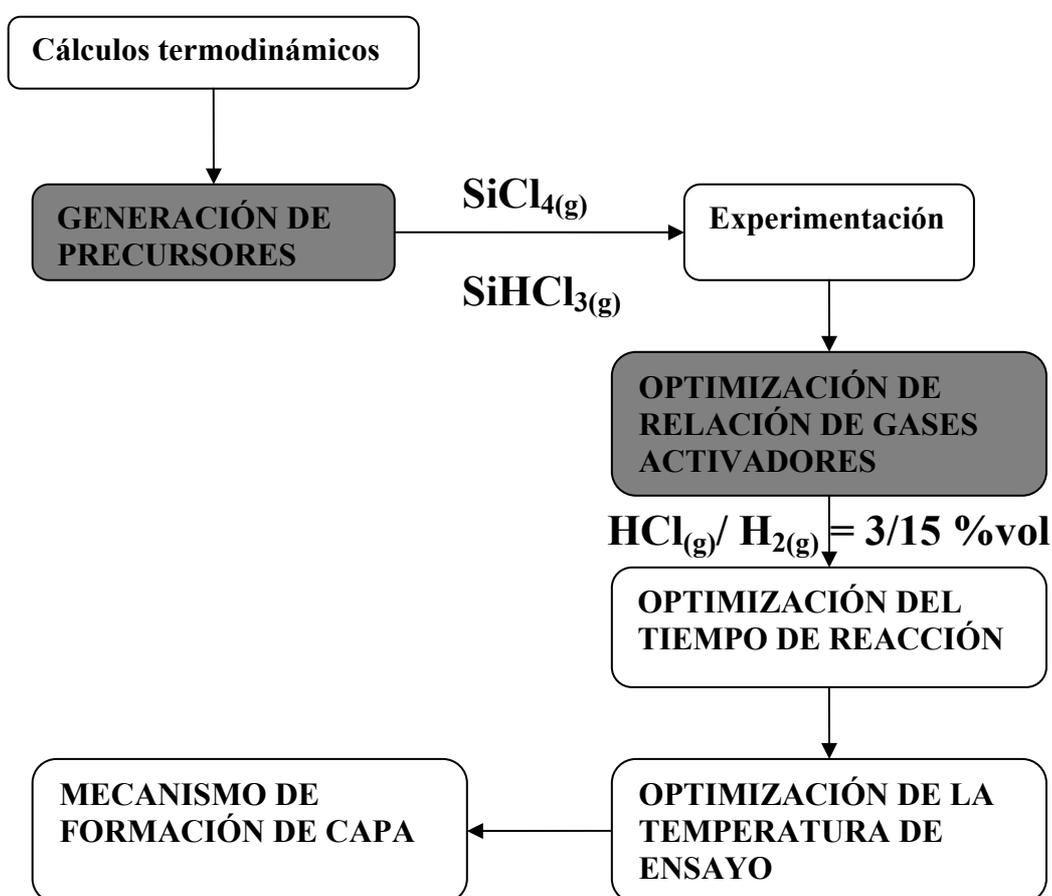
Figura 4.15.- Variación del % de Si en el recubrimiento y espesor de la capa en función de la variación de gases activadores.

Resulta interesante comprobar, como tanto el espesor de la capa, como el porcentaje de Si en la película, sigan una misma tendencia con la variación de gases activadores en el medio de reacción (Figura 4.15). Este comportamiento pasa por un máximo en torno a una relación de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ de 3/15 %vol. El descenso en ambas

magnitudes (espesor y porcentaje de Si) se debe fundamentalmente a desprendimiento de la película.

De lo anteriormente expuesto se deduce que la relación volumétrica de los gases activadores juega un papel importante en el diseño de los experimentos. En primer lugar porque esta relación debe asegurar la formación de gases precursores, en segundo lugar no debe impedir la reacción de depósito y causar daño a la película formada, y por último debe permitir la formación de las fases estables que conforman el recubrimiento protector. Para la temperatura y tiempo estudiados en esta sección puede decirse que la relación óptima de realización de recubrimientos es de $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}=3/15$ %vol. En las condiciones fijadas esta relación permite la obtención de películas de adherencia aceptable, composición química adecuada y calidad tolerable.

Siguiendo el esquema inicial de planteamiento, una vez establecida la relación de gases óptima se estudia cual sería el tiempo de ensayo que proporcione mejores resultados.



4.1.3 Influencia del tiempo. $T=500^{\circ}\text{C}$ y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$.

Para el estudio de la influencia del tiempo en la obtención de recubrimientos de Si mediante CVD-FBR, se toman como referencia los ensayos realizados con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ de 3/15 % vol y una temperatura de 500°C , ya que como se comprobó en el apartado anterior, con estas condiciones de ensayo se consiguen los recubrimientos de mejor calidad. Con relaciones de gases activadores inferiores, los espesores que se conseguían eran pequeños, y con relaciones más elevadas los recubrimientos tendían a desprenderse, aun cuando su espesor fuera grande.

a) Morfología superficial de los recubrimientos.

La figura 4.16 muestra el aspecto superficial del recubrimiento realizado a 500°C , con una relación volumétrica de gases activadores de 3/15 y durante 5 min. En ella puede apreciarse un recubrimiento donde las partículas que lo forman son de pequeño tamaño. Se distinguen los límites de grano del material base. Es destacable también la apariencia de ahuecamiento del recubrimiento, con una falta de adherencia importante. El análisis de difracción de R-X no da información de las fases que aparecen en este caso.

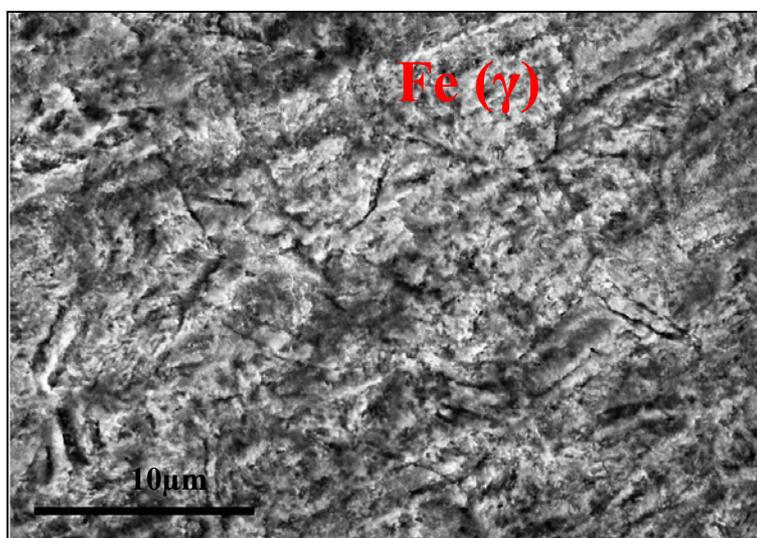


Figura 4.16.- Morfología de la muestra recubierta mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ y durante 5 min.

En la figura 4.17 se observa el aspecto que presenta el recubrimiento cuando el ensayo se realiza durante 10 min. El recubrimiento así obtenido adquiere mayor consistencia y, como muestra la imagen, está formado por numerosas agrupaciones esferoidales distribuidas homogéneamente y de mayor tamaño. El espesor que presenta en este caso

el recubrimiento es notablemente mayor que para el caso anterior de 5 min de reacción. Mediante la técnica de difracción de R-X se pudo identificar la formación de Fe_3Si .

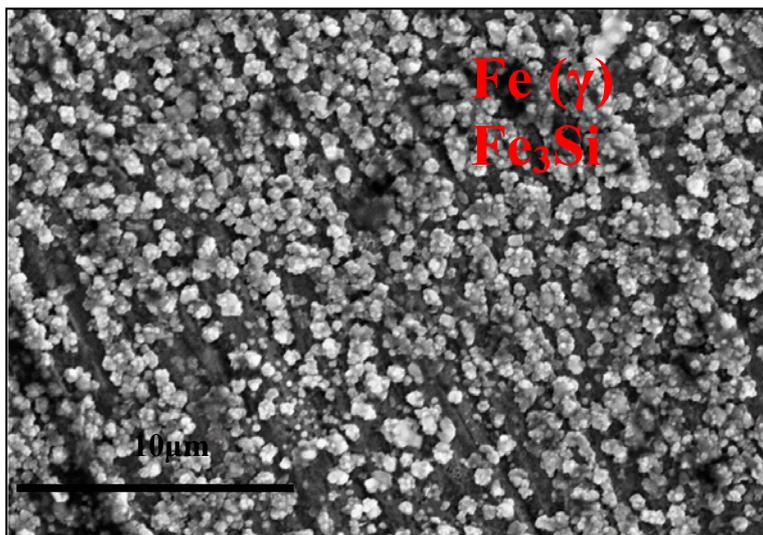


Figura 4.17.- Morfología de la muestra recubierta mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ y durante 10 min.

Cuando el tiempo de reacción aumenta a 15 min los núcleos de crecimiento se desarrollan hasta el punto de fusionarse para consolidar la capa protectora, disminuyendo la porosidad de la misma. En este caso el recubrimiento está más denso aunque aparecen zonas donde el recubrimiento se ha desprendido generando zonas preferentes para un posible ataque del gas agresivo (Fig. 4.18).

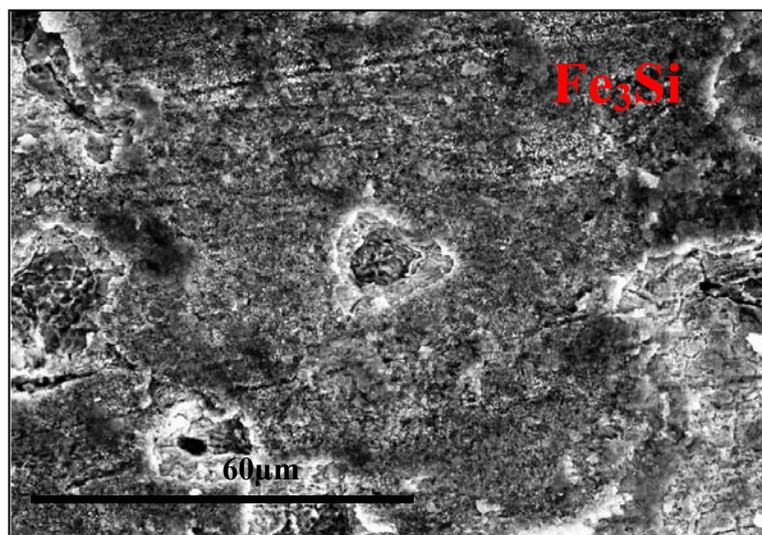


Figura 4.18.- Morfología de la muestra recubierta mediante CVD a 500°C durante 15 minutos con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$.

En la figura 4.19 puede verse el aspecto superficial de la película protectora obtenida cuando el tiempo empleado en la realización del depósito aumenta a 30 min. En esta

imagen se observa la aparición de huecos en la película, dejando al descubierto una estructura de capas solapadas de zonas más internas. Sin embargo, en las zonas donde este fenómeno no se ha producido, el espesor y compacidad del recubrimiento es importante. Es significativo ver como en los puntos de desprendimiento de capa puede apreciarse en el interior zonas de crecimiento de película.

Los huecos que aparecían a tiempos menores se hacen ahora más grandes y continuos, por lo que la penetración del $\text{HCl}_{(g)}$ a través de estas zonas se ve ahora facilitada. Un aumento en el tiempo produciría un proceso de ataque simultáneo al de formación de capa como ocurría con un aumento en la relación de gases activadores de la reacción de depósito. Las partículas de depósito de una misma capa tienden a crecer hasta conseguir la continuidad y homogeneización de la misma. Para la película obtenida a tiempos menores, la fusión de estas partículas no es completa, y por lo tanto la porosidad de las capas formadas es grande. En estas condiciones la posibilidad de ataque se hace mayor. Si el tiempo aumenta, la porosidad disminuye y el $\text{HCl}_{(g)}$ tiene menos facilidad para penetrar hacia el interior. Pero en aquellas zonas donde se ha producido previamente el ataque no se regenera la capa protectora y permite que el agente agresivo siga produciendo ataque y finalmente, pueda provocar el desprendimiento de la película y por lo tanto pérdida de la eficacia protectora.

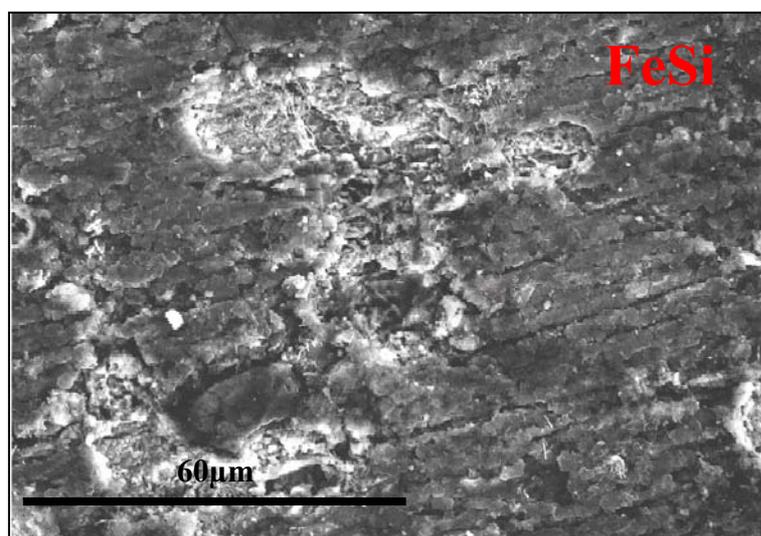


Figura 4.19.- Morfología de la muestra recubierta mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)} = 3/15$ y durante 30 min.

Esto puede observarse en la figura 4.20 (recubrimiento realizado durante 1h), se advierte como estos crecimientos progresan fusionando en determinados puntos. En la

imagen se observa la formación de estructuras poligonales, características de un crecimiento cristalino. Este crecimiento cristalino puede provocar tensiones que rompan el recubrimiento y lo desprendan. Además, se distingue la formación de poros, posiblemente por la acción de los cloruros retenidos en la zona de interfase. Igual que ocurría con la variación de la relación de gases activadores, la variación en el tiempo de ensayo influye en la formación de las diferentes fases. Conforme aumenta el tiempo de reacción, las fases que se generan tienen mayor contenido en Si. Cuando el tiempo es menor (inferior a 10 min) la reacción de depósito posibilita la formación de un recubrimiento constituido por una solución sólida de Fe en la que el Si se incorpora a la austenita, provocando una alfaenización de ésta (el análisis de difracción de R-X realizado sobre la muestra indica la formación de la fase α). El hierro difunde hacia la capa y va aumentando la incorporación del Si a la misma, en este mismo sentido aumenta la alfaenización. Cuando el tiempo de ensayo aumenta, aumenta la cantidad de Si incorporado, lo que provoca la formación de siliciuros ricos en Fe (Fe_3Si). Cuando el tiempo de ensayo supera los 30 min se puede formar, en la parte externa de la capa, el siliciuro con mayor contenido en Si, FeSi , permaneciendo en la interna una fase rica en Fe que permanece adherida. Cuando el tiempo supera los 60 min puede originarse la formación del siliciuro con mayor cantidad de Si, FeSi_2 , en este momento el espesor de la capa es grande y se producen desprendimientos en la película. Esto lleva asociado a su vez, la formación de grietas y huecos que permiten el acceso del $\text{HCl}_{(g)}$ hacia la interfase lo que acelera su desprendimiento.

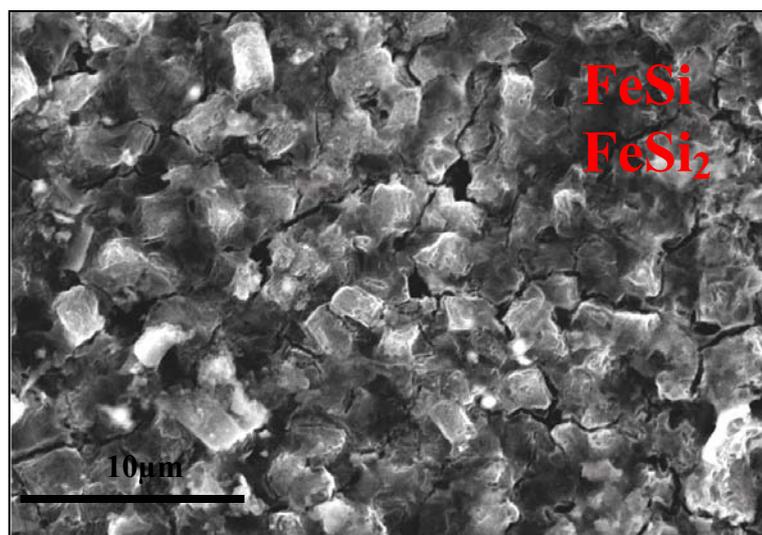


Figura 4.20.- Morfología de la muestra recubierta mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)} = 3/15$ y durante 60 min.

En la figura 4.21 se muestra la distribución superficial de elementos en las diferentes capas de depósito para los diferentes tiempos de ensayo. Para tiempos pequeños se observa la alfafeización del sustrato, comenzando la difusión del Fe hacia la capa que se forma, con una incorporación de Si pequeña. Cuando el tiempo aumenta a 30 min la presencia de silicio se hace mayor y posibilita la formación del Fe_3Si . Según aumenta el tiempo se va incorporando mayor cantidad de Si y se forman siliciuros con mayor contenido en este elemento. Para tiempos superiores a 60 min se ve como aparece una disminución en el contenido de los elementos del sustrato, indicativo de la poca difusión que estos sufren. Los fenómenos de difusión que intervienen en el proceso juegan un papel importante en la formación de los recubrimientos y más importante aún, en la naturaleza química que éstos posean.

La figura 4.22 recoge la evolución que experimenta el espesor de la capa protectora en función del tiempo. Se deduce que el espesor puede aumentar de forma parabólica con el tiempo, llegando a un punto (tiempos superiores a 1 h), donde el desprendimiento de la capa es acusado, perdiendo así el carácter protector de la misma. La influencia del tiempo en la formación del depósito sigue una tendencia similar a la influencia que tenía la relación de gases activadores.

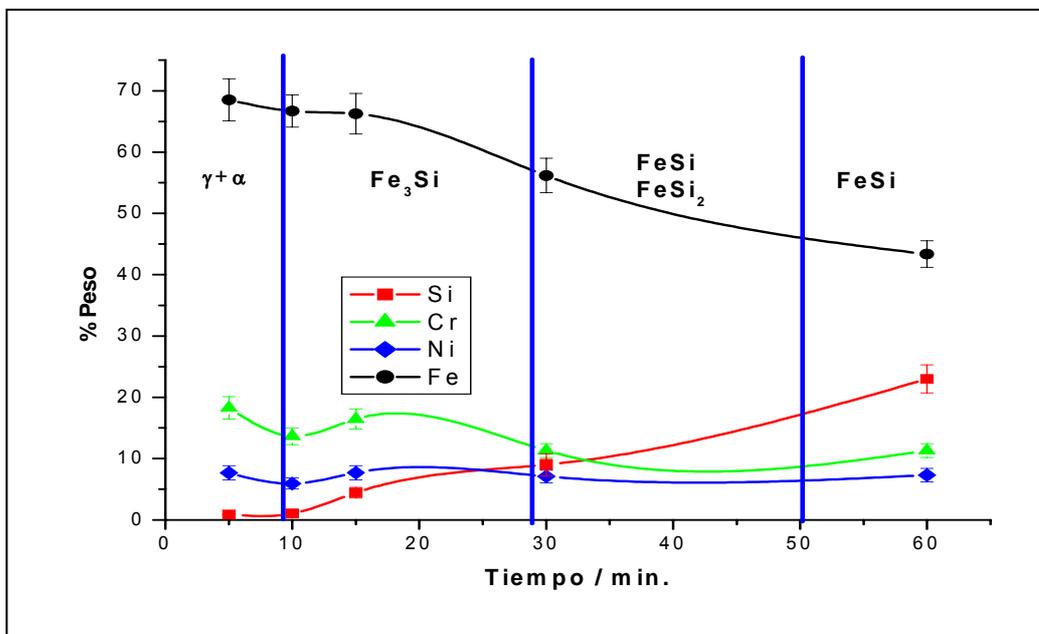


Figura 4.21.- Análisis superficial de distribución de elementos en el recubrimiento en función del tiempo de reacción.

Un incremento en el tiempo de reacción debería provocar un aumento en el espesor de la capa protectora, y de hecho esto es lo que se produce, pero el aumento excesivo en el espesor ocasiona un desprendimiento masivo de dicha capa. Para tiempos muy cortos (5 min) y una relación de gases y temperaturas determinadas (500°C , $\text{HCl}_{(\text{g})}/\text{H}_{2(\text{g})} = 3/15$ %vol) se consigue un espesor pequeño. En estas condiciones el tiempo empleado es suficiente como para fijar los primeros núcleos, pero no para facilitar el crecimiento de éstos. Por otro lado, podría decirse que cuando el tiempo transcurrido en el depósito es pequeño, se produce inicialmente un ataque por parte del $\text{HCl}_{(\text{g})}$ que no reacciona con el silicio del lecho fluidizado y daña la superficie del material a recubrir. Cuando el tiempo del ensayo aumenta (10 min), realizado bajo las mismas condiciones de temperatura y relación de gases, los núcleos iniciales de anclaje comienzan a crecer con aspecto esferoidal. En estas condiciones las partículas crecen aisladas sin consolidar entre ellas, con lo que la compacidad del recubrimiento es escasa. No se producen frentes preferentes de crecimiento, que provoquen tensiones entre las diferentes zonas, lo que asegura la uniformidad y ausencia de agrietamiento de la capa. Cuando el tiempo sigue aumentado (15 min), estos núcleos comienzan a consolidar conformando una capa compacta. Al seguir aumentando el tiempo de ensayo (30 min) aparecen determinadas zonas del recubrimiento agrietadas, con desprendimientos de la capa. En estos puntos la posibilidad de penetración del agente agresivo $\text{HCl}_{(\text{g})}$ está favorecida y por lo tanto la posibilidad de ataque a través de estas zonas, aunque como las condiciones de reacción de depósito se mantienen, sigue paralelamente generándose película protectora. Este efecto se agudiza cuando el tiempo aumenta aún más. Cuando el tiempo de reacción es de 60 min la morfología que presenta el recubrimiento cambia, y los núcleos esféricos adquieren un aspecto poligonal, como consecuencia del desarrollo y crecimiento de los mismos.

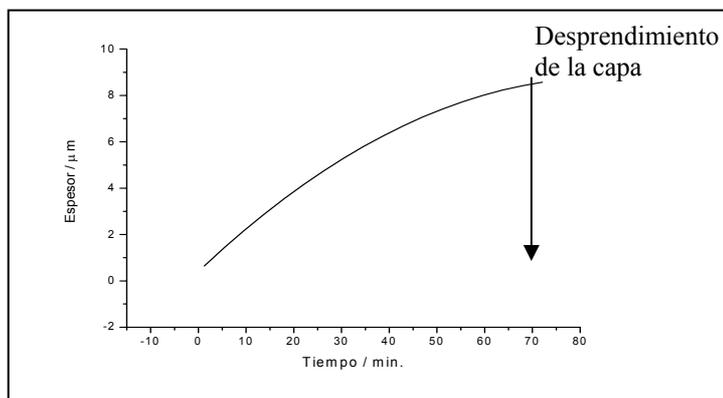


Figura 4.22.- Espesor de las capas generadas mediante CVD a 500°C , con una relación $\text{HCl}_{(\text{g})}/\text{H}_{2(\text{g})}=3/15$ para los diferentes tiempos ensayados.

El agrietamiento y desprendimiento podría justificarse mediante dos causas diferentes y paralelas. Por un lado el $HCl_{(g)}$ es un agente altamente agresivo y podría realizar un ataque selectivo del recubrimiento para la formación de cloruro de Fe. Por otro lado el avance de la reacción de depósito continúa, lo que ocasiona un crecimiento de película que desencadene tensiones en la interfase y provoque agrietamientos.

Según avanza la reacción de depósito las capas se van enriqueciendo en Si con el tiempo. En este punto la formación de una capa gruesa dependerá de la facilidad que el silicio tenga para difundir hacia el material base. Por lo tanto hay que considerar cual es la facilidad de difusión o no de este elemento para comprobar la posibilidad de adherencia de la capa formada.

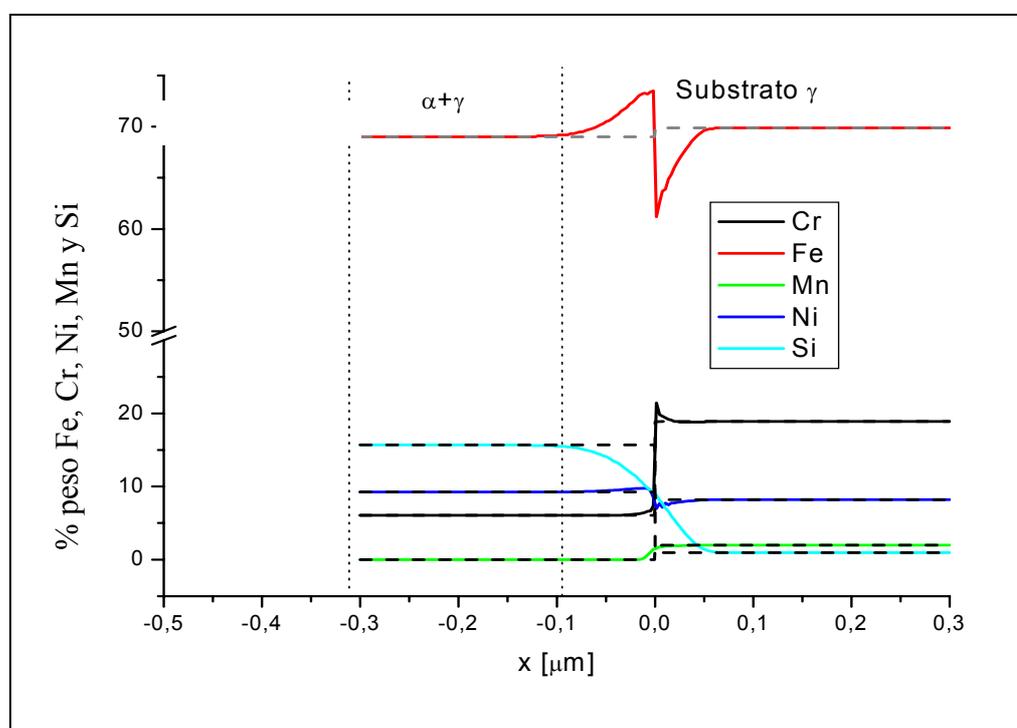


Figura 4.23.- Simulación por DICTRA de la difusión de elementos en la zona de interfase: $T=550^{\circ}\text{C}$ y 10 h.

La figura 4.23 muestra el cálculo teórico obtenido mediante DICTRA, del proceso de difusión en la zona de interfase que se genera durante el proceso de depósito de Si mediante CVD. Del análisis de este diagrama se deduce la diferencia de velocidad de difusión que tienen los diferentes elementos constituyentes del sustrato. Se observa

como el cálculo permite establecer una zona cercana al posible recubrimiento, donde se produce una tendencia a la alfagenización del sustrato, como consecuencia de la presencia del Si. Además este silicio apenas difunde hacia el sustrato, quedando retenido en esta zona. El hierro difunde rápidamente hacia el recubrimiento, y lo hace tanto más rápido cuanto mayor es la cantidad de Si presente. Sin embargo, el Si presenta una velocidad de difusión baja comparada con la de Fe. Esta diferencia de velocidades de difusión hace que, por un lado, la película obtenida se enriquezca en hierro y por otro, debido a la diferencia entre los coeficientes de difusión, se generen poros en la zona de interfase por efecto Kinkerdall. Por otro lado tanto el Cr como el Ni apenas sufren difusión hacia el exterior, por lo que no se incorporan a la película. A partir de esta simulación se podría establecer que en el proceso de generación del recubrimiento se formará una capa protectora, que conforme aumente en espesor se irá enriqueciendo en Fe, que difunde desde el material base.

En el esquema de la figura 4.24 se representa el fenómeno de difusión que puede tener lugar en la formación del recubrimiento. Como consecuencia de la diferencia de coeficientes de difusión que presentan el Fe y el Si, la capa se va enriqueciendo en Fe hasta formar el siliciuro Fe_3Si . El Si difunde lentamente hacia el interior del sustrato provocando una alfagenización de la zona externa. Conforme avanza la reacción de depósito pueden formarse en la zona más externa del recubrimiento siliciuros con mayor contenido en Si. Este hecho se trata de comprobar a través de los resultados experimentales que se presentan a continuación.

b) Análisis del corte transversal del recubrimiento.

En las figuras 4.25-4.27 se muestran las micrografías realizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de los cortes transversales de las capas obtenidas, junto con los análisis EDS en línea, de los recubrimientos de Si realizados para diferentes tiempos.

En las micrografías puede comprobarse como el grosor de la película formada aumenta con el aumento del tiempo de reacción ($6\mu m$ para 15 min, $8\mu m$ para 30 min y $10\mu m$ para 60 min) aumentando en este mismo sentido la porosidad de la capa y el contenido en Si de la misma.

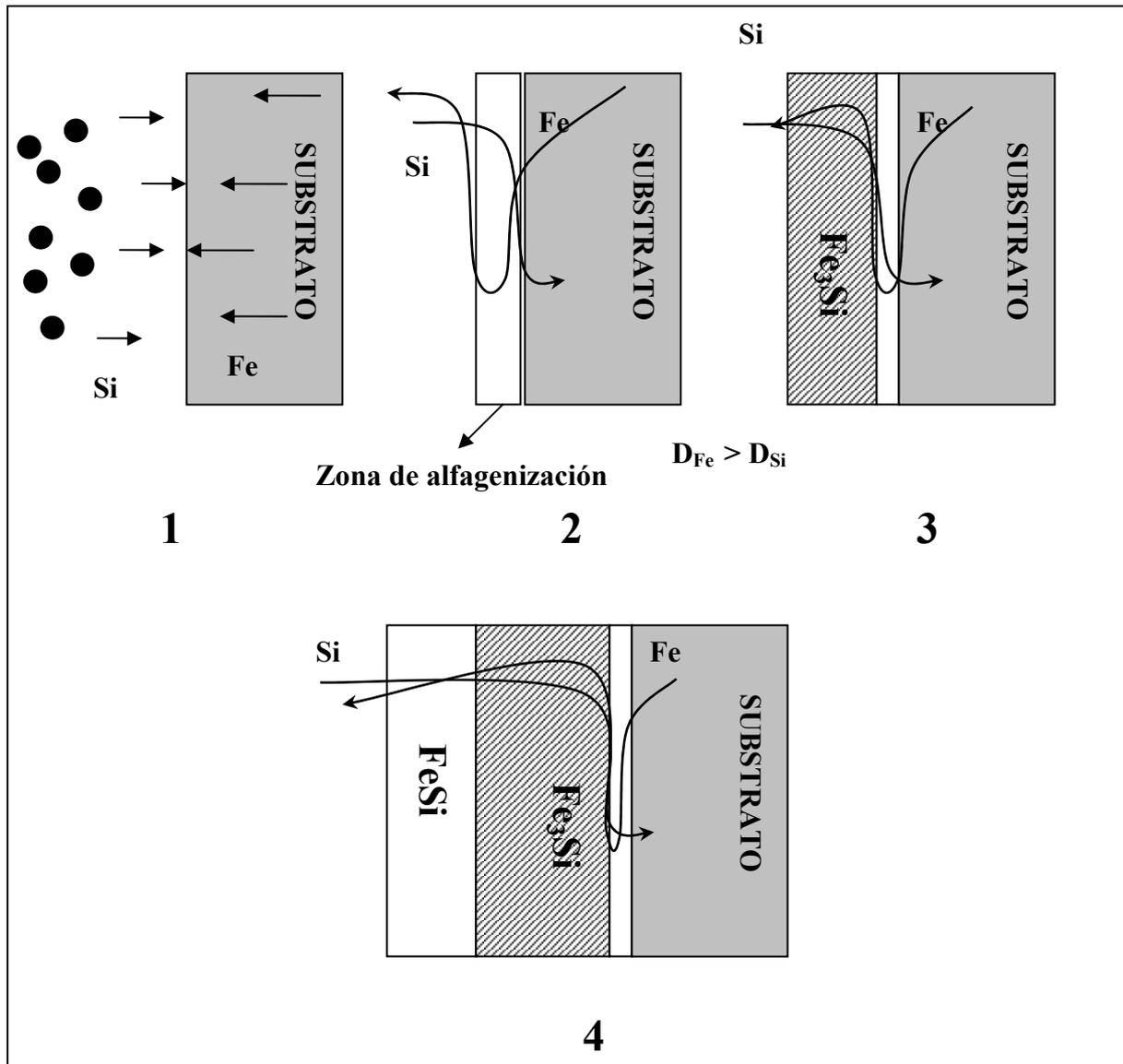


Figura 4. 24.- Esquema representativo del proceso de difusión en la generación de capa.

El análisis realizado indica una distribución del Si diferente para cada tiempo. Cuando el tiempo es pequeño (15 min), el silicio no experimenta difusión hacia el interior del sustrato, observándose la asociación que tiene con el hierro que si difunde hacia el exterior. En la zona más cercana al material base el recubrimiento estaría constituido fundamentalmente por una solución sólida de Fe con la incorporación de átomos de Si, que favorecen la alfagenización. En la parte más externa del recubrimiento, la relación atómica de elementos constituyentes indica que la fase mayoritaria en esta zona sería el Fe₃Si. Cuando el tiempo de reacción aumenta a 30 min, el Si empieza a difundir hacia el interior y la difusión del hierro hacia la capa es más acusada. En este caso en la zona

más cercana al sustrato el porcentaje atómico indica que la fase mayoritaria es el Fe_3Si ; en la zona intermedia se localizaría la fase FeSi . Ya en la parte más externa la elevada cantidad de Si presente permitiría la formación del siliciuro FeSi_2 .

Cuando se realiza el experimento durante una hora el Si ha difundido hacia el interior de manera significativa, y se observa un empobrecimiento de hierro en la zona externa del recubrimiento. El análisis indicaría que la parte más interna del recubrimiento estaría formada por FeSi , la zona intermedia por Fe_3Si y la más externa de nuevo por FeSi .

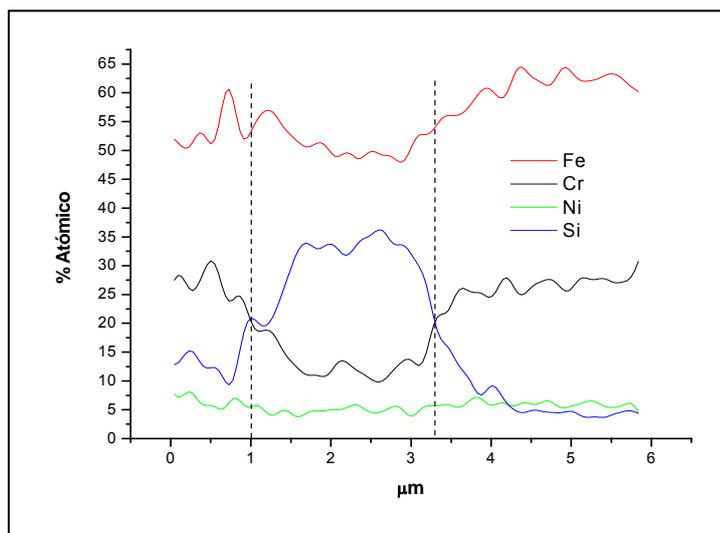
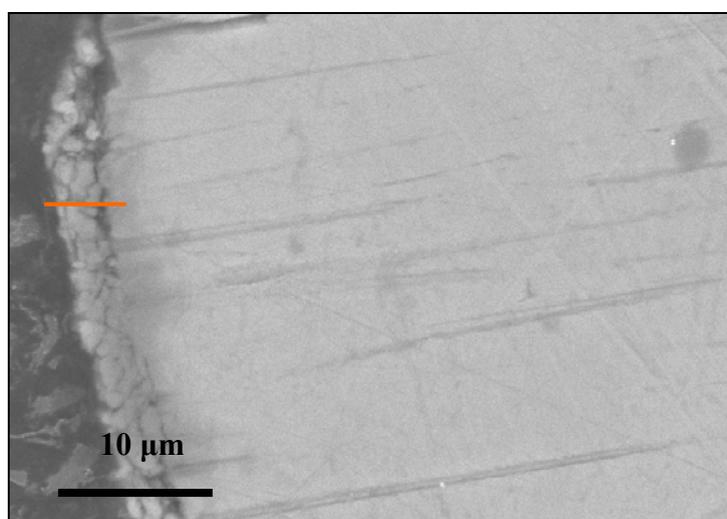


Figura 4.25.- Micrografía del corte transversal y análisis EDS del recubrimiento de Si realizado mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ y durante 15 min.

La figura 4.28 recoge la relación existente entre el contenido en Si y el espesor de la película conseguida, con el tiempo empleado en la realización del depósito. Existe una relación entre ambos directa y proporcional hasta llegar a un umbral de tiempo (30 min), a partir de este punto el contenido en Si comienza a disminuir, y aparentemente el espesor sigue aumentando, aunque este aumento es un hecho ficticio, pues como se ha indicado anteriormente el aumento excesivo en el espesor de la capa produce un desprendimiento masivo de la misma.

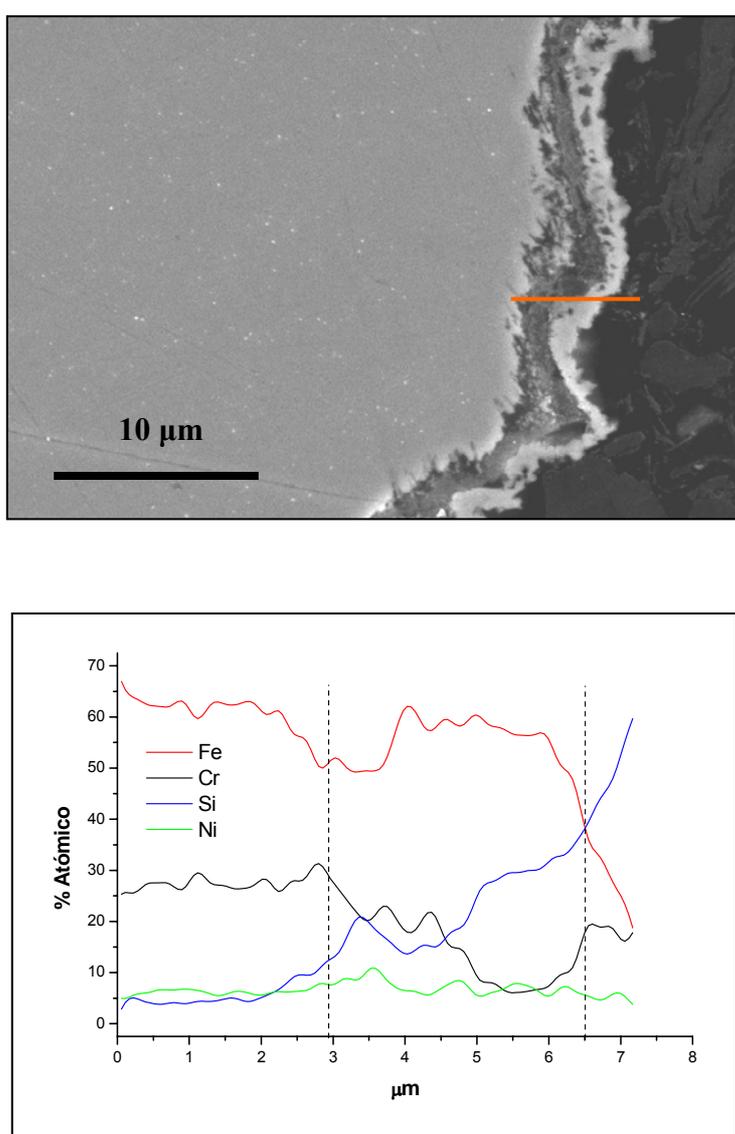


Figura 4.26.- Micrografía del corte transversal y análisis EDS del recubrimiento de Si realizado mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ y durante 30 min.

De los resultados que se obtienen en la figura 4.28 se deduce que para una relación de gases activadores determinada y una temperatura fijada, existe una condición de tiempo crítica (60 min), a partir de la cual el desprendimiento de la capa es importante, aunque el contenido en Si sea muy elevado. Igual que en el caso de relaciones de gases activadores elevado, ocurre un desprendimiento generalizado de la película para tiempos también elevados. Esto hace restringir los ensayos a tiempos que no excedan los 60 min para asegurar así la adherencia del recubrimiento.

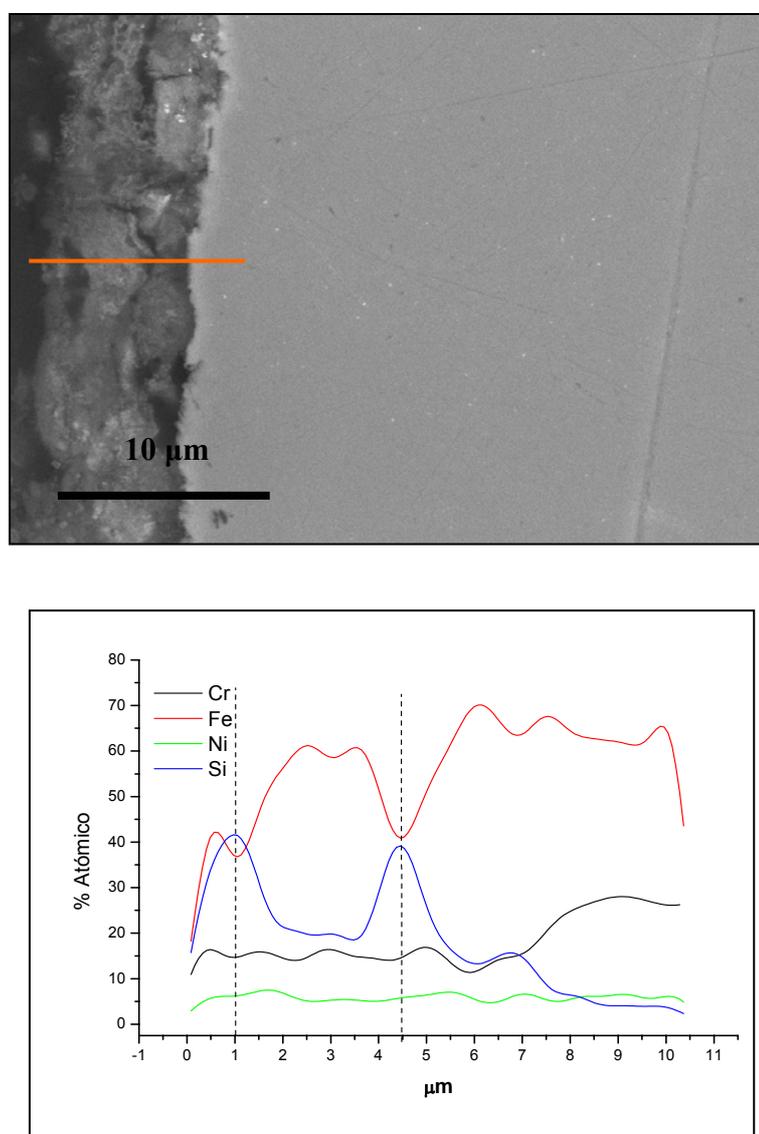


Figura 4.27.- Micrografía del corte transversal y análisis EDS del recubrimiento de Si realizado mediante CVD a 500°C con una relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ y durante 60 min.

A la vista de estos resultados, se deduce que tanto el espesor de la película formada como el contenido en silicio de la misma es una función directa del tiempo de ejecución de los ensayos. Existe un intervalo de tiempo crítico que determina los mejores resultados de calidad y espesor de la capa. Este intervalo corresponde a tiempos comprendidos entre los 30 y 60 min. Para tiempos menores no se consiguen buenos espesores con contenidos en Si aceptables y para tiempos superiores se consiguen capas gruesas de poca adherencia y fácil desprendimiento.

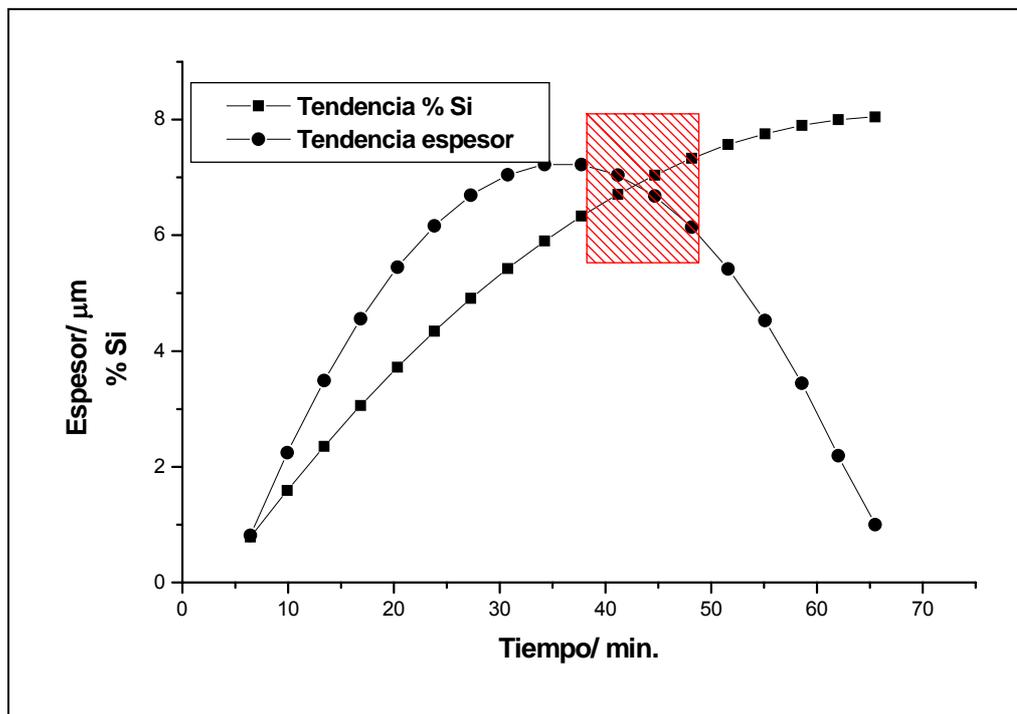
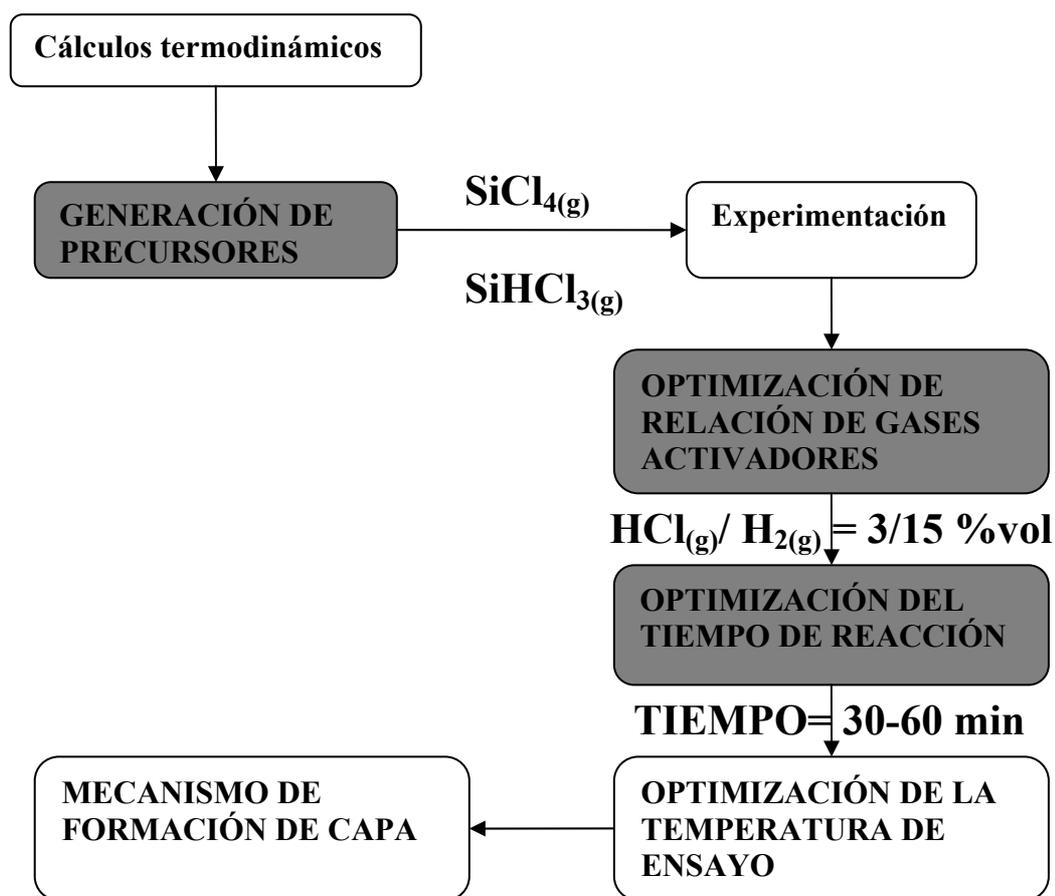


Figura4.28- Evolución del porcentaje en Si de la capa formada y el espesor de película para diferentes tiempos depósito.

Concluyendo, el aumento de tiempo en la realización de los ensayos de depósito de Si provoca un aumento en el espesor, como consecuencia de que la reacción CVD se prolonga. Cuando el espesor de la capa formada tiene un espesor importante, se comprueba experimentalmente como se produce su desprendimiento. Por otro lado, la formación de los diferentes siliciuros es también dependiente del tiempo empleado en la reacción de depósito. De tal modo que conforme aumenta el tiempo se van formando siliciuros con mayor contenido en Si. Contemplando el mismo desarrollo que se ha seguido hasta el momento, se trata por último de optimizar la temperatura de ensayo, teniendo en cuenta los resultados anteriores.



4.1.4 Influencia de la temperatura de depósito. $t = 60$ min y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ % vol.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en el depósito de Si mediante CVD-FBR para diferentes temperaturas, manteniendo constante el tiempo ($t=60$ min) y una relación de gases fija ($\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ % vol), por ser estas condiciones las más favorables para el depósito de Si. Con ello se pretende comprobar cual es el efecto que esta variable tiene en la formación de las capas de depósito. Además, se tienen en cuenta tanto la relación de gases estudiada hasta este punto como el intervalo de tiempos de depósito óptimos, para la generación de capas de características mejores. En primer lugar se analizan los cálculos termodinámicos obtenidos para comprobar como varía la generación de gases precursores con la temperatura.

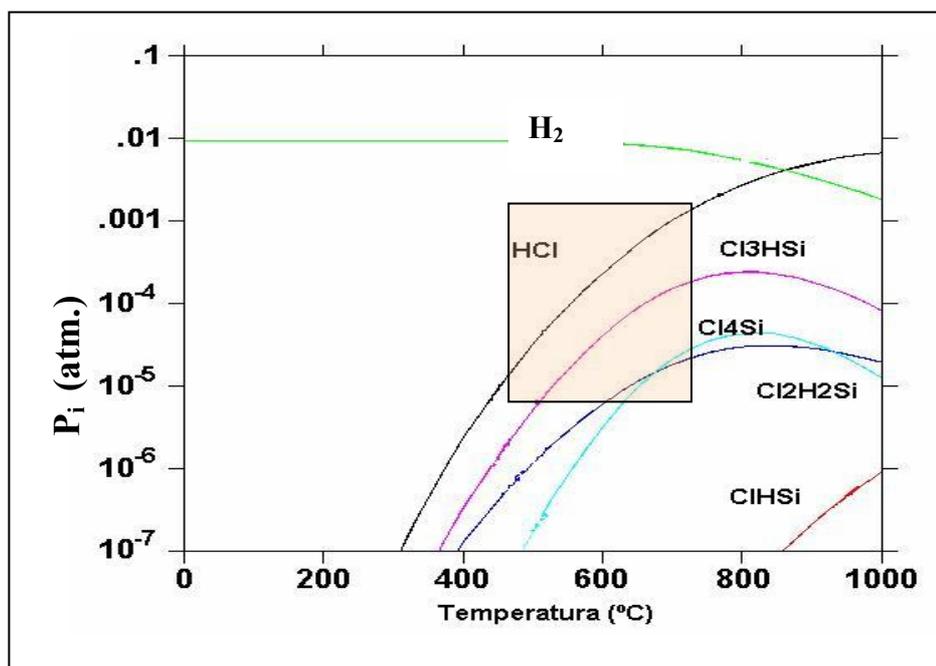


Figura 4.29.- Diagrama de estabilidad de especies precursoras en función de la temperatura realizado mediante cálculos de simulación química empleando Thermo-Calc.

En la figura 4.29, se recoge el diagrama obtenido mediante Thermo-Calc de la estabilidad de las diferentes fases que aparecen en el sistema $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}$ en función de la temperatura. En el diagrama se observa como para temperaturas superiores a 400°C la formación de gases precursoros a partir de los gases activadores comienza a ser significativa. Es fácil ver como se forman diferentes precursoros de la reacción de depósito, siendo todos ellos responsables de la generación de la capa protectora.

4.1.4.1 Depósito de Si a 350°C . $t=1$ h y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}=3/15$ % vol.

En primer lugar se analizan los resultados obtenidos para los ensayos realizados a 350°C . El diagrama termodinámico de la figura 4.27 indica que con esta temperatura la generación de precursoros es pequeña, pero los resultados experimentales demuestran la formación de una fina capa sobre la superficie de sustrato cuando se realizan los ensayos a esta temperatura.

a) Resultados de difracción de R-X.

La figura 4.30 recoge el difractograma realizado mediante difracción de R-X de la muestra recubierta durante 1 h, con una relación volumétrica de gases reactantes de 3/15 a 350°C . Mediante esta técnica de análisis, en estas condiciones de experimentación, se

detecta la formación inicial de la fase Fe_3Si sobre el sustrato, junto con las líneas correspondientes al material base.

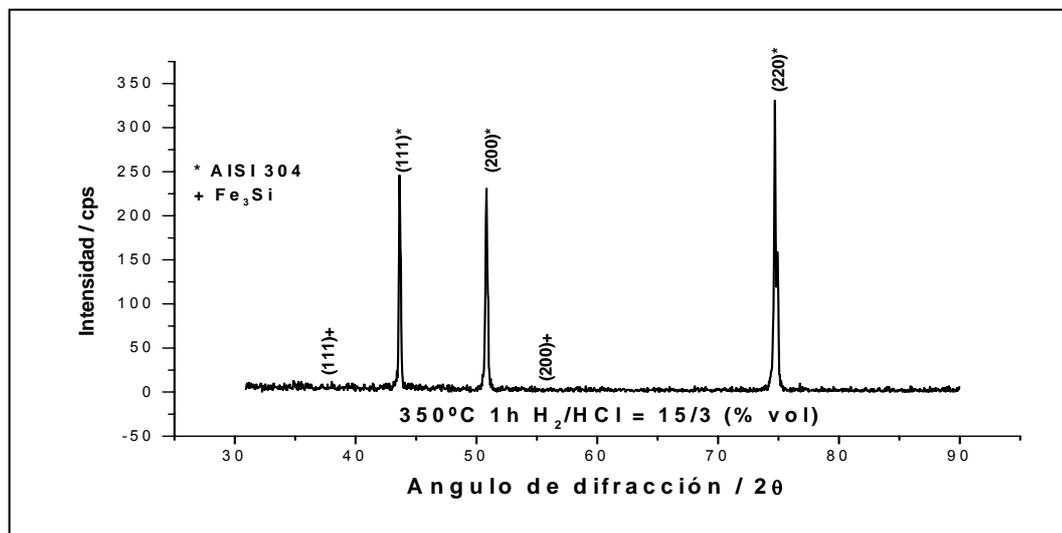


Figura 4.30.- Difractograma de R-X realizado sobre la muestra recubierta mediante CVD a 350°C, durante 1h y con una relación volumétrica de gases reactivos $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ % vol.

b) Morfología superficial del recubrimiento.

La morfología superficial que presenta el recubrimiento realizado a 350 °C se recoge en la figura 4.31. Se observa como aparecen dos zonas claramente diferenciadas. Una zona de recubrimiento compacto en la parte exterior aunque de pequeño espesor y otra interna con ausencia de recubrimiento y presentando un ataque a través de los límites de grano del material base. En la micrografía del detalle de la zona de recubrimiento se observan numerosos núcleos de crecimiento de capa de tamaño pequeño, uniformemente distribuidos.

En esta micrografía se observa también como aparecen zonas en las que no existe recubrimiento y sólo se observa el material base. Es difícil determinar si en esta zona se ha producido un desprendimiento de capa o realmente en ningún momento ha estado recubierta. En la figura queda reflejada la tendencia al ataque y desprendimiento del recubrimiento formado. La zona del sustrato que ha quedado libre de protección se ve atacada por parte del $\text{HCl}_{(g)}$ a través de los límites de grano.

Resulta difícil justificar este desprendimiento, pero podría atribuirse a:

- El $\text{HCl}_{(g)}$ presente en el medio de reacción provoca el ataque sobre la muestra desde el comienzo, y ha impedido la fijación inicial de la película sobre el substrato: competencia clorinación/generación de recubrimiento.
- El ataque inicial producido ha permitido la fijación posterior, pero la retención interna de cloruros en la interfase ha provocado el desprendimiento de la película.
- Las condiciones de temperatura no han favorecido los fenómenos de interdifusión que pudieran mejorar a la adherencia de la capa.
- La calidad del recubrimiento obtenido es baja, con elevada porosidad, permitiendo así el paso al $\text{HCl}_{(g)}$ que ataca en la zona de interfase y desprende el recubrimiento.

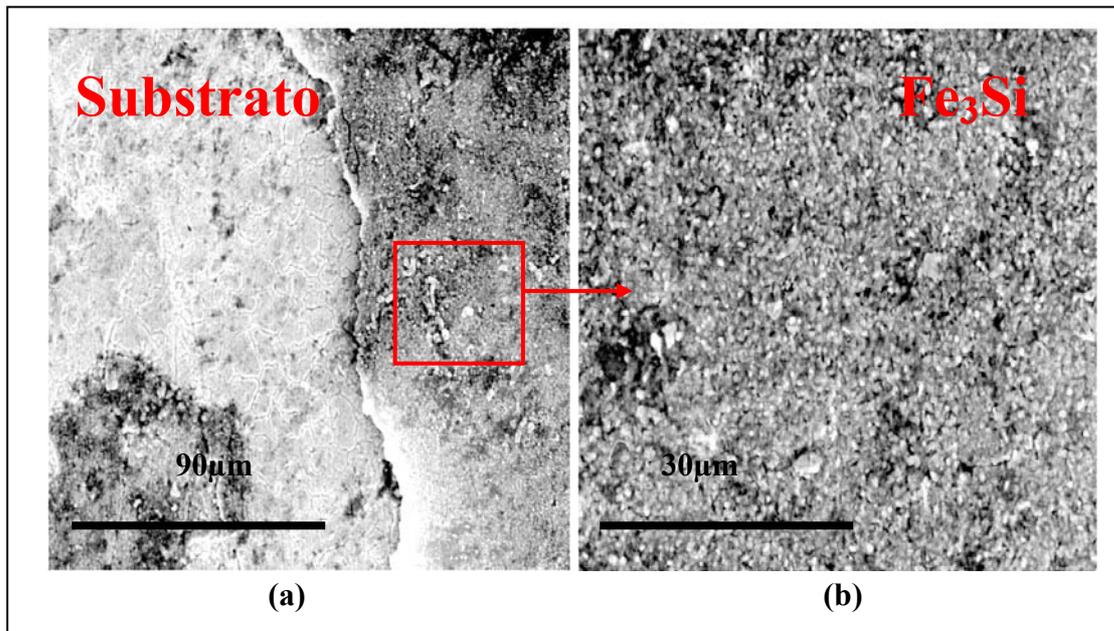


Figura 4.31.- (a) Morfología de la muestra recubierta mediante CVD a 350°C, durante 1h y con una relación volumétrica de gases reactantes $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$. (b) Detalle de la zona más externa y superficial. Micrografías realizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La imagen de la figura 4.32 corresponde con la sección transversal del recubrimiento realizado a 350°C durante 1h y con una relación $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$. En la imagen se observa un recubrimiento de pequeño espesor (3-4 μm) junto a una zona en la que aparece una alfagenización del substrato, por la incorporación de Si en esta zona.

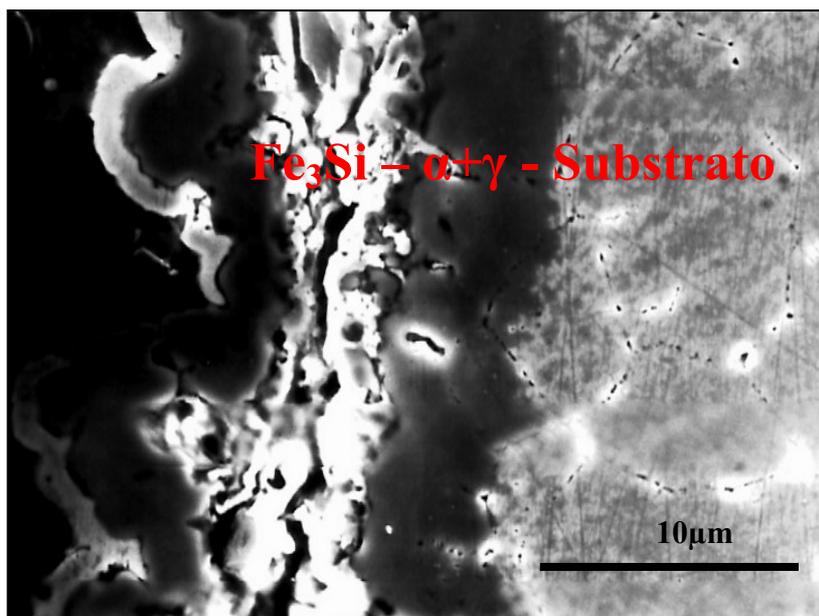


Figura 4.32.- Sección transversal del recubrimiento realizado mediante CVD a 350°C, durante 1h y con una relación volumétrica de gases reactantes $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$. Micrografía realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

En la figura 4.33 se representa el análisis de distribución de elementos a lo largo de la capa correspondiente al recubrimiento de la figura 4.32, realizado mediante EDS. En la figura se observa como el Cr y el Ni apenas sufren difusión hacia el exterior y no se incorporan a la capa. El hierro por el contrario si experimenta una difusión importante hacia el exterior, desde el material base. El análisis indica que en la zona de entre los 7-10 μm la cantidad de hierro es máxima. Esta zona podría estar formada básicamente por el siliciuro Fe_3Si . En la zona más cercana al sustrato la cantidad relativa de Si disminuye, esta zona correspondería con la zona de alfa-fenización del sustrato. La formación de estas fases ha podido ser comprobada mediante el análisis de difracción de R-X realizado sobre la superficie de la muestra.

4.1.4.2 Depósito de Si a 400°C. $t=1$ h y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ % vol.

a) Resultados de difracción de R-X.

El resultado del análisis realizado mediante difracción de R-X se recoge en la figura 4.34. En este caso el difractograma presenta la aparición de picos correspondientes al Fe_3Si , junto con los picos correspondientes al material base. Los picos que identifican al siliciuro son sensiblemente mayores, con ello podemos afirmar que el recubrimiento es

suficientemente grueso como para aminorar la señal del sustrato que se encuentra debajo, circunstancia que no se producía a temperaturas inferiores.

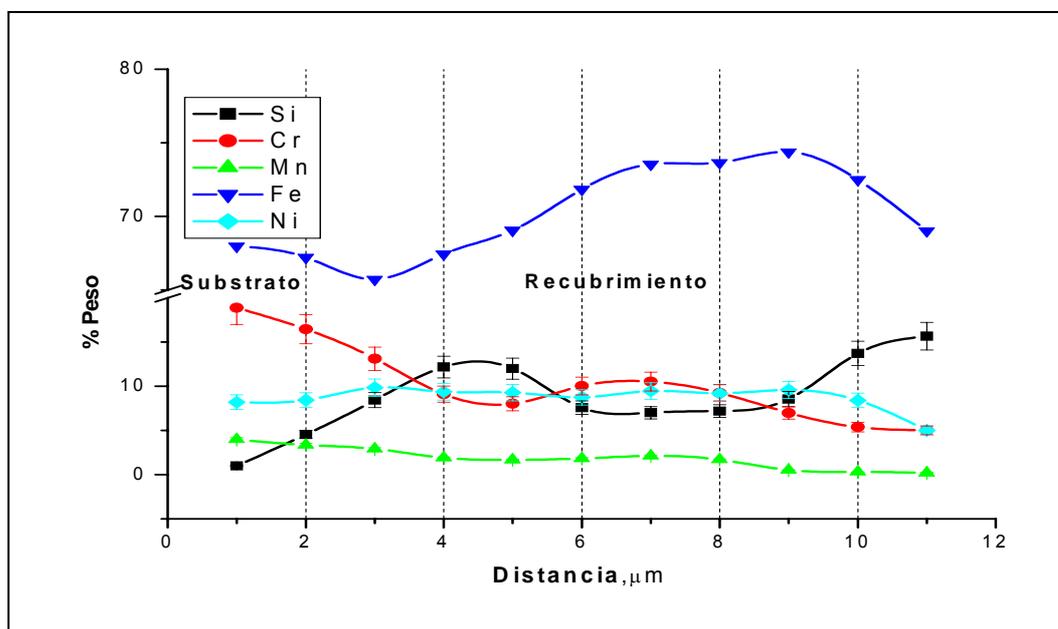


Figura 4.33- Distribución de elementos a lo largo del recubrimiento realizado a 350°C, durante dos horas y con una relación de gases reactivos en volumen $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}= 3/1$ realizado mediante EDS.

Cuando la temperatura de trabajo aumenta para unas mismas condiciones de tiempo y relación de gases constante, el recubrimiento aumenta su contenido en Si para formar una fase estable de Fe_3Si como demuestra el difractograma. Con ello se puede afirmar que un aumento de temperatura favorece la reacción de depósito de Si mediante CVD.

Estos resultados están en concordancia con las características que muestra el recubrimiento realizado bajo estas condiciones experimentales.

b) Morfología superficial del recubrimiento.

La morfología superficial que presenta el recubrimiento realizado a 400°C durante 1 h se recoge en la figura 4.35 que corresponde con la micrografía realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido. En ella es destacable el aspecto poroso y poco uniforme del recubrimiento, donde los núcleos iniciales han crecido de forma desigual y generando huecos que permiten el paso hacia el interior del agente agresivo $\text{HCl}_{(g)}$ presente en el medio de reacción. La temperatura de ensayo no es suficientemente alta

como para hacer que el Si que se deposita difunda hacia el sustrato, con lo que la capa queda sobre la superficie sin generarse una zona de difusión.

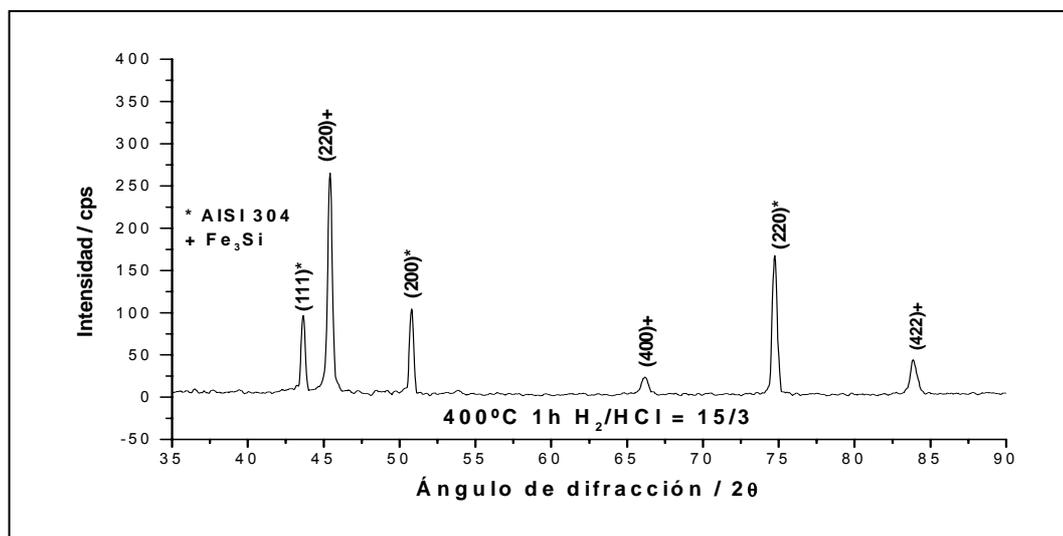


Figura 4.34.- Difractograma de R-X realizado sobre la muestra recubierta a 400°C, durante una hora y con una relación volumétrica de gases reactantes $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$.

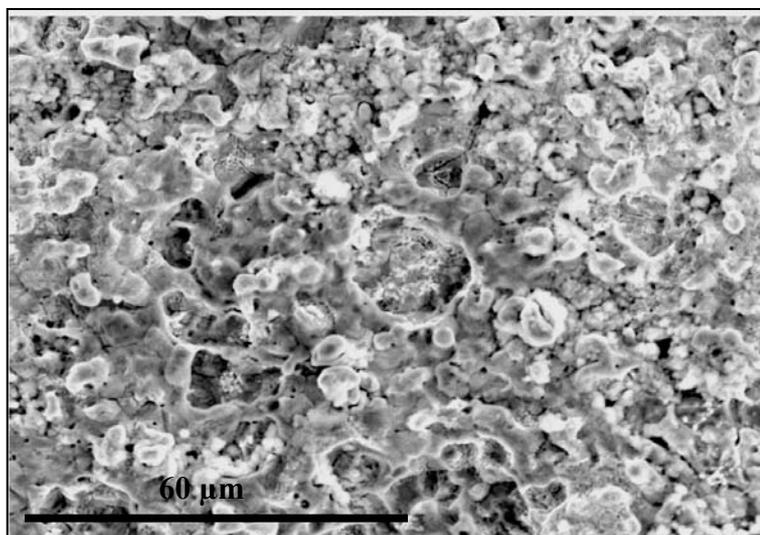


Figura 4.35.- Morfología del recubrimiento realizado durante 1h, con una relación volumétrica de gases reactivos $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)} = 3/15$ y a 400°C.

La figura 4.36 recoge el “mapping” realizado sobre la misma zona de la micrografía anterior, con detalle ampliado de la zona de agrietamiento. De acuerdo con los resultados de R-X la asociación Fe/Si queda reflejada en el “mapping”, con lo que se

confirma la formación de siliciuros de hierro. La micrografía permite la observación de las grietas que aparecen en el recubrimiento bordeando los granos formados, donde la distribución de Si es uniforme en el interior de los mismos, unida a una elevada concentración de hierro, lo que confirma la formación de Fe_3Si . Aquí es fácil distinguir en la imagen los agrietamientos que se producen en la capa que posteriormente serán los responsables del desprendimiento de la película.

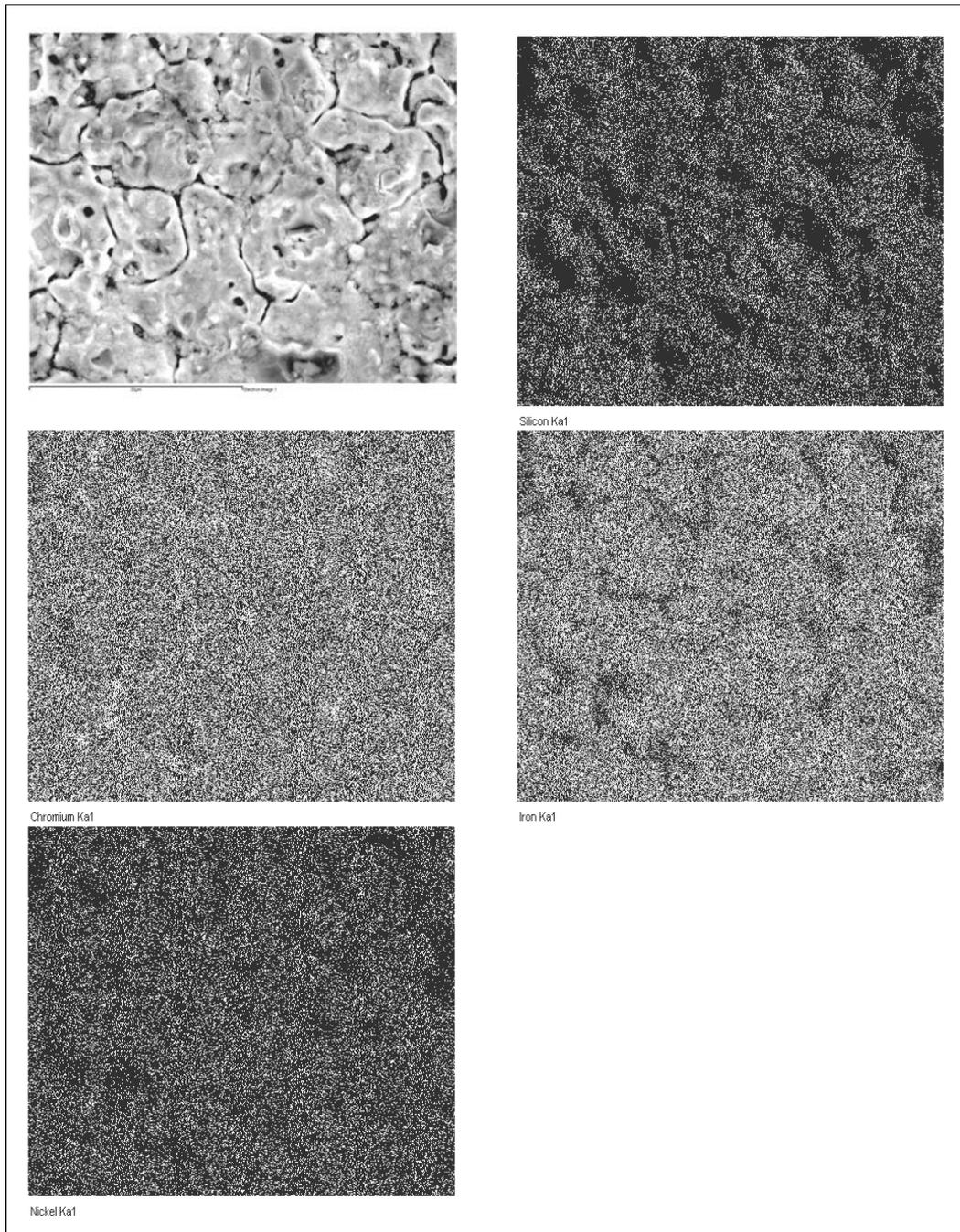


Figura 4.36.- “Mapping” realizado sobre la superficie de la muestra a 400°C, durante una hora y con una relación de gases reactantes en volumen $HCl_{(g)}/H_{2(g)} = 3/15$. Zona ampliada.

4.1.4.3 Depósito de Si a 500°C. t=1 h y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}= 3/15$ % vol.

a) Resultados de difracción de R-X.

La figura 4.37 representa el difractograma de R-X realizado sobre la muestra recubierta a 500°C. En él se han podido identificar nuevas fases con mayor contenido en Si (Fe_3Si y FeSi), así como el propio material base.

Un aumento en la temperatura de depósito favorece la formación de siliciuros con mayor contenido en Si. Con el aumento de la temperatura se favorecen las reacciones de formación de los diferentes precursores, y además se aumenta la difusión de elementos y por lo tanto la posibilidad de formación de nuevas fases más enriquecidas en Si.

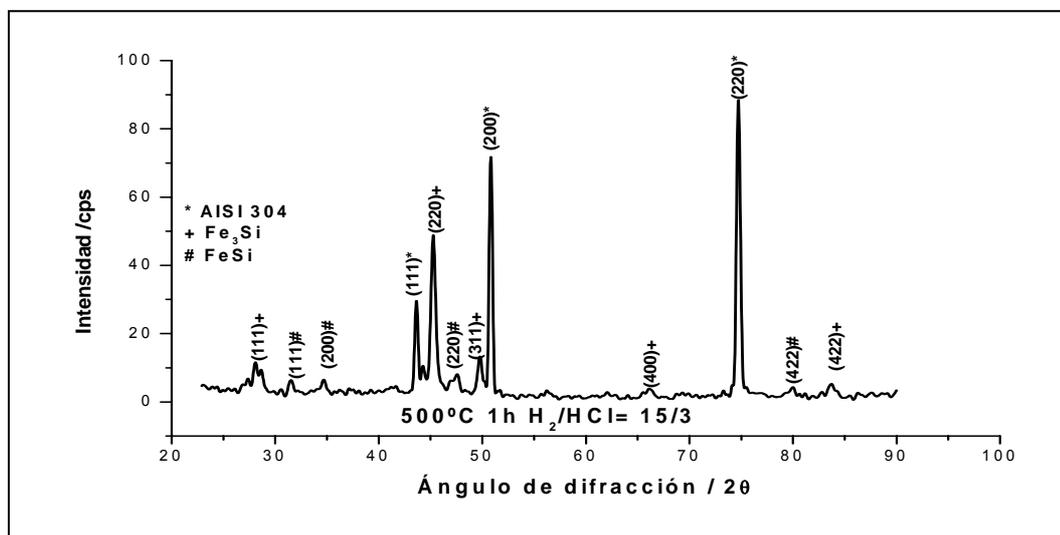


Figura 4.37.- Difractograma de R-X realizado sobre la superficie de la muestra recubierta a 500°C, durante 1h y con una relación volumétrica de gases reactivos $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}= 3/15$.

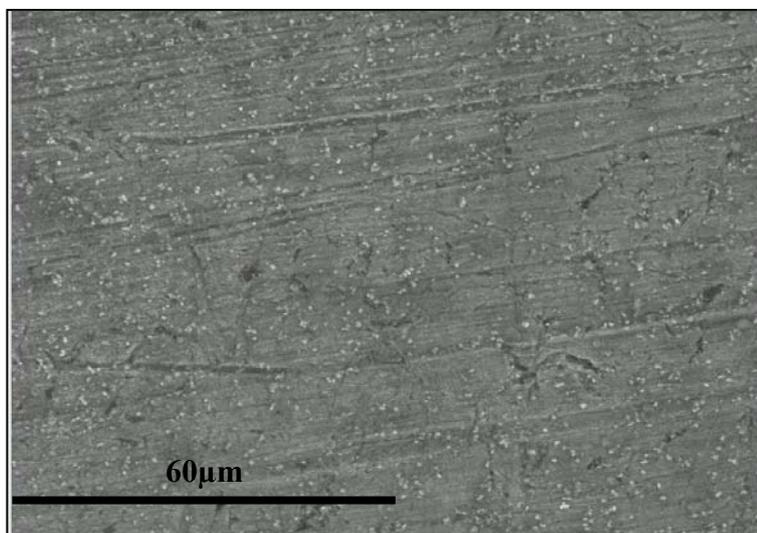


Figura 4.38.- Morfología del recubrimiento realizado a 500°C realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

b) Morfología superficial del recubrimiento.

La morfología superficial que presenta el recubrimiento realizado a 500°C se puede ver en la micrografía de la figura 4.38, realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido. La apariencia que exhibe es la de un recubrimiento homogéneo, compacto y finamente distribuido a lo largo de la superficie del sustrato.

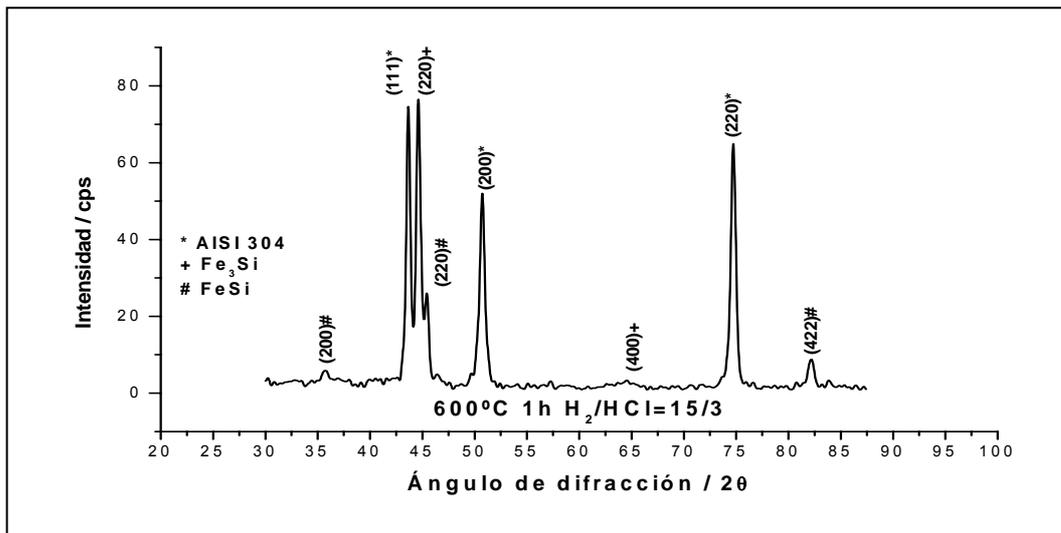


Figura 4.39.- Difractograma de R-X realizado sobre la muestra recubierta mediante CVD durante 1h, a 600°C con una relación volumétrica de gases reactivos $HCl_{(g)}/H_{2(g)}= 3/15$.

4.1.4.4 Depósito de Silicio a 600°C. t=1 h y $HCl_{(g)}/H_{2(g)}= 3/15$ % vol.

a) Resultados de difracción de R-X.

La figura 4.39 recoge el difractograma de R-X realizado sobre la muestra recubierta a 600°C, en este caso es posible identificar las fases Fe_3Si y $FeSi$ junto con el acero.

b) Morfología superficial del recubrimiento.

En la figura 4.40 se ve cual es la morfología superficial que presenta el recubrimiento cuando la temperatura empleada en la realización del ensayo es de 600°C. Es significativo observar como vuelve a aparecer el aspecto poroso y ahuecado que se producía a temperaturas inferiores de trabajo.

En la figura 4.41 se muestra el corte transversal del recubrimiento realizado a 600°C. En la imagen se distinguen claramente una serie de capas, aparentemente poco adheridas entre sí, tan solo la capa más interna se muestra fijada al sustrato. De acuerdo con los resultados de análisis de difracción de R-X estas diferentes capas podrían corresponder

con la formación de los diferentes siliciuros de Fe. En la zona más cercana al sustrato y firmemente adherida se localizaría el Fe_3Si , mientras que en la más externa y con mayor tendencia al desprendimiento el FeSi .

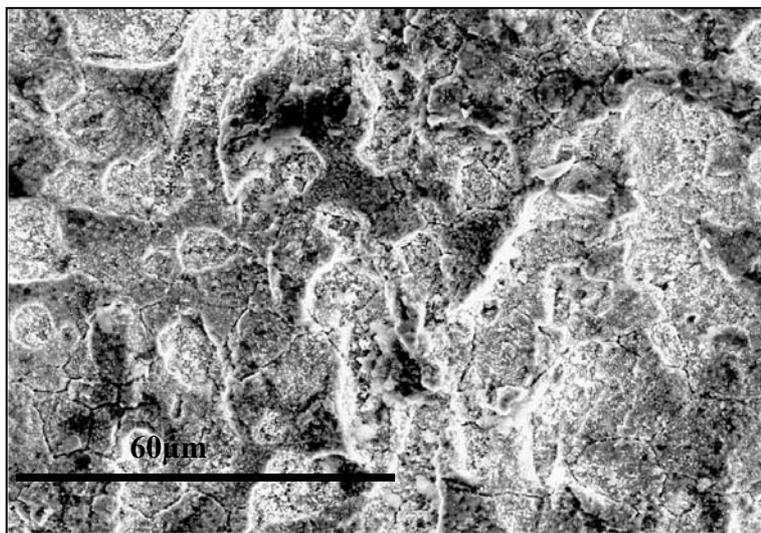


Figura 4.40.- Morfología del recubrimiento realizado a 600°C. Micrografía realizada mediante Microscopía Electrónica

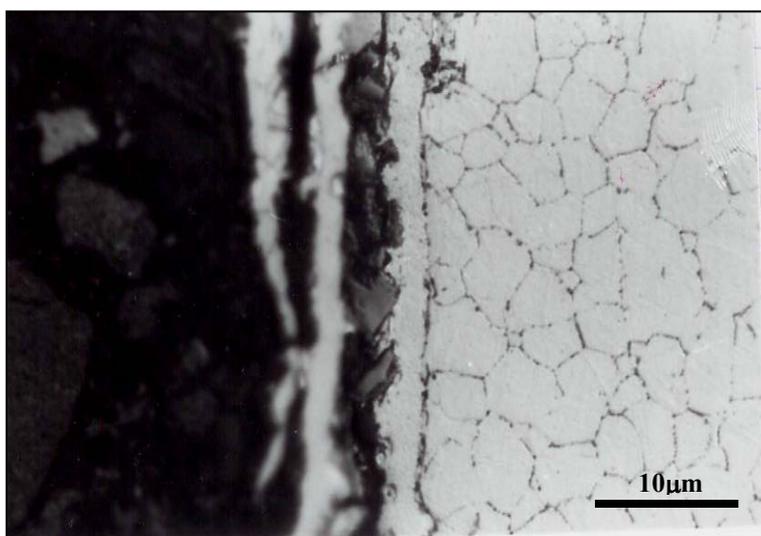


Figura 4.41.- Aspecto transversal del recubrimiento realizado a 600°C. Micrografía realizada mediante microscopía óptica.

4.1.4.5 Depósito de Silicio a 700°C. $t=1$ h y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_{2(g)}= 3/15$ % vol.

a) Resultados de difracción de R-X.

El resultado del análisis de R-X realizado sobre la muestra recubierta a 700°C se recoge en la figura 4.42. Mediante este análisis se detecta la formación de siliciuros de hierro con mayor contenido en silicio.

Con el aumento de temperatura se ha favorecido la formación de siliciuros menos estables termodinámicamente. El proceso de difusión, favorecido por la temperatura de operación, ha provocado este cambio, apareciendo siliciuros con mayor contenido en Si. Por otro lado, la formación de cloruros de hierro en la zona de interfase hace que la capa se desprenda.

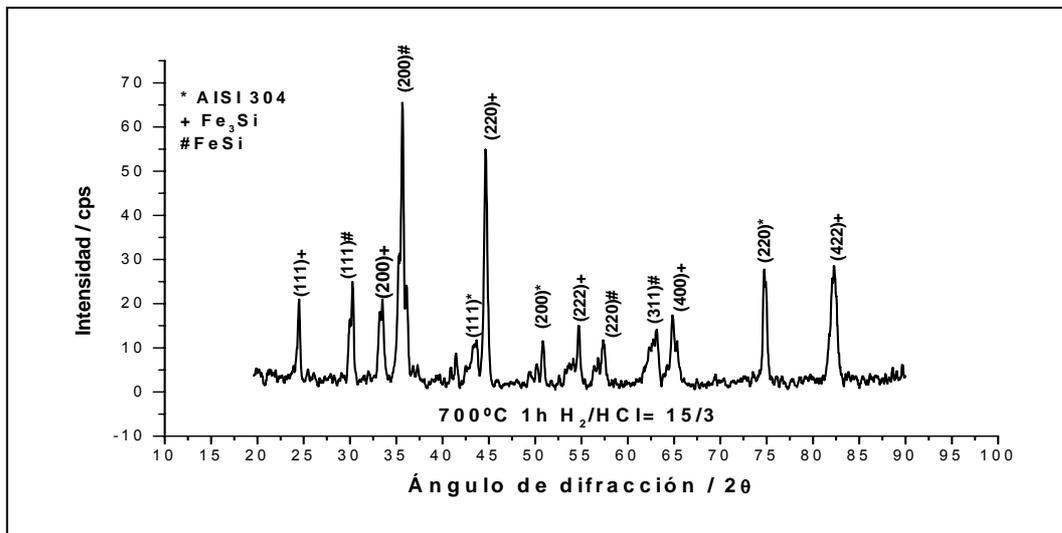


Figura 4.42- Difractograma de R-X realizado sobre la muestra recubierta a 700°C.

b) Morfología superficial del recubrimiento.

El aspecto superficial que presenta el recubrimiento cuando se realiza a la temperatura de 700°C corresponde con una película de tamaño de grano fino y homogéneo en la superficie, como se ve en la figura 4.43. Se observan huecos homogéneamente distribuidos, probablemente por efecto de formación de cloruros. Al observar este recubrimiento a mayores aumentos, (Fig. 4.44) se distingue perfectamente cual ha sido el proceso de disolución de los núcleos iniciales, permitiendo el desarrollo de una estructura porosa y ahuecada que impide la fijación de la capa al substrato, favoreciendo la penetración del gas agresivo a su través. La figura 4.45 muestra cual es el aspecto transversal del recubrimiento, esta imagen reproduce fielmente el aspecto poroso y ahuecado característico observado superficialmente. Los cloruros que posiblemente se hayan formado son de hierro, por reacción con el HCl_(g) presente en el medio. En estas condiciones existe una competitividad entre las reacciones de formación de siliciuros para consolidar la capa, y la reacción sobre el substrato por parte del HCl_(g). La

temperatura de ensayo más elevada que en los casos anteriores provoca una mayor facilidad para la reacción de ataque.

La formación de la capa está condicionada por la presencia de este agente altamente agresivo y aunque se produce una película de gran espesor, ésta presenta una porosidad importante. Esto es debido al fuerte efecto de ataque que se produce simultáneamente al depósito. Tanto en la imagen superficial como en la transversal, la porosidad y falta de compacidad de la capa queda demostrada. En la figura 4.46 se representa la distribución de elementos a lo largo de la capa, dejando evidente aquellas zonas donde se ha producido una clorinación importante, produciéndose gran porosidad y pérdida de recubrimiento.

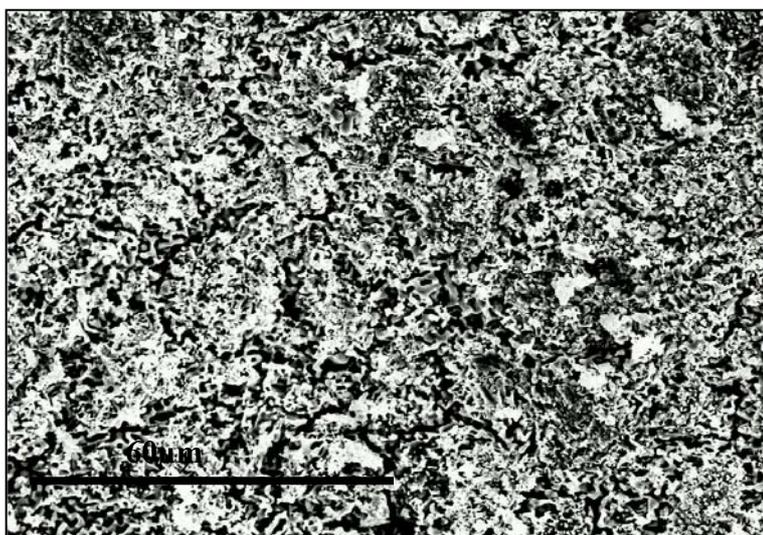


Figura 4.43.- Micrografía de la superficie de la muestra recubierta a 700°C realizada mediante SEM.

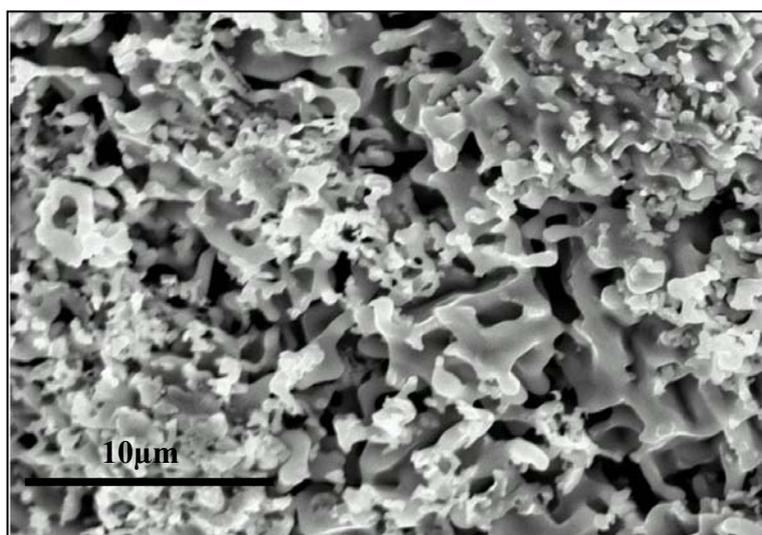


Figura 4.44.- Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido correspondiente a la figura 4.41 realizada a mayor resolución.

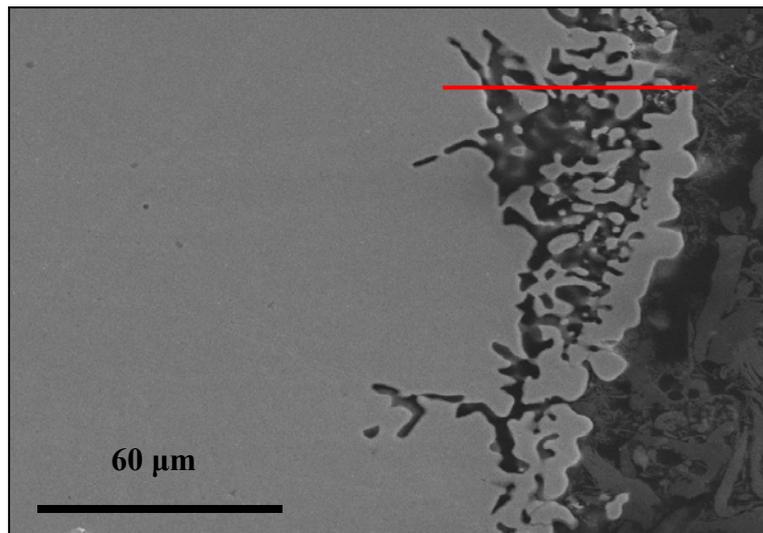


Figura 4.45.- Corte transversal del recubrimiento realizado a 700°C. Imagen tomada mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

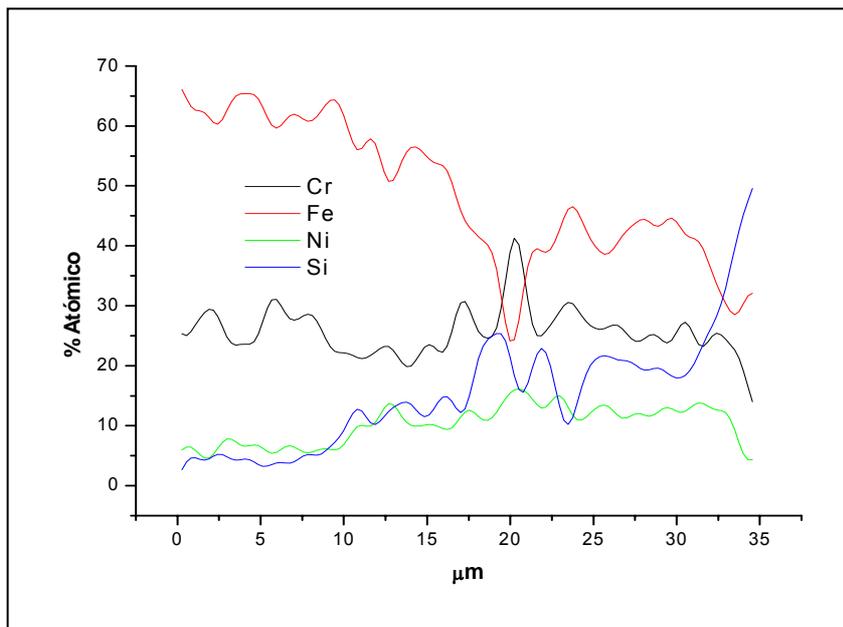


Figura 4.46.- Análisis EDS realizado en el recubrimientos reflejando el efecto de la clorinación, correspondiente al corte transversal de la figura 4.45.

Las posibles reacciones de clorinación que tienen lugar en el sistema son:



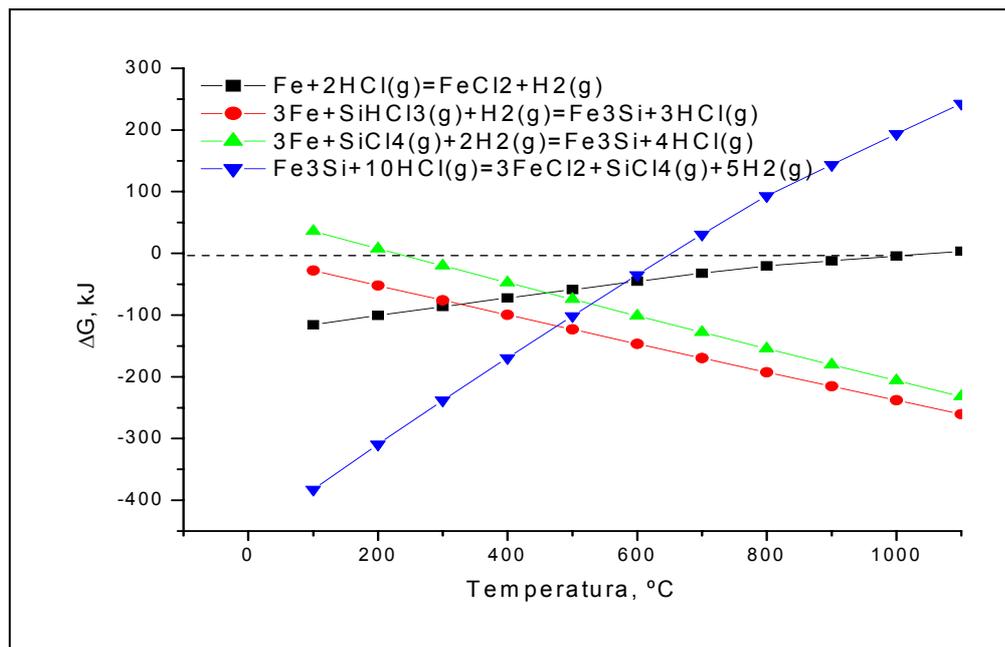


Figura 4.47.- Variación de la energía libre de reacción en función de la temperatura.

En la figura 4.47 se representan la variación del incremento de energía libre de las reacciones de clorinación y depósito con la temperatura. Puede verse como las reacciones de formación de siliciuro a partir de los gases precursores poseen una energía libre negativa para todo el rango de temperaturas analizado, por lo que son posibles. La reacción de clorinación del substrato también posee una energía libre de reacción negativa, por lo que puede producirse el ataque del material base por parte del $\text{HCl}_{(g)}$. Sin embargo se comprueba como la reacción de clorinación del siliciuro deja de ser posible a partir de 650°C .

De esto se deduce que la reacción de formación de la capa se produce para todo el rango de temperaturas, y esta reacción ocurre paralela a la reacción de clorinación del substrato; sólo cuando las temperaturas de operación son inferiores a 650°C pudiera también producirse el ataque de la película que se está formando. En este punto se concluye que existen factores dependientes directamente de la temperatura, que regulan el mecanismo de formación de los recubrimientos de Si mediante CVD-FBR: depósito/clorinación. Es importante indicar que el FeCl_2 , sublima a temperaturas superiores a 500°C , con lo que cuando la temperatura de operación es elevada la formación de este compuesto en la interfase lleva asociado un pérdida de material. Por

otro lado, si en el proceso quedan retenidos estos cloruros pueden hidratarse posteriormente, provocando la falta de adherencia de la capa.

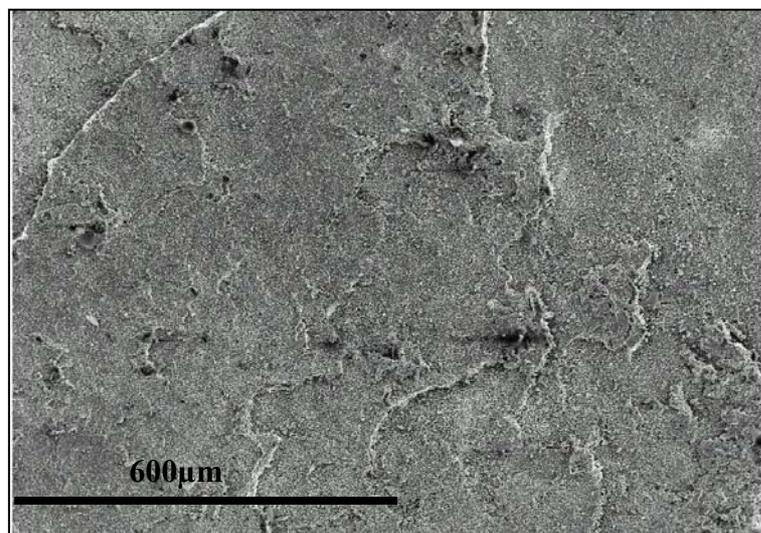


Figura 4.48.- Micrografía de la superficie del recubrimiento realizado a 800°C.

4.1.4.6 Depósito de Silicio a 800°C. $t=1$ h y $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}= 3/15$ % vol.

a) Morfología superficial del recubrimiento.

El aspecto que presenta el recubrimiento realizado a 800°C resulta ser aparentemente homogéneo y compacto. Cuando se realiza la imagen a pocos aumentos (Fig. 4.48), se observan zonas de levantamiento de capa que se desprenden fácilmente. Cuando se aumenta la resolución de la imagen (Fig. 4.49) se observa la formación característica ya presente a menores temperaturas de trabajo.

La temperatura empleada en la realización del ensayo (y de acuerdo con los resultados termodinámicos mostrados en la figura 4.47) permite el avance del recubrimiento sobre un sustrato, que posiblemente ha reaccionado con el $\text{HCl}_{(g)}$ formando cloruro, que tiende a sublimar y provoca la porosidad de la capa formada. Bajo estas condiciones la capa no es susceptible de ser atacada. Es hecho queda reflejado en la imagen de la figura 4.50 que recoge el aspecto transversal que presenta el recubrimiento realizado a 800°C, correspondiente con la imagen de microscopía óptica realizada sobre la muestra. En ella se aprecia una fina capa externa continua, seguida de una capa gruesa de gran porosidad que llega hasta el sustrato. Cuando la temperatura empleada en el ensayo es excesivamente alta el efecto de la clorinación sobre el sustrato es muy acusado

mientras que progresa la capa. Pudiera pensarse que a lo largo del ensayo se suceden las reacciones de ataque y depósito de forma alternativa. Predominando, en los primeros momentos, para dar paso, en la última etapa al predominio de la reacción de depósito.

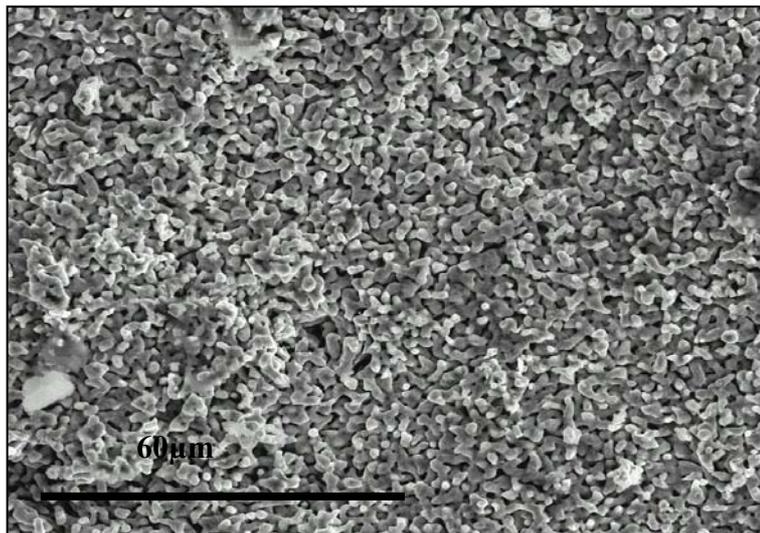


Figura 4.47.- Micrografía de la superficie del recubrimiento realizado a 800°C, realizada a mayores aumentos.

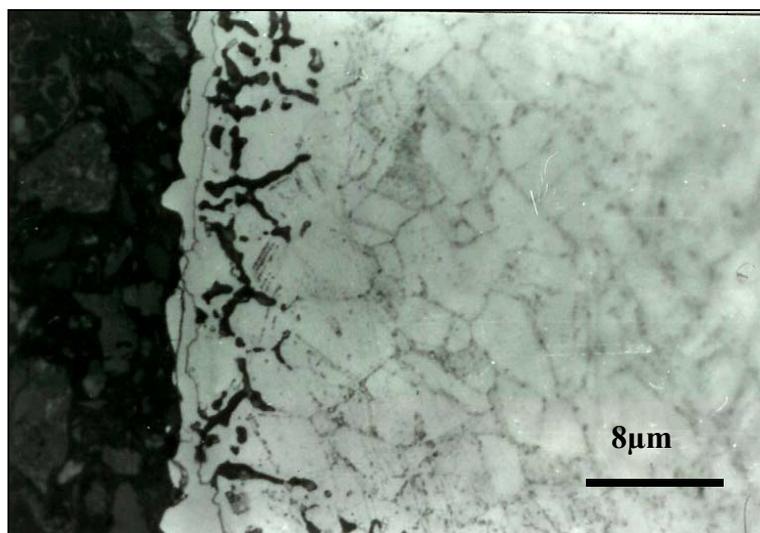


Figura 4.50- Imagen microscopía óptica del corte transversal del recubrimiento realizado a 800°C. El efecto de la clorinación intergranular queda claramente reflejado.

El hecho de que en la parte exterior se produzca un recubrimiento compacto puede ocasionar un grave fallo posterior de la capa protectora, puesto que la incorporación de cloruros internos producirá un desprendimiento de la película a lo largo del tiempo.

4.1.4.7 Discusión general.

La temperatura a la que se realice el depósito es claramente determinante, tanto en la naturaleza y estructura que presente la capa, como en el espesor que se consiga. Cuando las temperaturas de trabajo son bajas los espesores que se consiguen son pequeños, incluso produciéndose una pérdida de masa del sustrato. Esto es así pues a temperaturas bajas la generación de precursores a partir de activadores es pequeña y se acelera el ataque por parte del gas agresivo $\text{HCl}_{(g)}$ pudiéndose formar así, cloruros de diferente naturaleza. Además, se debe pensar que el proceso de nucleación y crecimiento de capas es un proceso en el que la interdifusión de elementos es importante. Como la difusión es un fenómeno condicionado por la temperatura, ésta juega un papel decisivo a la hora de desarrollar películas protectoras mediante CVD-FBR.

En la figura 4.51 se recoge la variación que experimentan tanto el contenido en Si como el espesor de la capa obtenida cuando se incrementa la temperatura. El espesor que presenta sigue un comportamiento prácticamente lineal con la temperatura. Sin embargo el contenido de Si sigue una tendencia parabólica pasando por un mínimo en torno a los 550°C . De acuerdo con estos resultados cabría pensar que los recubrimientos deben hacerse a temperaturas superiores a 600°C . Pero esto no llevaría a la formación de películas protectoras, ya que el efecto de la clorinación, como se ha visto en apartados anteriores, comienza a acusarse por encima de esta temperatura. Por lo tanto, a la vista de estos resultados, se puede afirmar que la obtención de recubrimientos de Si en las condiciones de relación de gases y tiempos estudiada debe realizarse en un intervalo de temperaturas comprendido entre los 400°C y los 500°C . En estas condiciones el contenido en Si en la capa es importante, y aunque el espesor no sea grande, la calidad de la película es superior al resto de los recubrimientos obtenidos.

El crecimiento de capas ricas en Si no debería estar influenciado por la temperatura del sustrato y las variaciones térmicas a lo largo del proceso CVD, pero como bien confirma Rebhan²¹⁵, la superficie altera su morfología y su estructura química durante la reacción entre el material calentado y el gas reactivo en el recubrimiento. Se producen variaciones en los coeficientes de difusión, ya que éstos están influenciados directamente por la temperatura. A altas temperaturas la difusión del Si está favorecida, especialmente en las zonas de límite de grano y defectos. Esto permite que los núcleos

formados inicialmente consigan un crecimiento mayor conforme la temperatura es mayor.

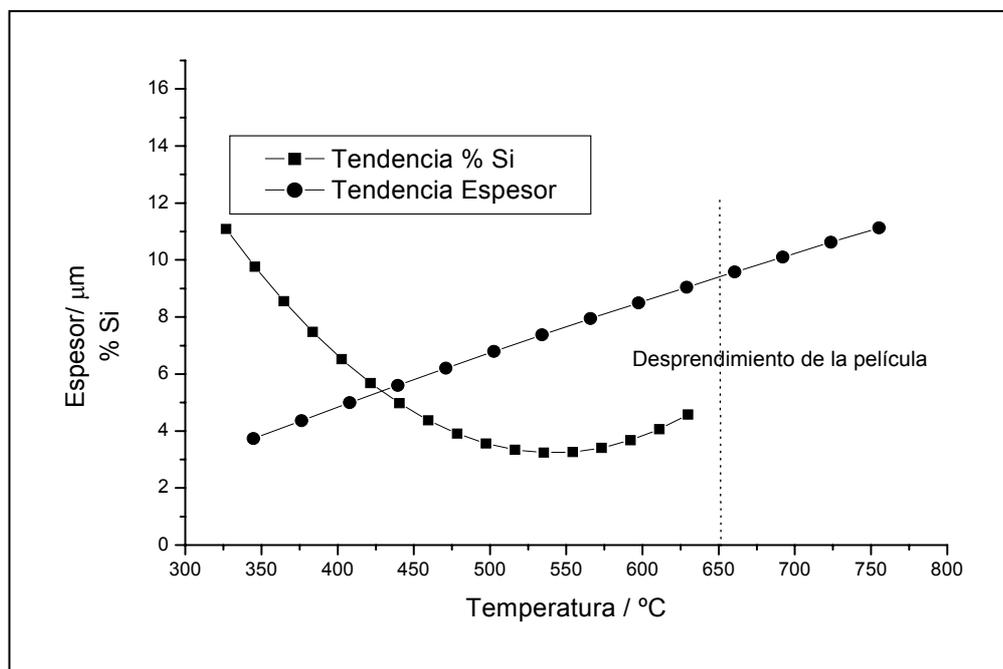


Figura 4.51- Evolución del recubrimiento, variación en el contenido de silicio y espesor de capa obtenida al variar la temperatura.

Para el caso de los recubrimientos de Si sobre el acero AISI 304 se observa que a temperaturas bajas (350°C) aparecen superficialmente pequeñas formaciones esféricas, correspondientes con un recubrimiento inicial constituido por Fe_3Si . El recubrimiento, bajo estas condiciones de temperatura, sólo se hace homogéneo y compacto después de tiempos de ensayo muy elevados. El crecimiento de estos primeros núcleos iniciales es lento pues las condiciones de temperatura no son las más idóneas. Puede también verse claramente cómo la superficie del substrato no recubierta presenta un ataque a través del límite de grano bien diferenciado cuando los tiempos de ensayo son cortos. Cuando se emplean tiempos más largos, el ataque por parte del agente agresivo ocurre a través de la propia capa que se está generando simultáneamente. Este hecho lleva a pensar que el depósito se realiza mediante un proceso secuencial en el que el ataque y anclaje de núcleos transcurre paralelamente. El aspecto que se observa del recubrimiento es poroso y poco homogéneo como consecuencia de este proceso competitivo, con evidentes zonas de penetración de agente agresivo que produce ataques y agrietamientos de la

capa depositada. Además, el espesor que se consigue a temperaturas bajas es pequeño aún cuando los tiempos de depósito sean grandes.

Cuando el recubrimiento se realiza a temperaturas más elevadas (400°C) el resultado de difracción de R-X indica la presencia de la fase Fe₃Si en el recubrimiento en cantidades significativas. Como en el caso de las capas obtenidas a temperaturas más bajas, el espesor conseguido es función directa de la temperatura empleada en la realización del ensayo. El recubrimiento presenta un aspecto más compacto, en este caso el crecimiento de los primeros núcleos ha avanzado, aunque sigue siendo evidente el proceso secuencial (depósito/ataque). De este modo se observa como los primitivos límites de grano siguen siendo evidentes y el agrietamiento del recubrimiento siguiendo estas líneas es preferencial. El aumento de temperatura permite que se produzca difusión que ocasiona una película de mayor compacidad y espesor. Cuando la temperatura es aún más elevada (500°C) las fases que aparecen formando parte del recubrimiento son más ricas en Si, el análisis de difracción de R-X permite la identificación de Fe₃Si y FeSi, el recubrimiento se hace más compacto. En la tabla de la figura 4.52 se recoge el resultado obtenido del análisis de difracción de R-X para los diferentes ensayos realizados.

TEMPERATURA, °C	TIEMPO, min	FASES
350	60	AISI 304, Fe ₃ Si
400	30	AISI 304, Fe ₃ Si
400	60	AISI 304, Fe ₃ Si
500	30	AISI 304, FeSi, Si
500	60	AISI 304, Fe ₃ Si, FeSi
500	120	AISI304,Fe ₃ Si, FeSi, FeSi ₂
600	60	AISI 304, Fe ₃ Si, FeSi
700	60	Fe ₃ Si, FeSi

Figura 4.52. Fases identificadas en recubrimientos de silicio sobre AISI 304 mediante difracción de R-X.

Podía decirse que los cambios de temperatura hacia valores más elevados produce un efecto negativo sobre la consolidación del recubrimiento, pues aunque los espesores sean mayores, la calidad del recubrimiento es menor. La porosidad del recubrimiento va

aumentando, probablemente por la penetración del agente agresivo. El desprendimiento de las capas se hace evidente, pero a diferencia del caso que ocurría a temperaturas inferiores, la superficie que queda bajo el recubrimiento no es la del sustrato, sino que es una superficie recubierta. De tal modo se confirma que el proceso por el que ocurre la formación de la capa es un fenómeno competitivo y simultáneo de depósito y ataque.

4.1.5 Análisis del recubrimiento desprendido.

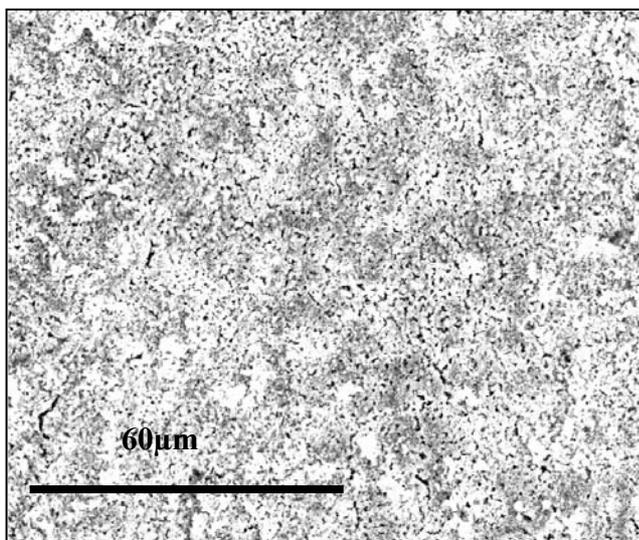
A continuación se recoge el resultado del análisis de una parte de recubrimiento desprendido durante la experimentación. La figura 4.53 muestra el aspecto que presenta el recubrimiento en la cara externa y el análisis EDS realizado sobre el fragmento de recubrimiento desprendido realizado en esta cara externa. En la micrografía 4.54 se puede observar el aspecto que presenta la parte interior de la capa, parte que originariamente estuvo en contacto con el sustrato. En la misma figura se representa el análisis EDS realizado sobre esta zona.

La cara externa del recubrimiento presenta un aspecto compacto y homogéneo. Sin embargo, en la cara interna el aspecto es completamente diferente, aparecen unas agrupaciones de morfología acicular, tal vez, responsables del desprendimiento de la película. El análisis realizado a las formaciones esféricas, correspondientes a la cara externa del recubrimiento, indica una presencia de Fe y Si importante, indicativo del proceso de difusión que experimentan estos elementos hacia el exterior. Esta parte externa del recubrimiento está formada por partículas esféricas y uniformemente distribuidas. La cara externa presenta una compactidad y homogeneidad importante, con un elevado contenido en Si, esto como ya se ha comentado anteriormente, hace pensar en un recubrimiento protector, que oculta en su interior una estructura porosa y con elevado contenido en cloruros.

El análisis EDS realizado sobre la zona interna indica un aumento importante en el contenido de Ni con respecto al análisis realizado en la cara externa del recubrimiento.

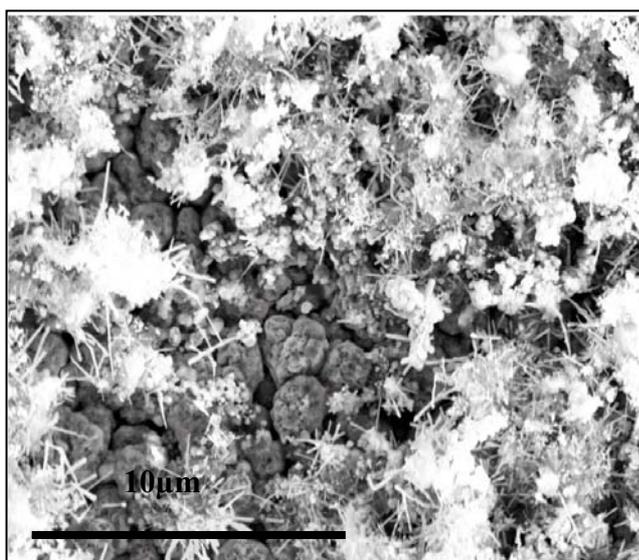
Por otro lado se puede comprobar como las partículas claras y brillantes de aspecto acicular poseen un contenido en cloro más elevado. Además en estas partículas aumenta la cantidad de cromo asociado al alto contenido en hierro. Aunque no se ha podido comprobar la formación de cloruros de Cr o Ni mediante otras técnicas analíticas, a la

vista de estos resultados y de acuerdo con Jyrkas y col.²¹⁶ pudiera producirse el fenómeno de formación de estos cloruros en la zona de intercara entre el sustrato y el recubrimiento. La forma acicular de estos cloruros facilitaría el desprendimiento de la capa. La retención de estos cloruros en la zona de la interfase sería pues la responsable del desprendimiento de la película.



	Si	Cr	Fe	Ni
%atómico	32,37	2,36	33,55	0,65

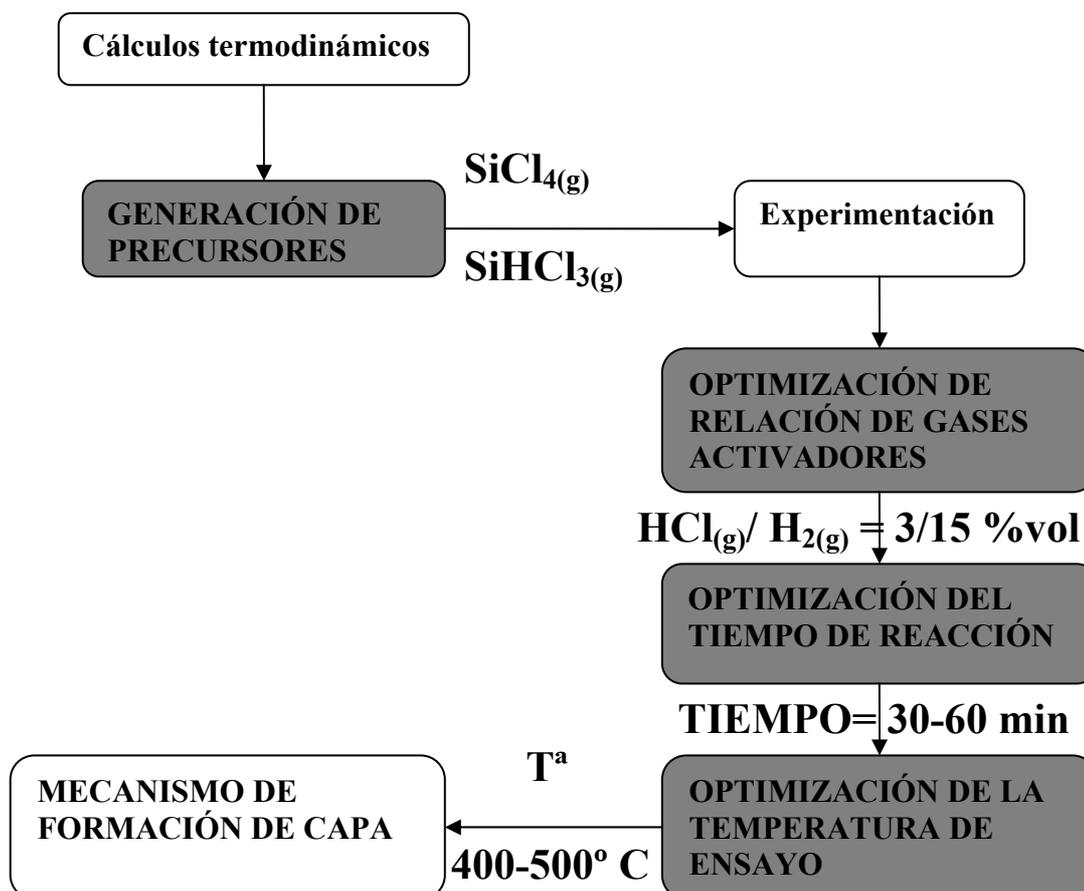
Figura 4.53.- Morfología de la zona exterior del recubrimiento. Análisis EDS de la zona exterior del recubrimiento desprendido.



	Si	Cr	Fe	Ni	Cl
%at.	18,73	13,86	37,76	21,52	12,54

Figura 4.54.- Morfología de la zona interior del recubrimiento. Análisis EDS de las agrupaciones aciculares presentes en la zona interna del recubrimiento.

Una vez establecidas las condiciones experimentales que optimizan el proceso de depósito se plantea a continuación un modelo de formación de capa.



4.2 Formación de la capa protectora.

4.2.1 Fenómenos de difusión en el sistema Fe/Si.

Según A. Sanjurjo y col.²¹⁷ cuando se realizan recubrimientos de Si sobre Fe (estructura ferrítica) se pueden conseguir recubrimientos de elevada adherencia a 550°C, produciéndose una difusión del Si hacia el sustrato. Si se eleva la temperatura empleada en el ensayo, se observa que los recubrimientos que se forman lo hacen con una estructura en multicapa: una exterior y compacta y otra interior de fácil desprendimiento. Cuando se eleva aún más la temperatura el recubrimiento se desdobra en tres capas. Una externa de aspecto agrietado que se desprende fácilmente y dos más internas firmemente adheridas.

En los primeros momentos formación del recubrimiento la actividad del Si en el metal está por debajo de 10^{-4} . La energía de activación causada por este gradiente de actividad a 600°C es aproximadamente $2,4 \text{ kJ/mol}$ y constituye el impulso inicial para la incorporación del Si al metal. Como la actividad del Si aumenta sobre la superficie del sustrato, ocurre un fenómeno de interdifusión, del Si hacia el interior del material y el hierro del sustrato hacia el recubrimiento. Se producen dos fenómenos competitivos y simultáneos que ocurren a velocidades diferentes. Por un lado el Si que se está generando en el proceso CVD debe llegar a la superficie del sustrato, y por otro lado la interdifusión del Si hacia el material base. Según Yoon y col²¹⁰, la solubilidad del Si en Fe puede superar el 14% en peso a 600°C , mientras que la del Fe en Si no se produce, según el diagrama de estabilidad de fases Fe/Si, lo que produce la formación de los siliciuros de Fe. La diferencia entre estas solubilidades establece el criterio para la acumulación de Si sobre el material, y por lo tanto, para la generación de la capa. Los siliciuros se irán formando a medida que aumenta el contenido en silicio en la capa protectora. Según estudios de Murarka²¹⁸, los siliciuros con mayor contenido en Si tienen más negativo el calor de formación ($\text{Fe}_3\text{Si} = -25 \text{ kJ/mol}$; $\text{Fe}_5\text{Si}_3 = -50 \text{ kJ/mol}$; $\text{FeSi} = -80 \text{ kJ/mol}$; $\text{FeSi}_2 = -91 \text{ kJ/mol}$) y por lo tanto tendrán mayor tendencia a formarse.

Además, debe tenerse en cuenta que el fenómeno de difusión que se produce en el proceso CVD está claramente afectado por la naturaleza del material que actúa como sustrato. Cuando el sustrato es un acero ferrítico la difusión está favorecida por la propia estructura cristalina que éste posee. El acero inoxidable AISI 304 tiene estructura austenítica, en este caso la difusión del silicio es menos favorable.

En la figura 4.55 se representa la variación en los coeficientes de difusión del Fe y del Si en las estructuras austenítica y ferrítica. Se comprueba como el Fe presenta una diferencia en los coeficientes según sea la naturaleza del sustrato, presentando a la temperatura de trabajo, un coeficiente de difusión superior en la matriz ferrítica que en la austenítica. El Si presenta un coeficiente de difusión en la estructura austenítica superior al que exhibe el Fe. Esta variación de coeficientes de difusión influye notablemente en la formación de la capa y condiciona la naturaleza de la misma.

En la figura 4.56 puede observarse cual es la evolución del sistema multicapa que se genera en el depósito de Si mediante CVD sobre un acero austenítico.

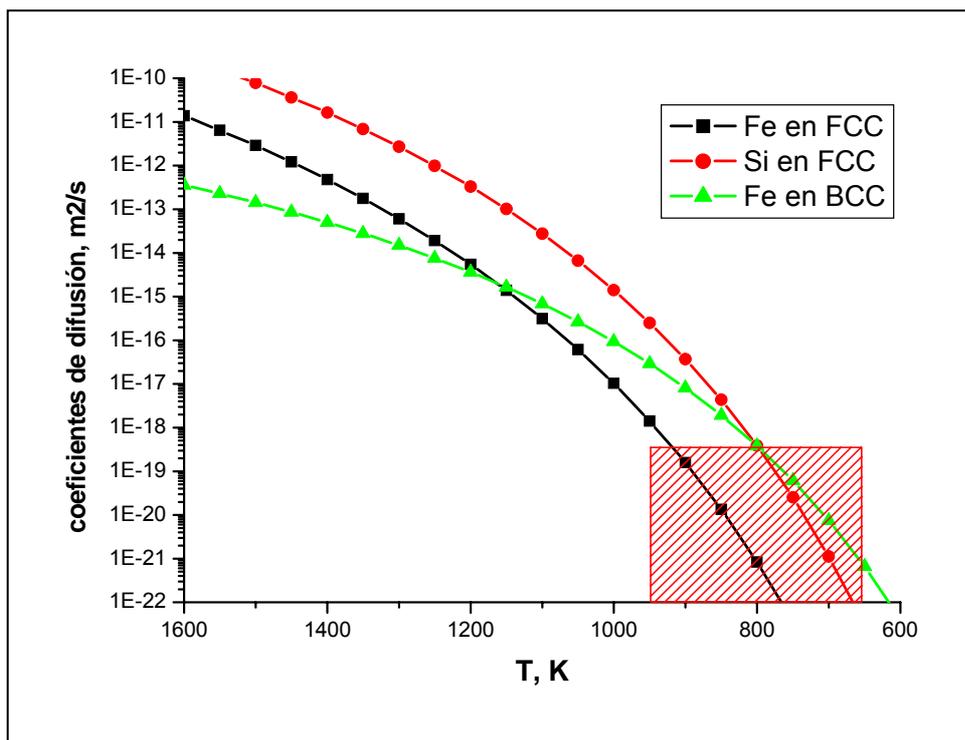


Figura 4.55.- Coeficientes de difusión del Fe y el Si en la estructura ferrítica y austenítica.

4.2.1.1 Formación de siliciuros

La formación de capas agrietadas y con tendencia al desprendimiento por encima de 600 °C fue justificada por Klam²¹⁹ mediante la formación de FeCl₂ volátil. También puede justificarse la formación de estas capas onduladas por la diferencia de densidades entre los diferentes siliciuros y el propio Fe (Fe = 7.86 g/cm³, Fe₃Si = 7.18 g/cm³, FeSi = 6.16 g/cm³, FeSi₂ = 4.94 g/cm³) y la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica.

Cuando el recubrimiento se realiza a temperaturas más altas (800°C-1000°C) aumenta considerablemente el contenido de Si en el recubrimiento. Se produce un aumento importante de la difusión del Si, superior a la del Fe. Los átomos de hierro pueden actuar como catalizador para el depósito de Si. Estos átomos difunden desde el interior de la muestra hacia la superficie para formar el siliciuro correspondiente. Los átomos de Fe difunden más rápido a través de los límites de grano y defectos, por lo que la nucleación de las primeras estructuras de siliciuros se produce precisamente en las

zonas de límite de grano. Estas crecen y van ocupando el total de la superficie. A altas temperaturas la difusión del Si predomina sobre la del Fe²²⁰.

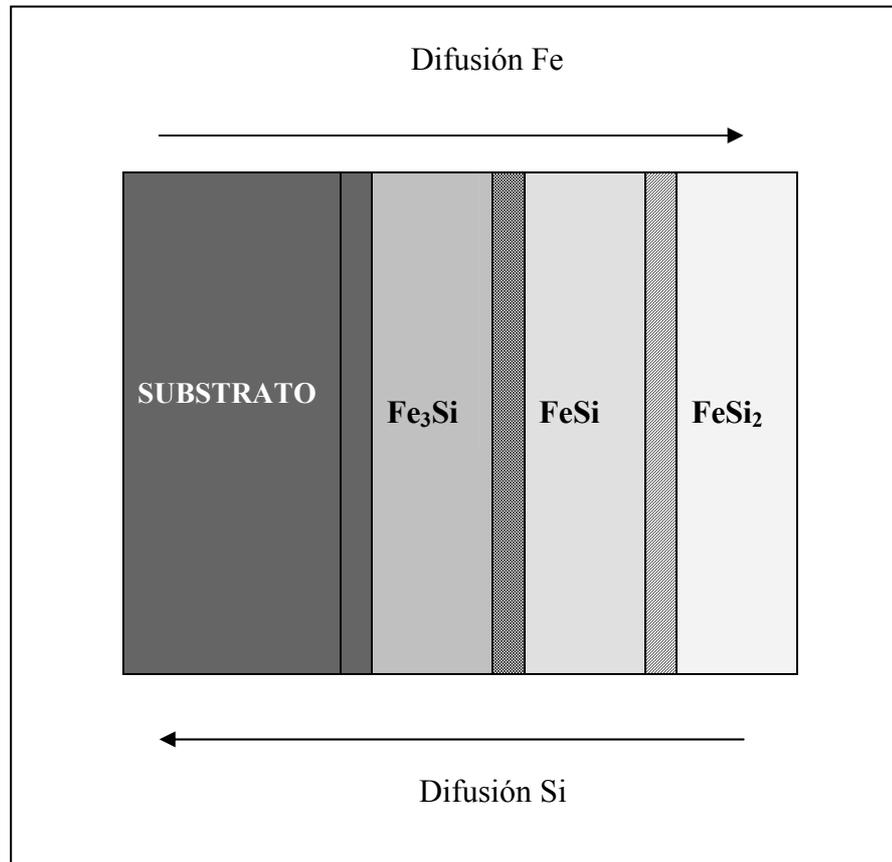


Figura 4.56. – Esquema secuencial de la formación del sistema multicapa en la CVD de Si.

El depósito de Si mediante CVD sobre diferentes materiales metálicos permite la formación de siliciuros de muy diversas características, en función de cuales sean los elementos químicos que intervengan en el proceso. En general, estos siliciuros son empleados en aplicaciones estructurales y como consecuencia de su elevada resistencia química y mecánica, se emplean frecuentemente como materiales que operan a elevada temperatura y en condiciones químicas agresivas. El Si puede depositarse sobre superficies metálicas y difundir para conseguir resistencia a la oxidación. La mayoría de las intercaras Metal/Silicio son reactivas y la formación del siliciuro correspondiente se forma después del depósito. Para el caso de las intercaras de Fe/Si los diferentes siliciuros posibles se van formando de acuerdo con las condiciones termodinámicas y

cinéticas del sistema²²¹. Cuando se sintetizan los siliciuros de Fe pueden realizarse tratamientos mecánicos que formen una mezcla de las diferentes fases, tanto cristalinas como en estado amorfo²²². El proceso de formación de siliciuros ocurre de acuerdo con un proceso de transformación de fases Fe-Si²²³, según:

- Transporte de átomos de los componentes cuando las dislocaciones se mueven a través de la intercara.
- Transporte de los elementos estructuralmente unidos fuertemente de los diferentes compuestos.
- Formación de microcomposites a partir de partículas submicroscópicas de los componentes, e interdifusión de los mismos.
- Enfriamiento rápido de las zonas parcialmente fundidas por la acción mecánica entre partículas. Este proceso puede originar gran cantidad de fases intermetálicas no cristalinas.

Además es de destacar que pueden aparecer en el sistema fases de no equilibrio como las soluciones sólidas hipersaturadas. El rango de solubilidad de Si en Fe viene determinado por un 8% at²²⁴. Sin embargo cuando por una deformación termomecánica se produce una fase cúbica desordenada la solubilidad del Si aumenta hasta un 33% at.²²⁵. Con esto podemos afirmar que el límite de solubilidad del Si en el Fe no está definido y presenta un amplio rango de solubilidad. Para poder determinar de forma exacta y precisa la posibilidad de aparición de fases cristalinas, amorfas y de no equilibrio deberían realizarse estudios termodinámicos de estabilidad que junto con el diagrama de estabilidad de fases permitiera determinar cual es realmente la posibilidad de aparición de fases. Los siliciuros de hierro son compuestos que presentan gran complejidad en su estructura cristalina, ya que pueden aparecer fases con amplio campo de estabilidad mientras que otras lo hacen con una composición estequiométrica fija y definida. Según el diagrama de fases establecido por Kubaschewski²¹⁴ las fases ricas en Fe que aparecen presentan las siguientes estructuras: γ (cúbica centrada en las caras, fcc) en forma de una solución sólida con un pequeño campo de estabilidad y de muy baja solubilidad, α (cúbica centrada, bcc) solución sólida con estructura A2, α_2 (cúbica centrada, bcc) con estructura B2 y α_1 (cúbica centrada, bcc) con estructura D0₃; La fase ϵ -FeSi (cúbica) con estructura B20 y cuyo campo de estabilidad se extiende desde el 49.0% al 60.8% at. Si. Esta fase es una fase muy frágil y con carácter semiconductor. En primera instancia el proceso de difusión en la fase FeSi podría corresponder con un

proceso de difusión a través de vacantes. En este caso los átomos de Fe presentes en la fase FeSi están ligados tanto a átomos de Fe como de Si²²⁶, mientras que los átomos de Si están exclusivamente ligados a átomos de Fe exclusivamente. Por lo que la propia difusión del Fe es más lenta que la del Si. El crecimiento rápido de capas de recubrimiento se produce cuando las diferentes fases no tienen incompatibilidad de estructura cristalina.

- Sistema Fe/Fe₃Si.

En el proceso de CVD de Si sobre un acero ferrítico la compatibilidad cristalina entre el substrato y el Si es buena. El Si se disuelve en la matriz ferrítica en un amplio rango de concentraciones. Para el caso del acero austenítico la solubilidad es menor, lo que ocasiona la formación del intermetálico Fe₃Si con una compatibilidad de redes cristalinas. En la formación de esta fase se ha comprobado como la difusión del hierro hacia el Si es más fácil que la de éste hacia la matriz de acero²²⁷. La fase Fe₃Si es una fase ferromagnética caracterizada por su elevada dureza, buena resistencia a la corrosión y baja conductividad eléctrica. La formación de esta fase se justifica por la más fácil difusión de Fe hacia el recubrimiento que el Si hacia el interior. La fase Fe₃Si cristaliza en una estructura cúbica DO₃²²⁸ donde el Fe ocupa tres posiciones y el Si 1. Presentando una estructura perfectamente ordenada. El hierro presente en esta fase difunde rápidamente a través de los huecos intersticiales para acomodarse fácilmente en la estructura cristalina, incluso esta difusión se produce a temperaturas bajas (600°C)²²⁹. Para que la difusión se produzca en sentido opuesto se precisan temperaturas elevadas²²⁷.

- Sistema Fe₃Si/FeSi²³⁰.

En este sistema se produce un fenómeno de interdifusión y tanto el hierro como el silicio presentan un mecanismo de difusión que ocurre en dos partes claramente definidas. La primera a una difusión volumétrica y la segunda a través de los límites de grano. El proceso de difusión volumétrica es lento, más típico de materiales semiconductores que metálicos. Para el caso del Fe esta difusión es sustitucional, mientras que el Si presenta una difusión intersticial, por lo que el coeficiente de difusión del Fe es dos ordenes de magnitud inferior que para el Si. Para la difusión a través de los límites de grano los coeficientes de difusión son más pequeños.

La difusión del Fe va haciéndose más grande conforme aumenta el contenido del mismo en la fase Fe_3Si , y es relativamente rápida. Observándose así mismo la poca difusión que existe en la fase γ . Sin embargo la difusión del Fe en la fase FeSi se hace mucho más lenta. En general la difusión del Si es más rápida que para el Fe, teniendo en cuenta que según aumenta el contenido en Si ésta se va haciendo más lenta.

4.2.2 Modelo de grupos cargados²³¹.

En el proceso de CVD el depósito depende del tipo de sustrato, fundamentalmente si éste tiene comportamiento conductor o aislante²³². Este hecho se ha empleado para realizar el depósito selectivo en lecho fluidizado²³³. En sustratos conductores el depósito de silicio es continuo y rápido a lo largo de todo el proceso, mientras que en sustratos aislantes existe una competitividad elevada entre el depósito y el ataque. Este fenómeno podría explicarse gracias a la presunción de que en el proceso se produce una nucleación de partículas en la fase gaseosa previa, con el posterior depósito sobre el sustrato de los núcleos formados. El modelo de núcleos cargados (Charged Cluster Model (CCM)) que originalmente explicó el mecanismo de crecimiento para la *diamond CVD*²³⁴ podría perfectamente aplicarse para la explicación de la CVD de Si²³⁵. En este modelo se presenta una secuencia de procesos que ocurren simultáneamente:

- Nucleación de grupos de partículas formando en la fase gaseosa “núcleos de depósito”.
- Carga de estos núcleos que no crecen de forma significativa debido a las fuerzas de repulsión de Coulomb que se generan.
- Depósito de estos núcleos como unidades de depósito para formar la capa sobre el sustrato.

Las condiciones termodinámicas influyen considerablemente si en la fase gaseosa se produce nucleación de partículas o no. Cuando no hay nucleación existe una sobresaturación del elemento de depósito en la fase gaseosa con respecto a la precipitación del mismo sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, cuando se produce la nucleación de partículas para formar núcleos de depósito la sobresaturación disminuye.

El coeficiente de transmisión de carga (capacidad conductora, CTR) del sustrato influye notablemente en la formación de recubrimientos, tanto en la compacidad y homogeneidad del mismo como en el espesor que se consigue. De tal modo que la porosidad del recubrimiento aumenta conforme el CTR va aumentando. Incluso debe tenerse en cuenta que cuando el espesor del recubrimiento es elevado, las características conductoras del mismo pueden afectar al proceso, en función de cuales sean las propiedades del recubrimiento formado. Por lo que el tiempo es también una variable a tener en cuenta, pues éste influye claramente en el espesor y por lo tanto en la evolución de la capa formada.

Para justificar la formación de estructuras porosas debemos en primer lugar centrarnos en el modelo CCM donde se indica que el depósito se realiza mediante grupos con carga eléctrica presentes en la fase gaseosa. Esto permite la atracción electrostática entre grupos que permite la consolidación de partículas más grandes. La estructura porosa aparece cuando se produce la floculación y sedimentación de estos grupos de partículas.

Según la teoría química de los coloides, la floculación y sedimentación ocurre cuando las fuerzas de atracción de Van der Waals entre partículas cargadas son superiores a la repulsión electrostática de Coulomb ejercida entre partículas cargadas. Si los grupos cargados próximos a la superficie pierden rápidamente su carga son sólo las fuerzas de Van der Waals las que existen entre la superficie y los grupos de partículas que van a constituir el recubrimiento. En este caso el anclaje y fijación de los grupos de partículas tiene lugar al azar sobre la superficie formándose así una estructura porosa. Además, este modelo explica cómo en el proceso de formación de capas mediante CVD existen dos mecanismos competitivos que generan el recubrimiento definitivo, un mecanismo de depósito y otro opuesto de ataque²³⁶. Para explicar este hecho de manera convincente Shi y Seinfeld²³⁷ propusieron un nuevo modelo de nucleación en el que consideraban que el ataque del recubrimiento se producía por efecto del $\text{HCl}_{(g)}$, el cual podía producirse internamente por reacción química o suministrarse externamente junto con los gases reactantes. El efecto del $\text{HCl}_{(g)}$ ha sido estudiado ampliamente^{238,239} y se ha llegado a la conclusión de que en el proceso de recubrimiento ocurren simultánea e irreversiblemente dos reacciones opuestas, de depósito y ataque.

En el sistema H-Cl-Si se producen 18 especies químicas diferentes por reacción química⁵. La combinación de estas especies puede provocar un número importante de reacciones químicas, de las cuales algunas contribuyen a la formación del recubrimiento, mientras que otras contribuyen al ataque del mismo. Todas estas reacciones podrían determinar un potencial químico global del silicio presente en la zona cercana a la superficie del sustrato. Si este potencial químico es mayor que el que se presenta en el sólido la fuerza impulsora promueve el depósito, si es menor la fuerza impulsora que predomina es la del ataque.

En el proceso cabe destacar como algunos de los focos de nucleación sobre el sustrato son capaces de crecer, mientras que otros sufren ataque y desaparecen. La explicación de este fenómeno es complicada y podría fundamentarse en la interacción entre las esferas cargadas. Dove²⁴⁰ ya indicó que podría existir una atracción neta entre partículas pequeñas y cercanas aunque éstas fueran de igual signo, es decir, hay una fuerza resultante neta de la interacción de todas las partículas cercanas en una misma zona. Esta atracción es tanto mayor cuanto mayor es el tamaño de los núcleos, por lo tanto si estos alcanzan un tamaño adecuado, son capaces de crecer y si no consiguen este punto crítico son susceptibles del ataque y por lo tanto no prosperan⁶. Este hecho lleva a un resultado global de un crecimiento epitaxial de las películas de Si.

4.2.3 Modelo de formación de capa.

La figura 4.57 recoge esquemáticamente el proceso de recubrimiento mediante CVD. En ella pueden distinguirse los diferentes fenómenos que ocurren en el sistema. La conjunción adecuada de dichos fenómenos permitirá la formación de una capa protectora eficaz. La formación de la capa protectora de Si obedece a un proceso continuo y reiterativo en el que las diferentes reacciones ocurren simultáneamente. El resultado de este proceso está directamente condicionado por las variables que intervienen en el depósito (temperatura, flujo de gases y tiempo). Para explicar cómo se genera la película se indican a continuación los diferentes pasos, que aunque se distribuyan cronológicamente, se producen de forma competitiva y paralela.

a) Generación de precursores.

La generación de los precursores se produce a partir de los gases activadores y el polvo de silicio presente en el reactor. El lecho fluidizado permite una transferencia de masa

efectiva entre los gases reactantes y el polvo sólido. Además, la transferencia de calor queda así mismo garantizada. En principio el $\text{HCl}_{(g)}$ reacciona con el Si para generar el precursor correspondiente. Paralelamente la presencia de H_2 provoca la reducción de la especie precursora. La zona donde estas reacciones se produzcan es fundamental para la realización del recubrimiento, pues sólo aquellas reacciones que se produzcan en la cercanía de la superficie del substrato serán efectivas, porque el transporte de especies hacia la zona de contacto se ve minimizado.

b) Transporte hacia la superficie.

El transporte de los gases precursores queda también garantizado por la existencia de un lecho fluidizado que permite el movimiento de especies en el interior del reactor. El reactor empleado no es un sistema cerrado, por lo que la salida de gases hacia el exterior del reactor es evidente en el proceso.

c) Difusión hacia el interior del substrato.

Cuando las especies químicas entran en contacto con la superficie del material que se va a recubrir comienza a producirse el fenómeno de interdifusión, que está favorecido por las condiciones de temperatura que se tienen en el sistema. Realmente, en principio, lo que se produce es el depósito de una fina película de silicio en la zona de contacto que posteriormente, comienza a difundir hacia el interior de la red cristalina del material base. El fenómeno de difusión hacia el interior transcurre de forma paralela al de difusión de elementos químicos constituyentes del substrato hacia el exterior. Es ahora cuando se van formando los diferentes intermetálicos (siliciuros) sobre la superficie. El enriquecimiento de estas fases en Si se va produciendo paulatinamente y en función directa de las variables condicionantes del proceso. En la formación de esta película y por la presencia de $\text{HCl}_{(g)}$ permanente en el medio se puede producir una retención de cloruros en la capa formada que ocasione el ataque del material base y desprendimiento de la película.

d) Desorción de especies químicas.

Simultáneamente a las reacciones de depósito ocurren las reacciones de reducción, que revierten el sistema hacia la generación de los gases precursores que junto con los gases activadores que no han reaccionado, son arrastrados hacia el exterior por el Ar.

e) Desprendimiento de la película.

En el desprendimiento de la película intervienen los factores comentados anteriormente:

- Formación de cloruros.

La presencia de $\text{HCl}_{(g)}$ en contacto con la superficie del material provoca la formación de cloruros volátiles que genera una pérdida de material (como se comprueba en las pesadas realizadas sobre la muestra antes y después del ensayo). Esto da lugar a la formación de poros y oquedades que ocasionan una falta de adherencia importante. Por otro lado se ha comprobado la elevada tendencia que tiene el hierro a formar cloruros que quedan retenidos en la propia película o en la zona de intercara. Se puede formar FeCl_2 , de elevada volatilidad, ante la presencia de $\text{HCl}_{(g)}$, lo que justificaría una pérdida de masa en el proceso²⁴¹. Sólo se consigue un aumento de masa cuando el depósito es efectivo y van formándose las fases correspondientes. Estos cloruros de hierro tienen elevada tendencia a la hidratación. Se ha comprobado experimentalmente como capas que aparentemente tenían buena adherencia con el sustrato, en contacto con la atmósfera experimentaban una hidratación que comenzaba a desprender la capa, por formación de ampollas que crecen con el tiempo y consiguen el desprendimiento masivo de la capa.

- Difusión de elementos.

En el sistema de generación de película intervienen fenómenos de interdifusión de elementos químicos cuyo balance final determinará la estabilidad y adherencia de la capa protectora. Observando el diagrama de fases Fe/Si es fácil comprobar como se forman diferentes fases en función del contenido en Si que se tenga. Según avanza el sistema en el tiempo, el enriquecimiento de la película en Si se hace patente. Este enriquecimiento provoca la formación de especies más enriquecidas en silicio. Como ya se indicó en el apartado 3.1.4.1, la solubilidad del hierro va variando en función del contenido en silicio del siliciuro formado. De tal modo que cuando hay poco Si en el medio, la difusión de este elemento hacia el interior del material base está favorecida, cuando el contenido en Si aumenta, es la difusión del Fe la que se favorece hacia el exterior de la capa formada.

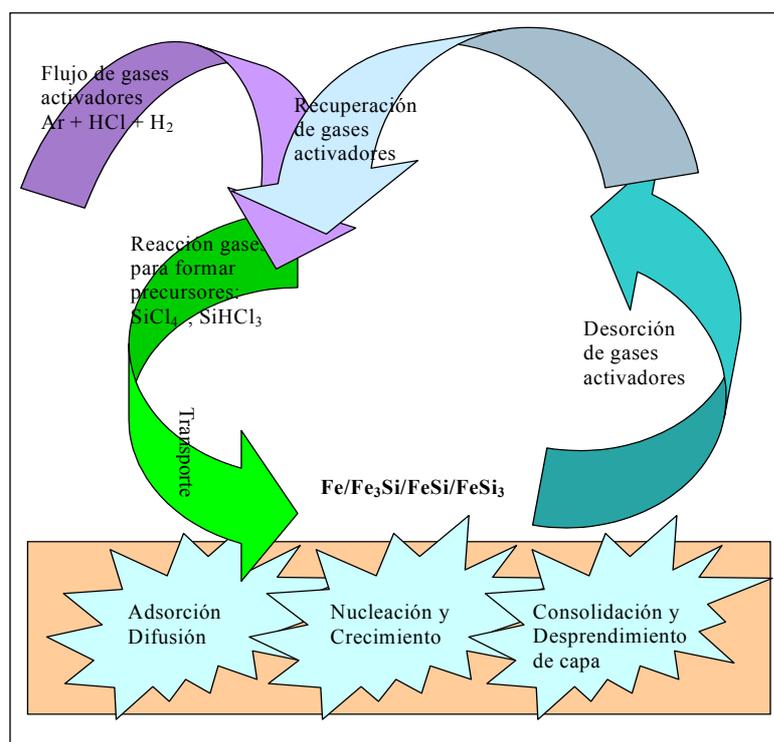


Figura 4.57.- Esquema representativo del sistema de recubrimiento de Si mediante CVD.

Hasta este punto se ha estudiado el proceso de depósito de Si mediante CVD-FBR. Se ha tratado de analizar cual es el efecto que las diferentes variables involucradas en el sistema tienen en la generación de la capa, intentando optimizarlas para obtener una capa de mejores características. A su vez, se ha tratado de explicar cual es el mecanismo de generación de capa atendiendo fundamentalmente a los procesos de difusión y a otros modelos de formación de películas. Por último se ha tratado de justificar en cierta medida el desprendimiento que se produce de estas películas fundamentalmente por efecto de la clorinación, difusión y tensiones residuales en la zona de intercara. Los resultados hasta ahora obtenidos resultan ser poco satisfactorios desde el punto de vista de los requerimientos iniciales de la investigación ya que las películas obtenidas hasta el momento no reúnen las características que se esperaban, pues tanto el espesor de capa obtenido como la compacidad y ausencia de grietas y defectos en la misma no permiten el depósito de Al, de una forma homogénea, para consolidar un sistema de multicapa sobre el sustrato que pudiera ser oxidado para la obtención de la mullita. Por esta razón se cambia la estrategia de operación y se comienza el estudio de los ensayos de co-deposición de Al/Si conjuntamente. De este modo se pretende mejorar la calidad de la

película para la consecución de la mullita mediante su oxidación. A continuación se recogen y discuten los resultados obtenidos en esta segunda línea de investigación. En la figura 4.58 se representa esquemáticamente el proceso de formación de capa:

- 1.- Generación de precursores.
- 2.- Formación de recubrimiento.
- 3.- Difusión de elementos.
- 4.- Ataque y desprendimiento

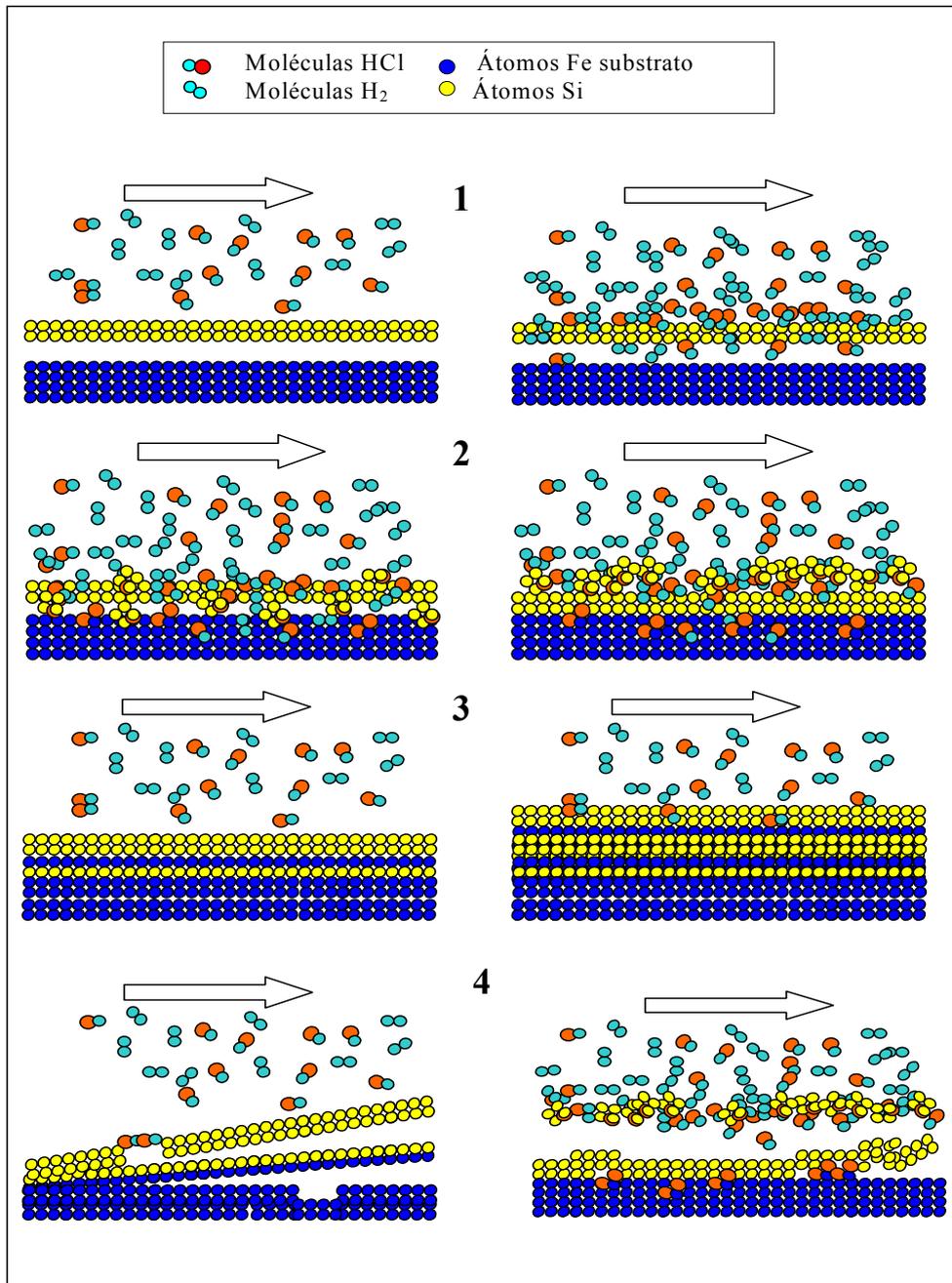


Figura 4.58.- Mecanismo de formación de capa.

4.3 Co-deposición Al/Si en 1 etapa.

Una vez estudiados y analizados los resultados obtenidos en el depósito de Si mediante CVD-FBR, se presentan y discuten a continuación los resultados obtenidos en el depósito conjunto de Al y Si mediante la misma técnica de depósito.

Viéndose que los depósitos de Si obtenidos en la primera parte de la investigación no poseían las características adecuadas (el espesor, ausencia de defectos, la composición, etc) para la realización de un posterior recubrimiento de Al, se decidió cambiar el método de operación y se comenzó a investigar acerca de la co-deposición conjunta de ambos elementos. Con esta variación en la línea de investigación, se pretende estudiar cual es el efecto mutuo que tienen ambos elementos en el depósito de películas mediante CVD-FBR.

Se entiende como co-deposición en una etapa, aquellos ensayos en los que las condiciones experimentales no varían a lo largo del experimento. Para establecer la posibilidad de la generación de los recubrimientos de co-deposición se realizaron cálculos termodinámicos previos para comprobar la viabilidad de los ensayos, y poder ver a priori, el efecto que tiene la presencia conjunta de los precursores de la reacción de depósito del Al y del Si por CVD-FBR.

4.3.1 Cálculos termodinámicos.

Para los cálculos termodinámicos se empleó el programa de simulación termodinámica Thermo-Calc¹⁹⁴. La figura 4.59 recoge el diagrama de estabilidad de las fases que aparecen en el equilibrio en función de la temperatura. Este diagrama corresponde a los cálculos termodinámicos realizados en el sistema Al/Si/HCl_(g)/H_{2(g)}. Para ello se tomó como referencia una relación 1:1 de moles de Al y Si (lo que se traduce en un lecho en el reactor de CVD con igual cantidad en moles de Al y de Si) y una relación volumétrica de gases reactantes H_{2(g)}/HCl_(g) de 25/7 % vol.

En el diagrama se pueden distinguir cuales son los gases precursores que serán responsables de la reacción de depósito y los rangos de temperatura en los que estas especies aparecen con presiones parciales elevadas. En el rango de temperaturas comprendido entre 400°C y 550°C existen diferentes especies gaseosas capaces de

generar la deposición tanto del silicio como del aluminio. Los gases responsables de la reacción de depósito de Al pueden ser: $\text{AlCl}_3(\text{g})$, $\text{Al}_2\text{Cl}_3(\text{g})$, $\text{AlCl}_2\text{H}(\text{g})$ y $\text{AlCl}(\text{g})$ y para el depósito de Si: $\text{ClH}_3\text{Si}(\text{g})$, fundamentalmente. Además, es posible que en la formación de la capa protectora intervengan otras fases gaseosas que también aparecen en el diagrama, $\text{AlClH}_2(\text{g})$ y $\text{AlCl}_2(\text{g})$.

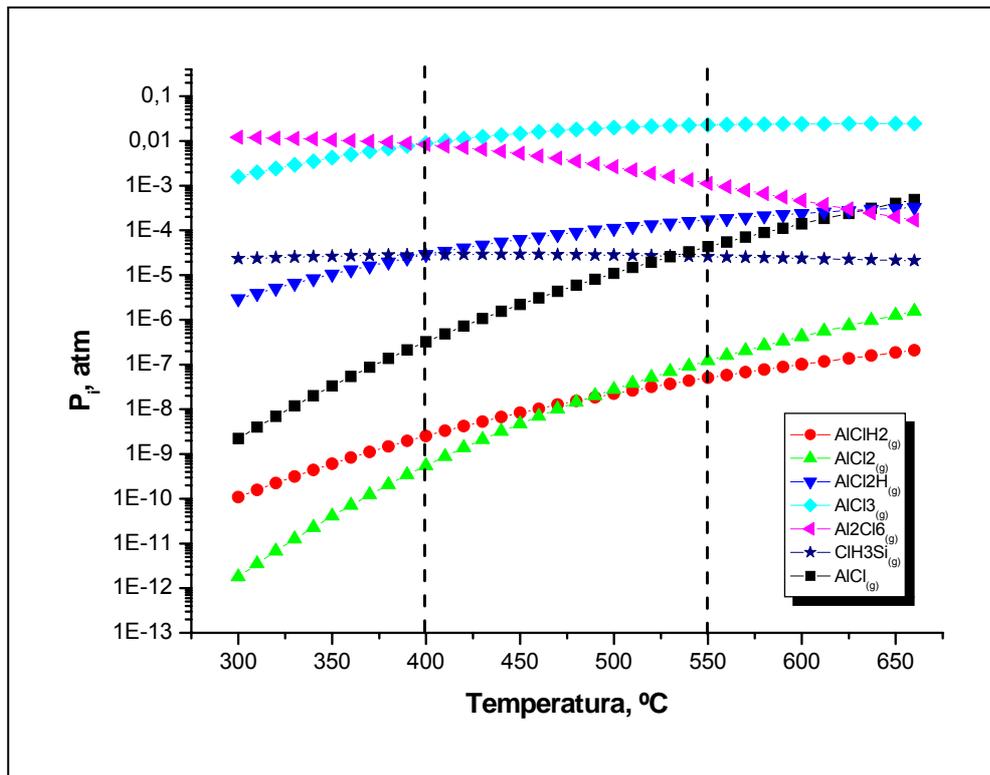


Figura 4.59 . - Análisis termodinámico realizado mediante Thermo-Calc de las especies en el equilibrio en función de la temperatura. Cálculo realizado para una relación de gases activadores del $\text{H}_2(\text{g})/\text{HCl}(\text{g})$ de 25/7 % vol.

La presión parcial del $\text{SiClH}_3(\text{g})$ permanece prácticamente constante para todo el rango de temperaturas, tan solo a temperaturas elevadas, superiores a 600°C tiende a disminuir ligeramente. Por lo que según el diagrama, el precursor principal del depósito de Si estaría presente en el medio de reacción para todas las temperaturas de operación. Sin embargo, las presiones parciales de los gases precursores del depósito de Al si varían en función de la temperatura, aumentando para todos ellos con ésta, excepto para el $\text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{g})$.

En la figura 4.60 se recoge el diagrama de estabilidad termodinámica realizado mediante simulación termodinámica, empleando el programa Thermo-Calc para la formación de las diferentes fases precursoras de la reacción de depósito para dos relaciones de gases activadores diferentes ($H_{2(g)}/HCl_{(g)} = 25/7$ %vol y $H_{2(g)}/HCl_{(g)} = 14/7$ %vol). En la imagen puede observarse como la presión parcial de los gases precursores es dependiente de la relación inicial de gases activadores, de tal modo que cuanto mayor es la cantidad de $HCl_{(g)}$ empleado, mayor es la generación de los gases precursores.

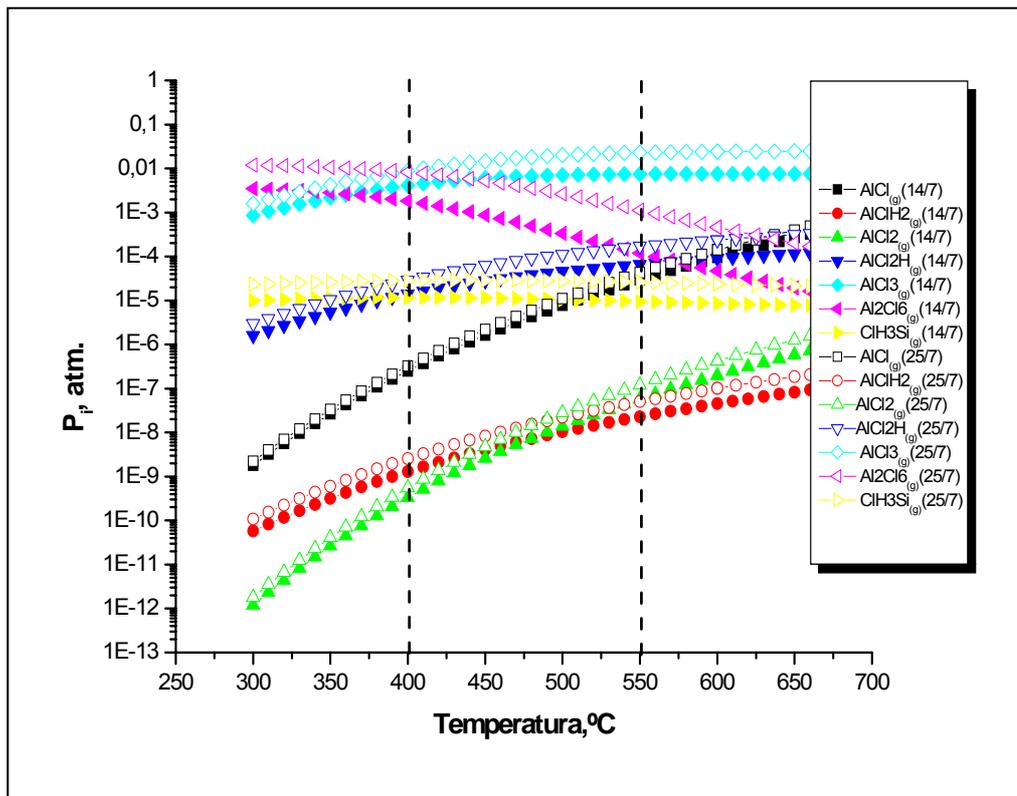


Figura 4.60 . - Análisis termodinámico realizado mediante Thermo-Calc de las especies en el equilibrio en función del temperatura, para diferentes relaciones de gases activadores empleados.

En la figura 4.61 se recoge el detalle del diagrama del análisis termodinámico para las especies que aparecen con presiones parciales superiores. Es fácil observar como a temperaturas superiores a 600°C la presión parcial de la fase gaseosa $AlCl_{(g)}$ tiende a aumentar de forma importante.

De acuerdo con los anteriores cálculos se podría afirmar que las reacciones que tienen lugar en el sistema de generación de recubrimientos de co-deposición serían:

A) Generación de precursores: Las reacciones de generación de precursores a partir de los correspondientes gases activadores empleados, que pueden tener lugar en el sistema serían:



La energía libre de formación de todos los gases precursores es negativa por lo que la reacción de formación de los precursores del depósito es posible para todos ellos. De todas las reacciones, la que posee una energía de activación menos negativa es la de formación de $\text{AlCl}_{(g)}$. Esta fase sin embargo como se verá más adelante será la responsable del depósito de Al, pues su tendencia a la reducción sobre el sustrato es superior que para el resto de las especies gaseosas que intervienen en el proceso.

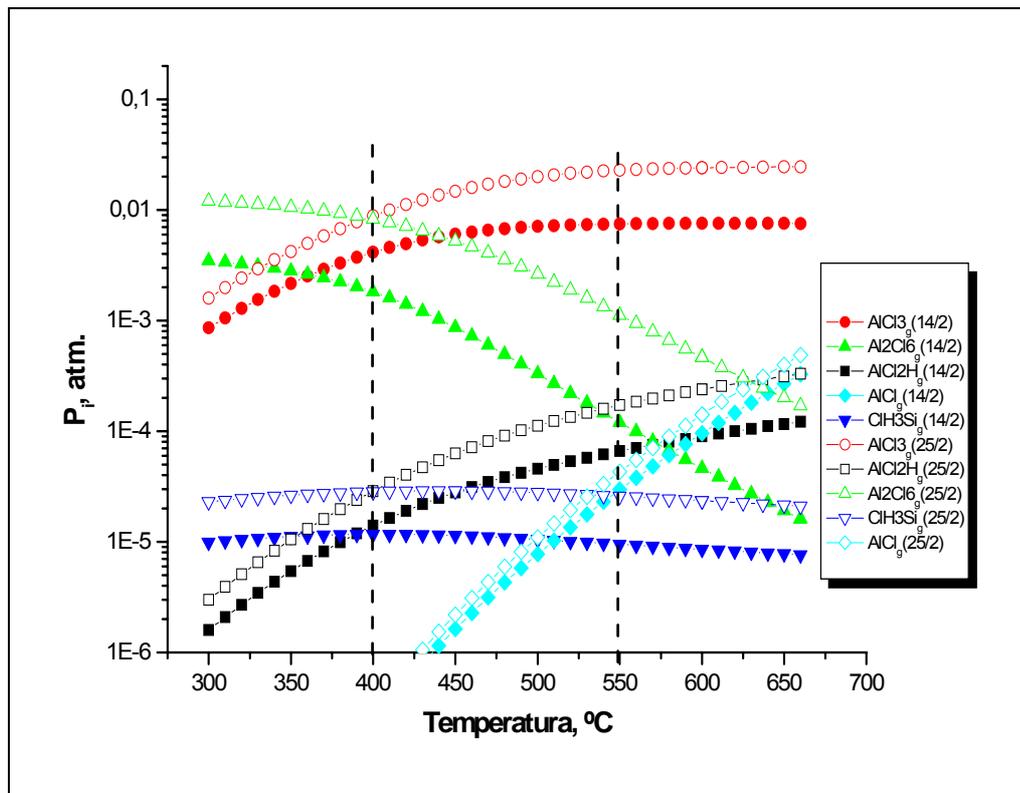


Figura 4.61 . - Análisis termodinámico realizado mediante Thermo-Calc de las especies en el equilibrio en función del temperatura, para diferentes relaciones de gases activadores empleados. Detalle de la zona superior del diagrama de la figura 4.60, fases que aparecen como mayoritarias.

B) Reducción de los gases precursores: La reacción de reducción de estos gases precursores sobre el sustrato tiene lugar cuando las anteriores reacciones revierten en sentido contrario por la presencia del $H_{2(g)}$ en el medio de reacción. La reducción del tricloruro de Al así como la de su dímero correspondiente es una reacción poco favorecida, por lo que aunque su generación sea favorable en el medio de reacción, su contribución a la reacción de depósito sobre el sustrato será pequeña. Se comprueba que la reducción del resto de las especies gaseosas para la formación del recubrimiento está más favorecida, especialmente el $AlCl_{(g)}$ ²⁴². En la figura 4.62 se representa la variación de la energía libre de la reacción de reducción para las diferentes fases precursoras. Puede comprobarse como las reacciones de reducción del $AlCl_{3(g)}$ y del $Al_2Cl_{6(g)}$, presentan energías libres muy positivas por lo que estas reacciones no están favorecidas. Por otro lado, la reducción del $AlCl_{(g)}$ sólo es posible a temperaturas bajas, sin embargo la reducción del precursor del depósito de Si se hace más acusada con la temperatura.

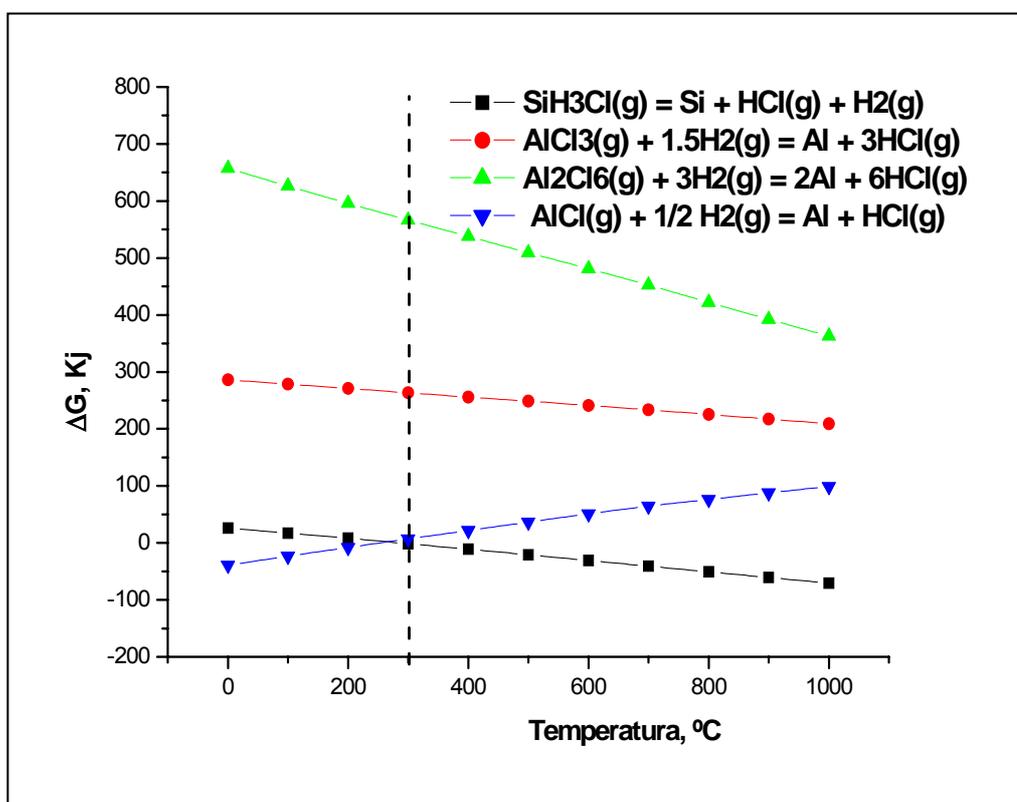


Figura 4.62.- Variación de la energía libre de las reacciones de reducción de las fases precursoras de la reacción de depósito, en función de la temperatura.

Teniendo en cuenta este hecho, y observando la figura 4.63 se puede ver como para temperaturas inferiores a 400°C la formación del precursor para el depósito de Si está favorecida. Entre 400°C y 500°C aumenta significativamente la estabilidad del $\text{AlCl}_2\text{H}_{(g)}$, por lo que en esta región se podría generar una capa rica en ambos elementos de depósito (Al y Si). Para temperaturas comprendidas entre 500°C y 550°C se observa un incremento importante en la formación del monocloruro, responsable importante en la generación de una capa rica en Al. Este aumento resulta ser significativo al superar los 550°C, donde incluso esta es la especie que aparece como más estable de todas las estudiadas.

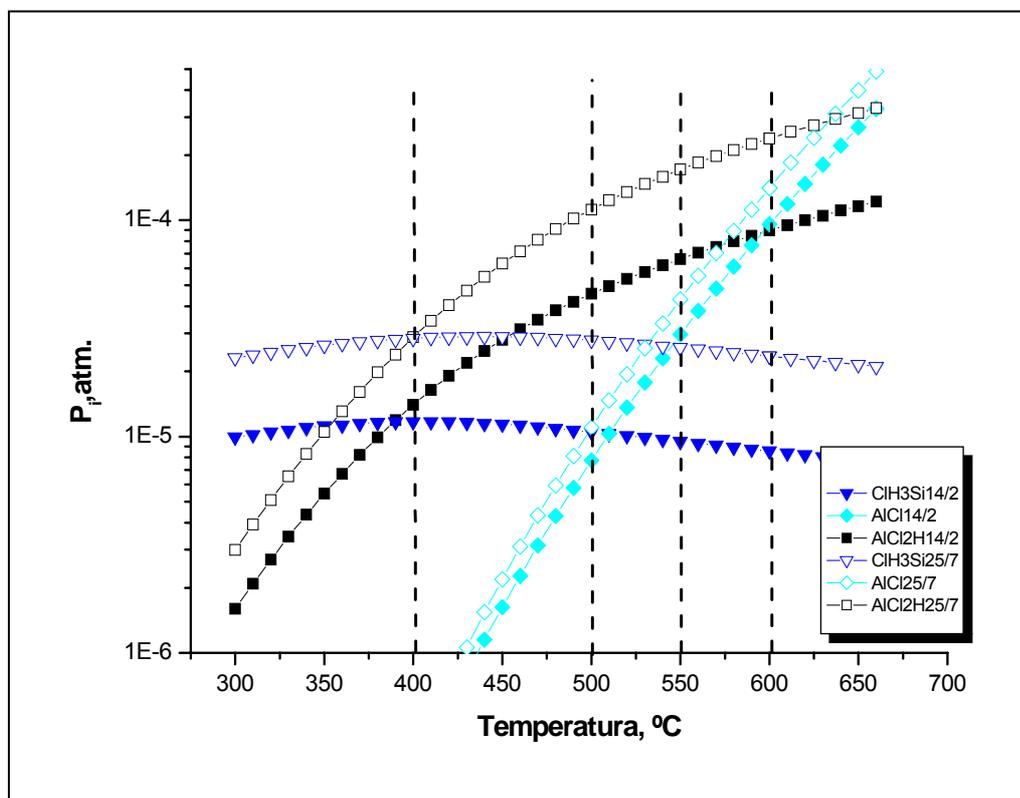
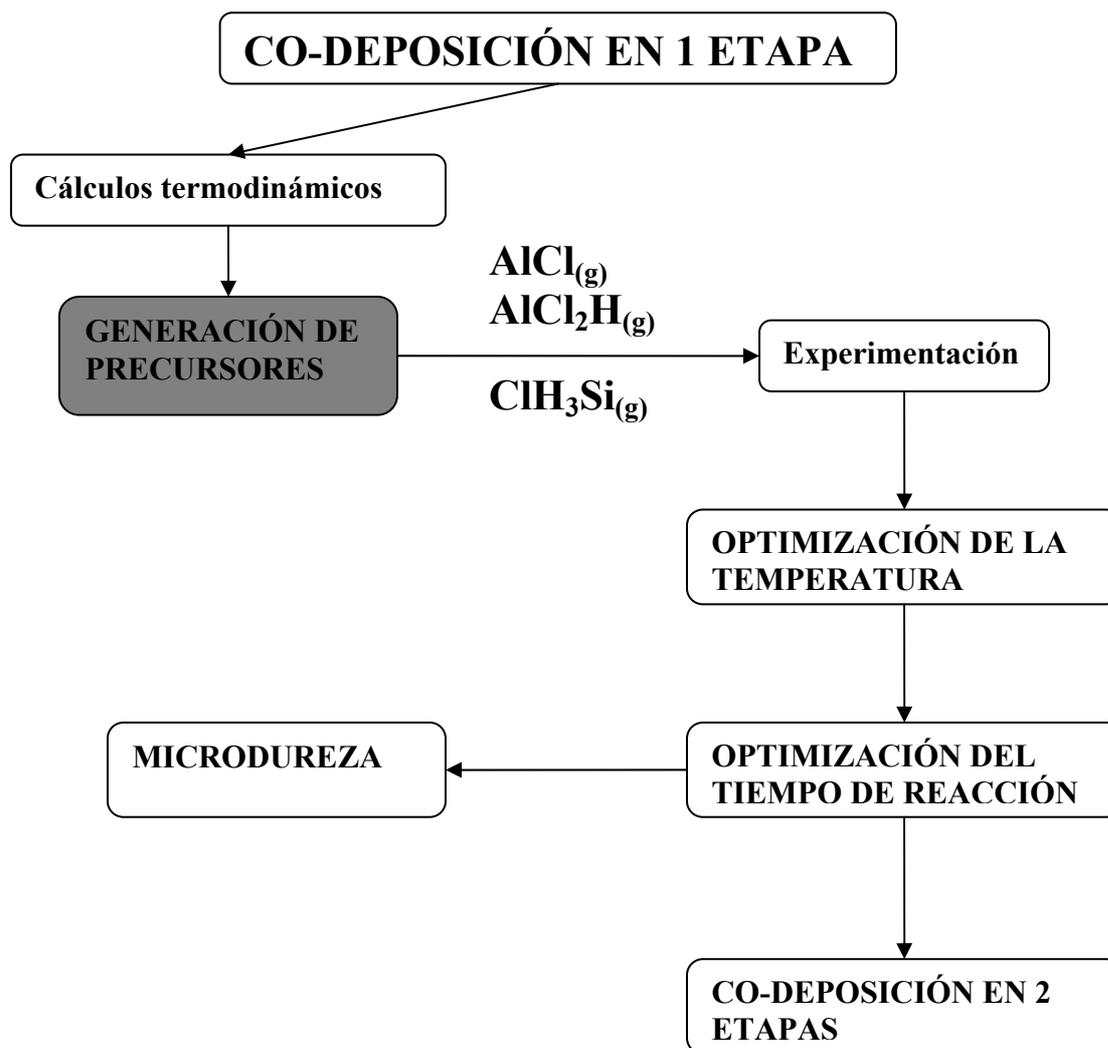


Figura 4.63. - Análisis termodinámico teórico realizado mediante Thermo-Calc de las especies en el equilibrio en función del temperatura, para diferentes relaciones de gase activadores empleados.

Considerando los resultados anteriores y una vez comprobada la posibilidad de la de co-deposición Al/Si, y teniendo en cuenta tanto generación de los precursores, como de la reducción de los mismos sobre el sustrato. Se presentan y discuten a continuación, los

resultados obtenidos en los experimentos de co-deposición realizados en una sola etapa (a una temperatura constante). De este modo y siguiendo el mismo esquema planteado en la deposición de Si, se analiza en primer lugar cuál es el efecto que tiene la temperatura en la formación del recubrimiento y a continuación el efecto que tiene el tiempo empleado en la generación de la capa.



4.3.2 Efecto de la temperatura en los recubrimientos de co-deposición Al/Si en una etapa.

Para comprobar cual es el efecto que tiene la variación de la temperatura en la generación de la película de co-deposición Al/Si mediante CVD-FBR, y considerando los resultados termodinámicos obtenidos; se planteó en primer lugar, el realizar los

ensayos de co-deposición en una etapa a 400°C, 500°C, 550°C y 600°C, Todos los ensayos se realizaron durante 1 hora y con una relación volumétrica de gases reactantes $H_{2(g)}/HCl_{(g)} = 25/7$ % vol. A continuación se recogen los resultados obtenidos para los ensayos realizados a 400°C y 550°C, por considerarse éstos los más relevantes.

4.3.2.1 Co-deposición realizada a 400°C,

La figura 4.64 corresponde con la micrografía realizada mediante SEM de la superficie de la muestra recubierta a 400°C. El recubrimiento que se obtiene a esta temperatura es un recubrimiento que tiende a desprenderse, pero que cubre toda la superficie del sustrato en toda su extensión. El análisis EDS superficial realizado sobre el recubrimiento indica un contenido en elementos de depósito importante, especialmente en Si. En la imagen se observa que sobre la superficie del recubrimiento aparecen zonas que tienden a desprenderse. La figura 4.65 recoge la imagen realizada sobre la sección transversal del recubrimiento de co-deposición realizado a 400°C. El espesor que presenta la capa es de 4-5 μm . En la imagen se distingue un recubrimiento adherido al sustrato. El análisis realizado sobre el recubrimiento, indica que éste posee un contenido en Si elevado (% at= 21,55), mientras, mientras que el contenido en Al es inferior (% at = 5).

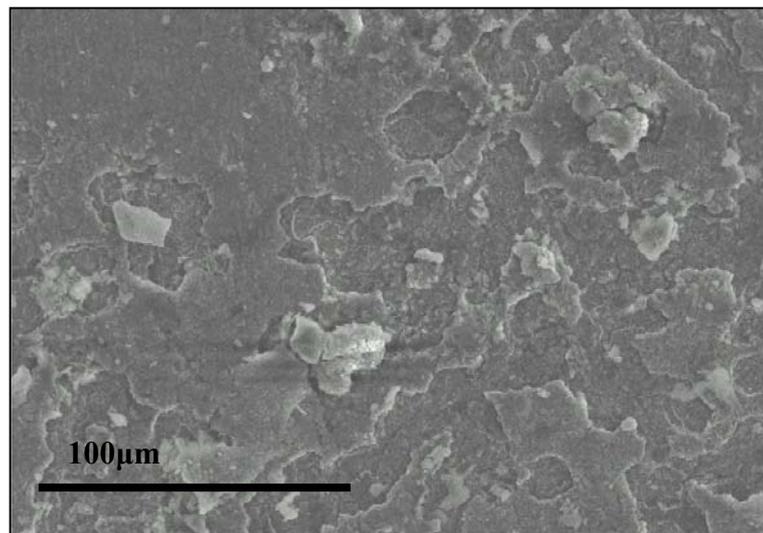


Figura 4.64. – Micrografía realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido de la muestra recubierta mediante co-deposición Al/Si a 400°C.

Mediante el análisis de difracción de R-X se pudo determinar la formación de Fe_3Si . Se observa en el difractograma (Figura 4.66) un ligero desplazamiento de las líneas de esta

fase como consecuencia de la posible incorporación de átomos de Al a la estructura del siliciuro.

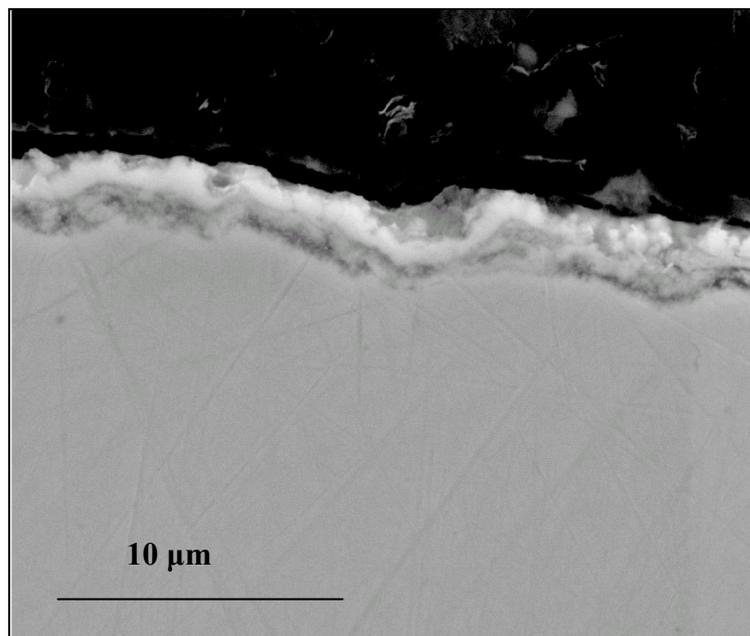


Figura 4.65. – Imagen de la sección transversal realizada sobre la muestra recubierta a 400°C.

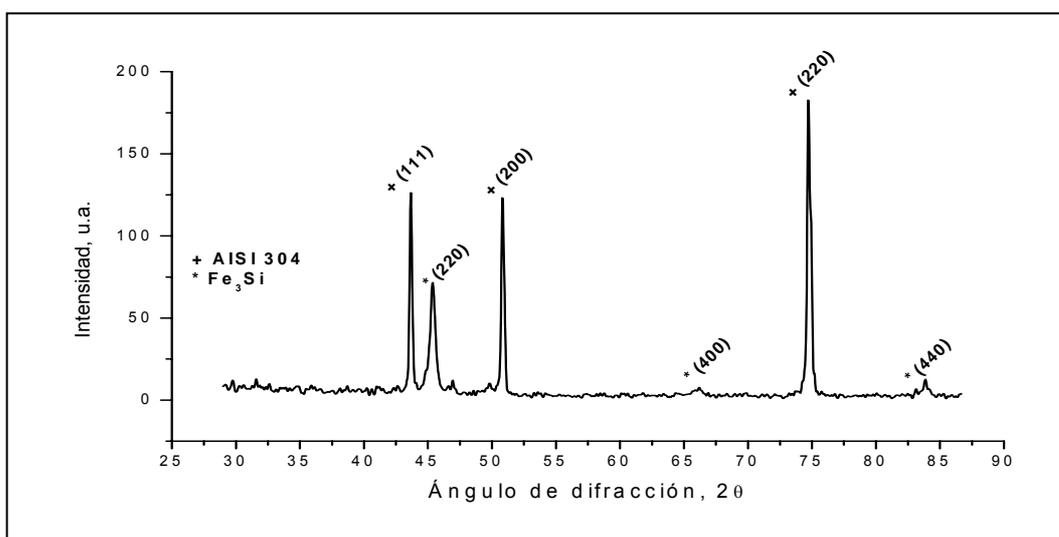


Figura 4.66. – Difractograma de R-X realizado sobre la muestra co-depositada a 400°C.

De las figuras 4.65 y 4.66 se deduce que cuando el recubrimiento de co-deposición Al/Si se realiza a 400°C se consiguen recubrimientos de espesores en torno a los 5 µm y que estaría constituido básicamente por el siliciuro de hierro Fe₃Si.

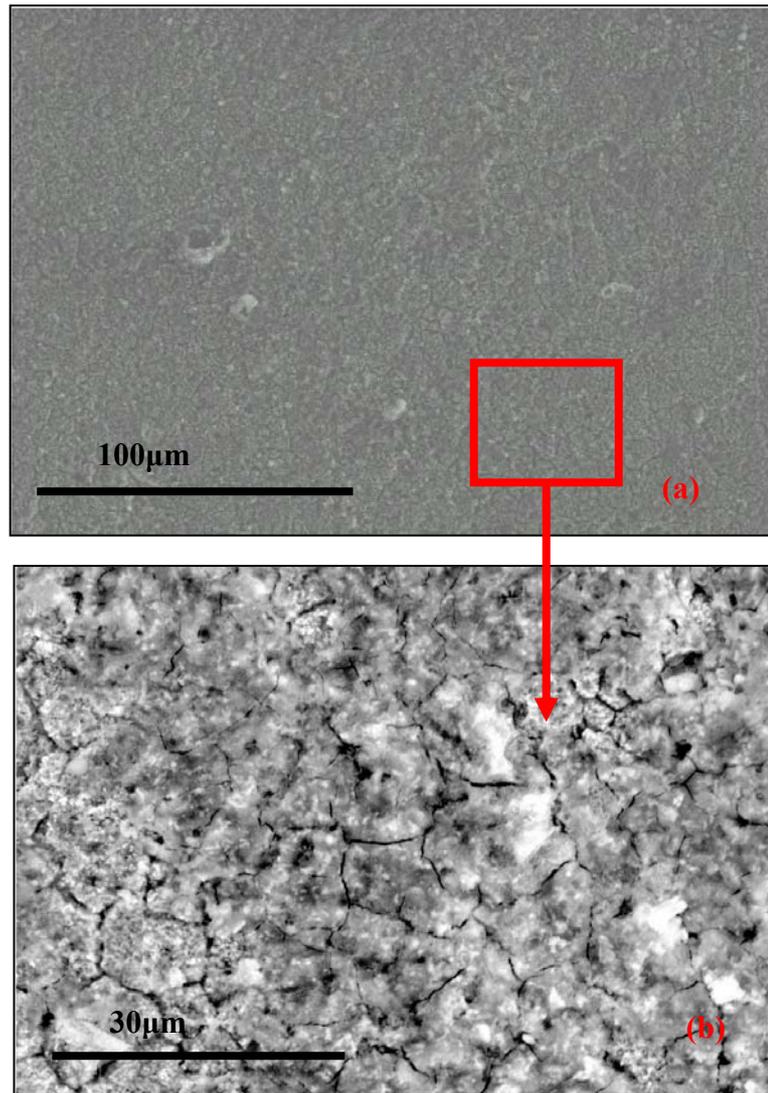


Figura 4.67- Micrografía realizada mediante SEM de la superficie de la muestra recubierta mediante co-deposición Al/Si a 550°C.

4.3.2.2 Co-deposición realizada a 550°C.

La figura 4.67 (a) recoge el aspecto superficial que presenta el recubrimiento de co-deposición realizado a 550°C. Resulta interesante observar como en estas condiciones el aspecto superficial varía notablemente, volviéndose uniforme y compacto a lo largo de toda la superficie. La figura 4.67 (b) muestra la imagen del recubrimiento realizada a mayores aumentos. En ella se distingue la aparición de grietas a lo largo de toda la superficie que recorren los límites de grano. El análisis EDS realizado sobre la superficie indica que la cantidad de elementos de depósito en el recubrimiento aumenta para ambos, Al y Si. De acuerdo con el diagrama de estabilidad termodinámica de la figura 4.63, a 550°C la generación de los precursores de la reacción del depósito está

favorecida tanto para los gases precursores del depósito de Al como para los precursores del depósito de Si, y por lo tanto el recubrimiento se enriquece en Al y Si. La figura 4.68 muestra el aspecto del recubrimiento de co-deposición realizado a 550°C en su sección transversal. Se puede ver como aparece un recubrimiento uniforme, homogéneo y adherido al sustrato.

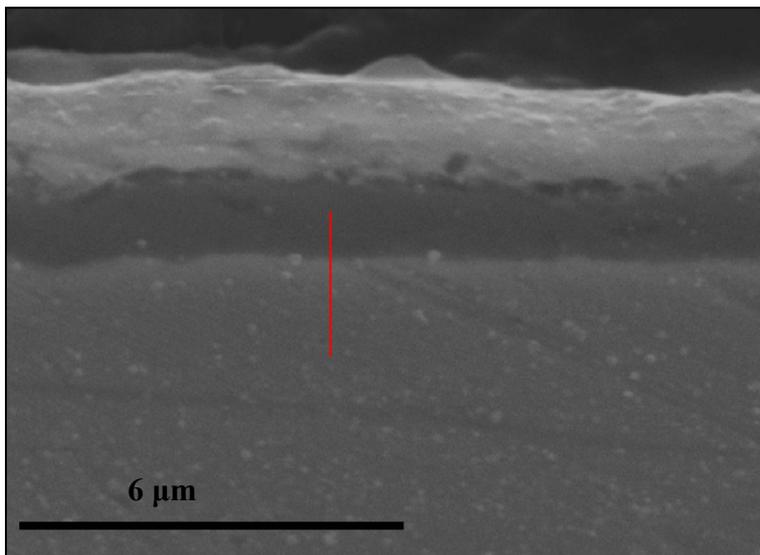


Figura 4.68.- Imagen del corte transversal del recubrimiento realizado mediante microscopía electrónica.

El análisis EDS realizado sobre la sección transversal del recubrimiento de co-deposición realizado a 550°C puede observarse en la figura 4.69 que el Al se incorpora en toda la capa protectora, sufriendo una difusión no muy pronunciada hacia el interior del sustrato. Sin embargo el Si no sufre difusión hacia el interior y se localiza en la zona más externa del recubrimiento. Por último, el Fe del acero experimenta cierta difusión hacia el exterior desde el recubrimiento. Mediante el análisis de difracción de R-X (Figura 4.70) se deduce que bajo estas condiciones de ensayo se formaría el siliciuro mixto de Al y Si, ($Al_{1-x}Fe_3Si_x$). Además se pudieron determinar otras fases con Si (Fe_3Si) y Al (Al_5Fe_2).

Podía por lo tanto indicarse que los elementos de depósito se encuentran formando la capa constituyendo diferentes fases:

- Zona externa: Fe_3Si
- Zona intermedia: $Al_{0,7}Fe_3Si_{0,3}$, y Al_5Fe_2 .
- Zona interna: Al_5Fe_2

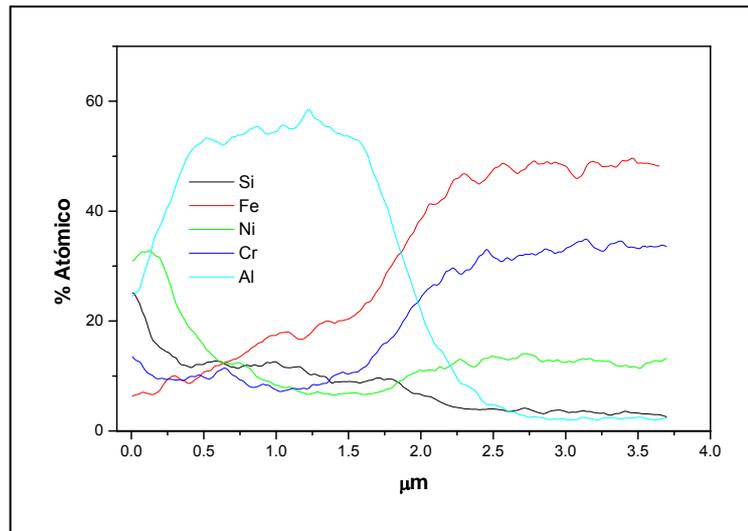


Figura 4.69.- Perfil de concentraciones de los elementos constituyentes del recubrimiento realizado a 550°C. Análisis realizado mediante EDS.

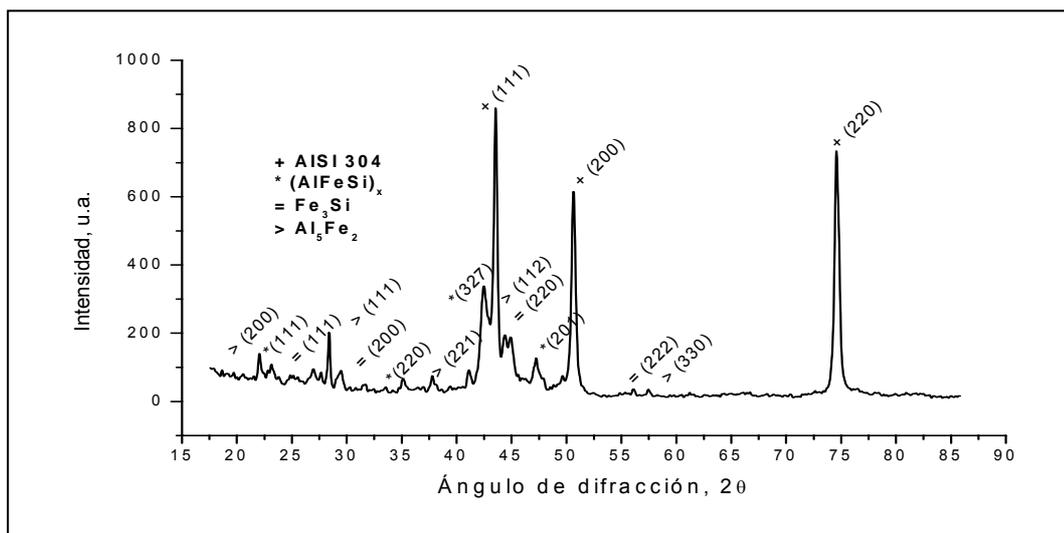


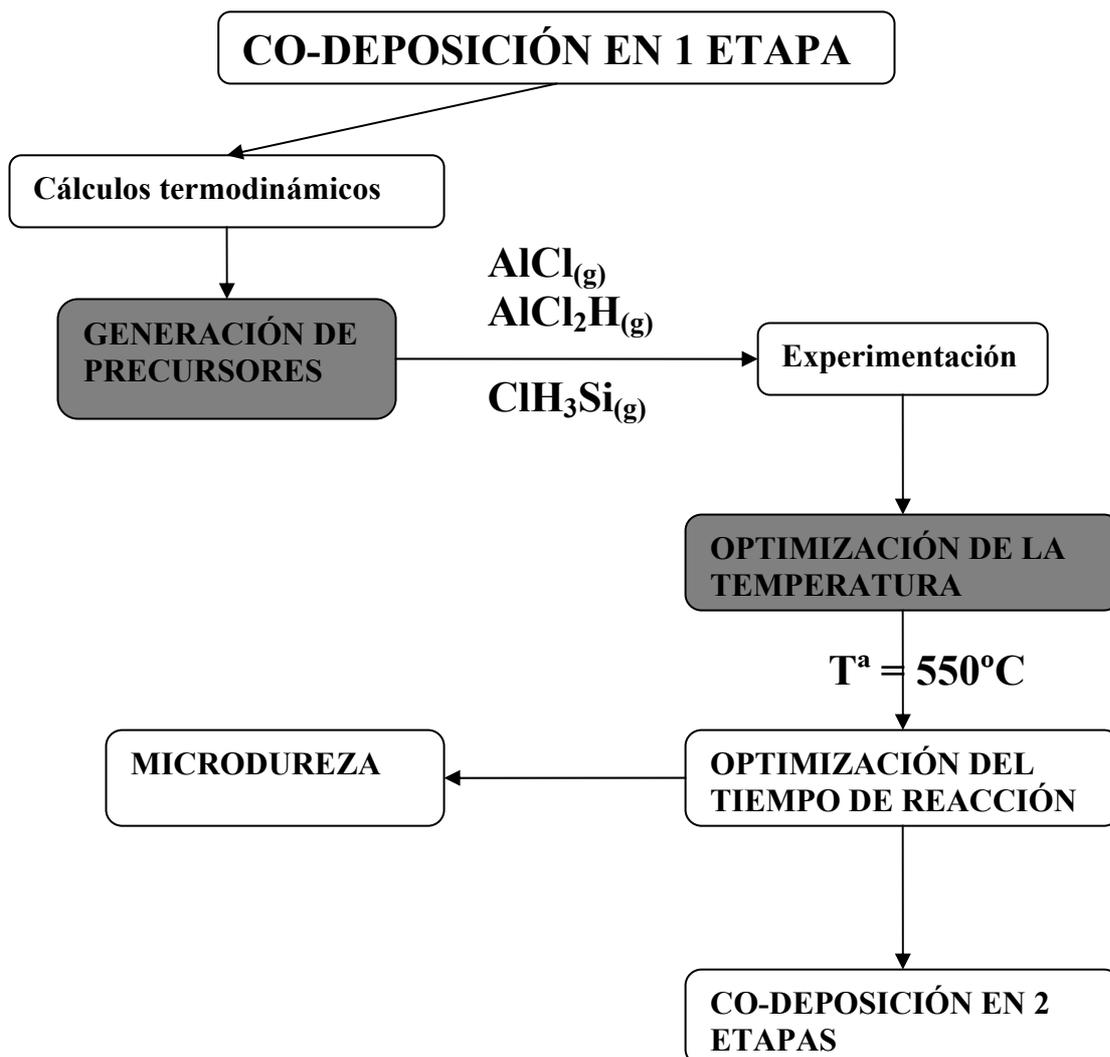
Figura 4.70. – Difractograma de de R-X realizado sobre la muestra co-depositada a 550°C.

Después de analizar los resultados obtenidos en la co-deposición Al/Si en una etapa en función de la temperatura, se puede concluir que:

- Cuando se realizan los ensayos a 400°C se favorece el depósito de Si frente al de Al y el recubrimiento estaría formado por el siliciuro Fe₃Si.
- Cuando el ensayo se realiza a 500°C se produce un depósito conjunto de Al y Si. La película estaría formada por Fe₃Si, y el siliciuro mixto con composición

variable $(AlFeSi)_x$, debido a la incorporación del Al a la estructura del siliciuro de hierro.

- Cuando aumenta aún más la temperatura en el depósito, $550^\circ C$ la capa estaría formada por Fe_3Si , además la elevada incorporación de Al permite ya la formación de Al_5Fe_2 junto con el siliciuro mixto de Fe y Al. Este siliciuro se formaría por la incorporación de aluminio al siliciuro de hierro, pero esta circunstancia no está bien definida.
- Cuando la temperatura de operación es superior a $550^\circ C$ se favorece la incorporación de Al al recubrimiento. En estas condiciones aparecen grietas a lo largo del recubrimiento. Además resulta interesante observar como se puede detectar la $AlCl_3$ sobre la superficie. Por último en este caso la capa estaría constituida por Al_5Fe_2 y $Al_{0,7}Fe_3Si_{0,3}$.



4.3.3 Efecto del tiempo de co-deposición.

Una vez estudiado cual es el efecto que tiene la temperatura en la generación de recubrimientos mediante co-deposición Al/Si CVD-FBR se estudia a continuación cual es el efecto que tiene el tiempo de ejecución de los ensayos en los recubrimientos obtenidos a 550°C, con una relación volumétrica de gases activadores $H_{2(g)}/HCl_{(g)} = 25/7$ % vol.

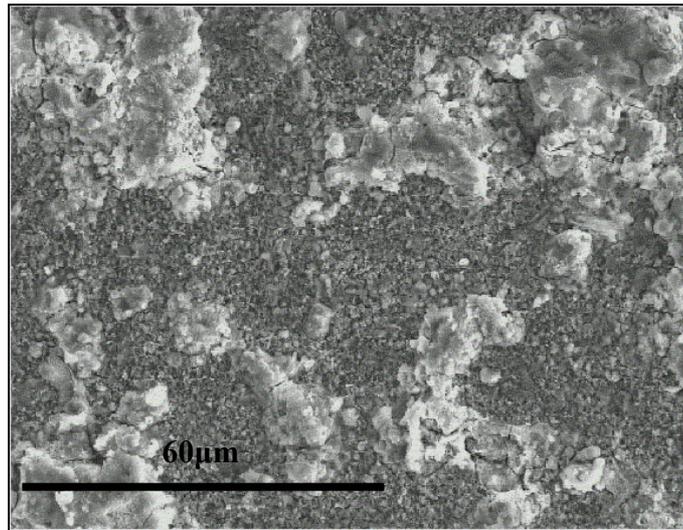


Figura 4.71.-Aspecto superficial de las muestras co-depositadas a 550°C en una sola etapa para durante 30 min.

En la figuras 4.71-4.73 se recogen la micrografías realizadas sobre la superficie de las muestras recubiertas a 550 °C y para diferentes tiempos. En este caso se observa como la formación de la capa más compacta se produce a tiempos más pequeños (30 min), para tiempos superiores (60 min) se producen agrietamientos. Cuando el tiempo es de 180 min el agrietamiento de la capa es evidente. Se puede concluir que la temperatura y el tiempo son dos variables que deben modificarse conjuntamente en el proceso CVD-FBR, ya que conforme aumenta la temperatura disminuye el tiempo necesario para la obtención de un recubrimiento de características óptimas. En la figura 4.74 se muestra la distribución superficial de los elementos que constituyen la capa, obtenida a 550°C en función del tiempo. Esta distribución da una idea aproximada, pues el efecto matriz es acusado, ya que se trata de un análisis superficial. Puede comprobarse como la cantidad de Al que forma parte del recubrimiento es tanto mayor cuanto mayor es el tiempo de ensayo. El Si sin embargo, aparece constituyendo la película cuando el tiempo de ensayo es corto, 30 min. Para comprobar cual es la distribución real de los

diferentes elementos que constituyen el recubrimiento se realizaron análisis en los cortes transversales de los mismos.

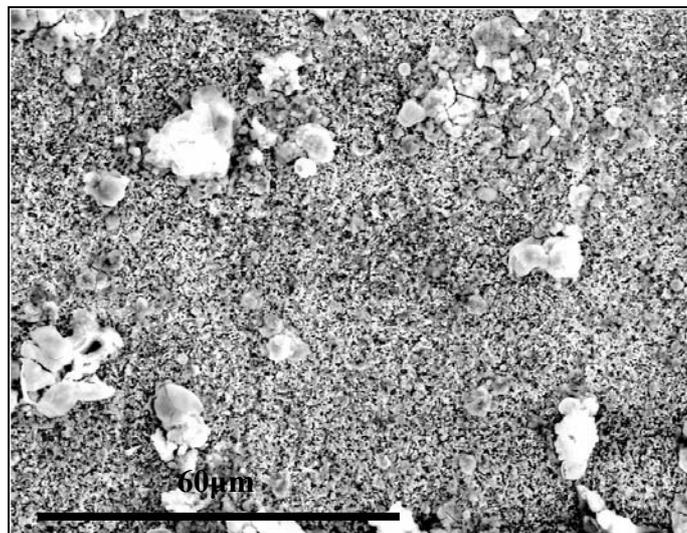


Figura 4.72.-Aspecto superficial de las muestras co-depositadas a 600°C en una sola etapa para durante 60 min.

En la imagen de la figura 4.75 se muestra el aspecto que presenta el recubrimiento de co-deposición realizado a 550°C durante 15 min, éste presenta un aspecto uniforme, de cierta porosidad y un espesor pequeño (4μm). En la figura 4.76 se muestra el análisis en línea EDS realizado sobre el recubrimiento de la figura 4.75. Se observa como el porcentaje atómico del Si presente en la película es superior al del Al. Además se observa un ligero aumento en el contenido de Fe en la zona más externa de la capa.

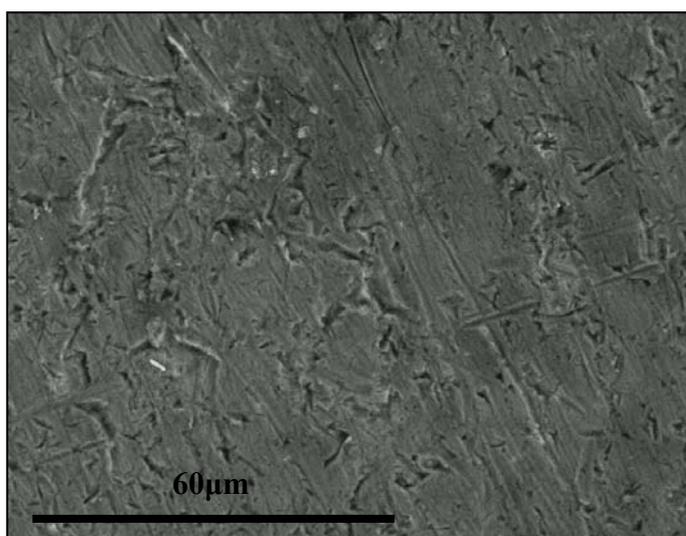


Figura 4.73.-Aspecto superficial de las muestras co-depositadas a 550°C en una sola etapa para durante 180 min.

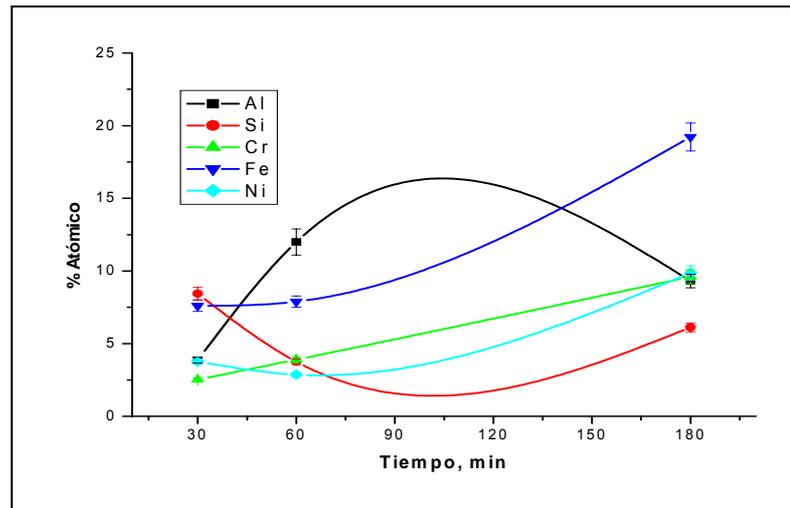


Figura 4.74- Contenido de los elementos químicos presentes en el recubrimiento de co-deposición para cada del tiempo de ensayo a 600°C (Obtenidos por análisis superficial).

La imagen de la figura 4.77 corresponde con el recubrimiento realizado a 550°C durante 30 min. En este caso el recubrimiento adquiere compacidad y se encuentra firmemente adherido al substrato. El espesor que se consigue en estas condiciones de ensayo es sensiblemente inferior al obtenido en el ensayo de 15 min (3 μm).

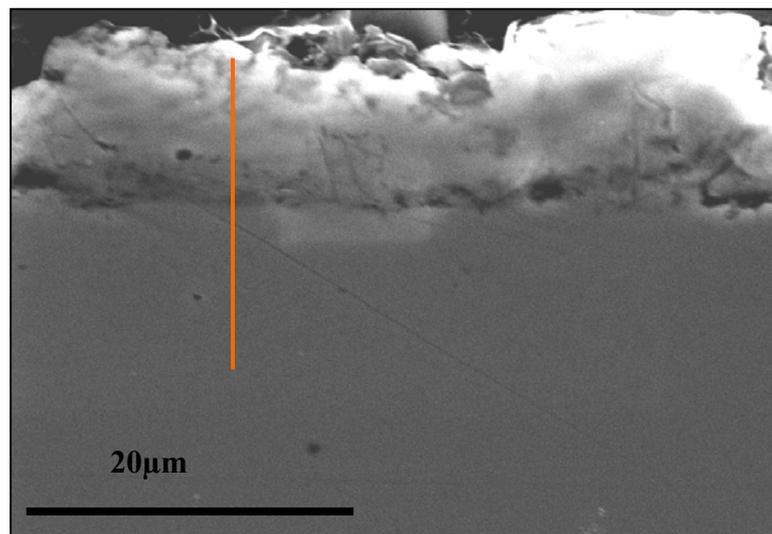


Figura 4.75.- Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición realizado a 550°C y durante 15 min.

El análisis EDS realizado sobre este recubrimiento se muestra en la figura 4.78, donde se distingue una distribución de elementos diferente que para el caso del recubrimiento

realizado durante 15 min. El porcentaje atómico del Al presente en la capa es en este caso muy superior al de Si, que no supera el 20 % at.

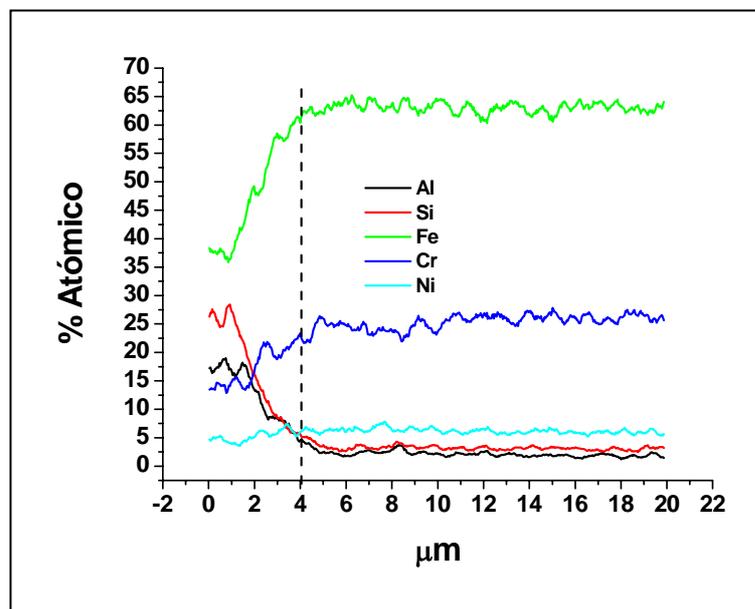


Figura 4.76.- Análisis EDS en línea del recubrimiento realizado a 550°C y durante 15 min.

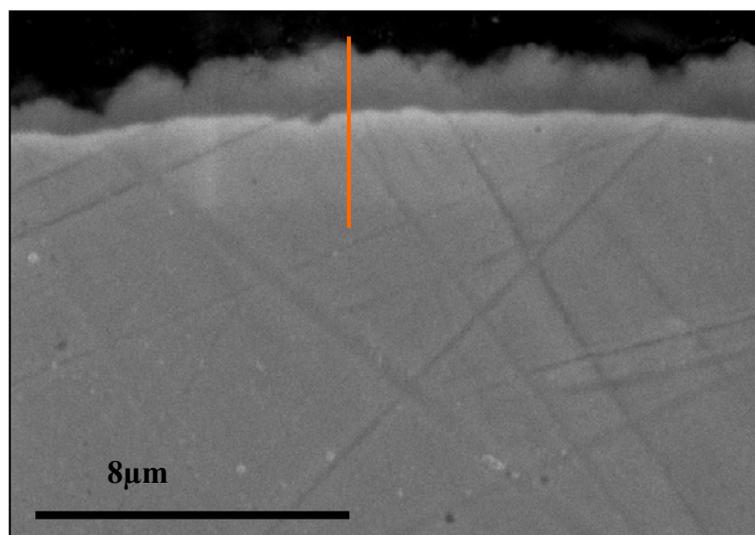


Figura 4.77.- Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición Al/Si realizado a 550°C y durante 30 min.

El aspecto que presenta el recubrimiento cuando el depósito se realiza durante 60 min se puede ver en la imagen de la figura 4.79. Es un recubrimiento de aproximadamente 4-5 μm . El análisis de distribución de elemento se muestra en la figura 4.80.

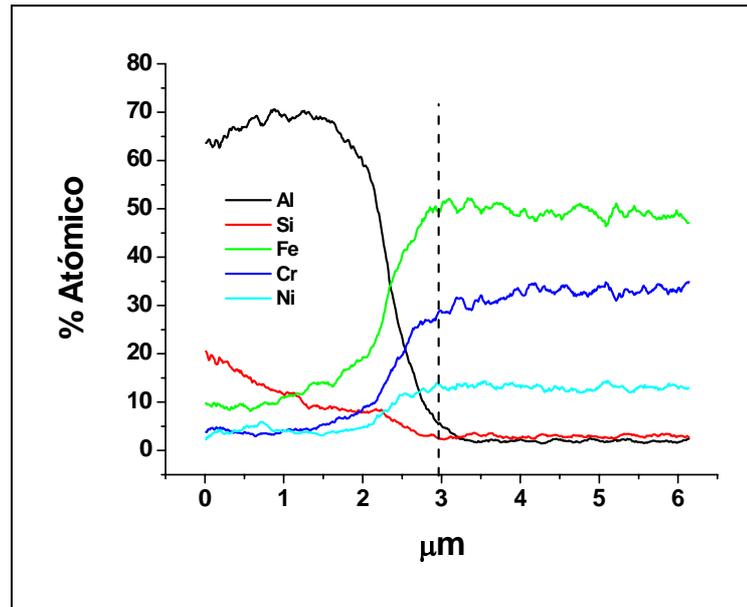


Figura 4.78.- Análisis EDS en línea del recubrimiento realizado a 550°C y durante 30 min.

Cuando el recubrimiento se realiza durante 60 minutos el porcentaje atómico de Al que éste presenta es similar al que presentaba el recubrimiento obtenido después de 30 minutos de ensayo. Sin embargo en este caso la incorporación de Si a la capa es sensiblemente inferior, y éste se localiza exclusivamente en la zona más externa del recubrimiento. En la figura 4.81 se presenta el corte transversal del recubrimiento de co-deposición Al/Si obtenido a 90 minutos de ensayo. Es interesante ver como el espesor de la película así obtenida aumenta considerablemente, llegando incluso a superar los 6 μ m.

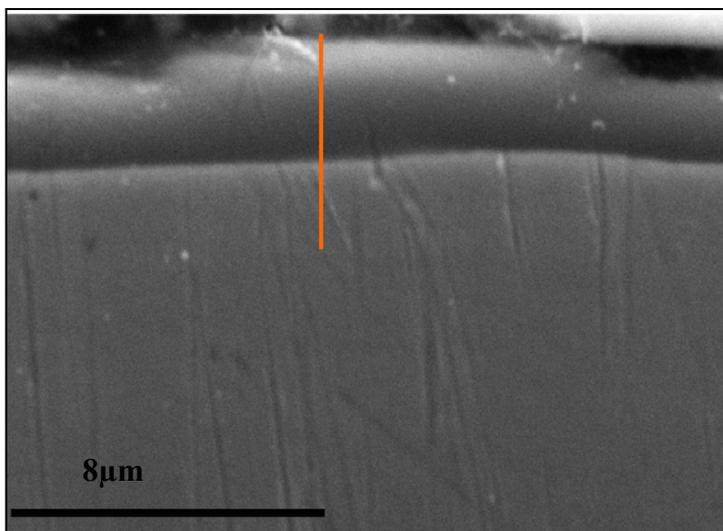


Figura 4.79.- Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición Al/Si realizado a 550°C y durante 60 min.

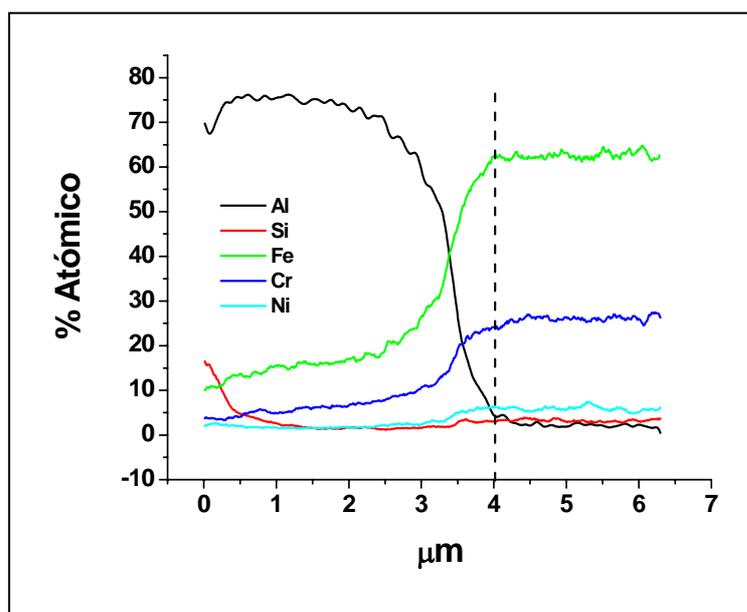


Figura 4.80.- Análisis EDS en línea del recubrimiento realizado a 550°C y durante 60 min.

El análisis correspondiente a este recubrimiento se presenta en la figura 4.82. En este caso se distingue una incorporación importante del Si en la zona más externa, hasta los 3 μm , mientras que el Al se localiza en la zona más interna de la capa. Además existe un aumento de este elemento en la zona exterior, asociado a un aumento también del Si.

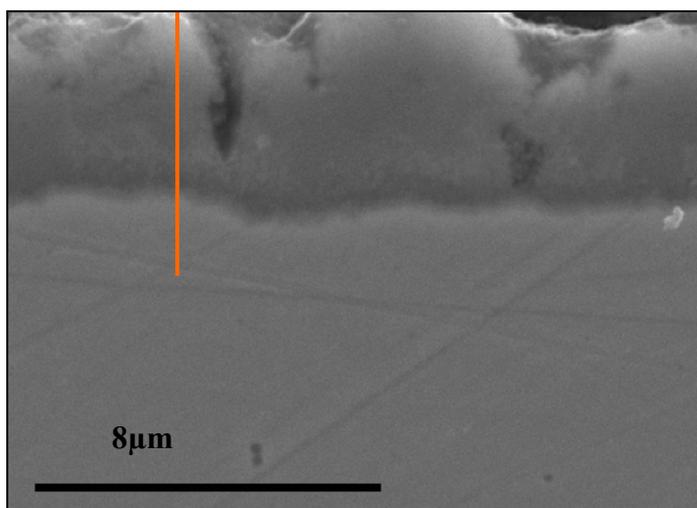


Figura 4.81.- Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición Al/Si realizado a 550°C y durante 90 min.

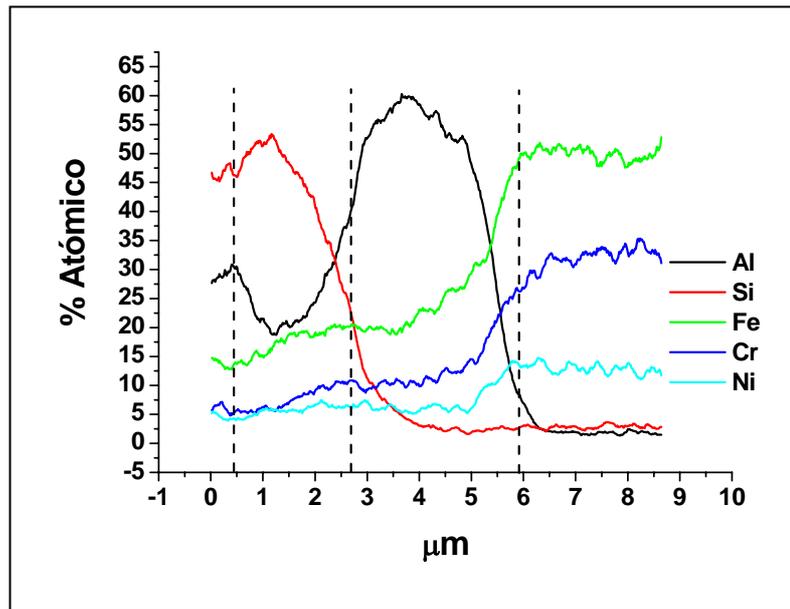


Figura 4.82.- Análisis EDS en línea del recubrimiento realizado a 550°C y durante 90 min.

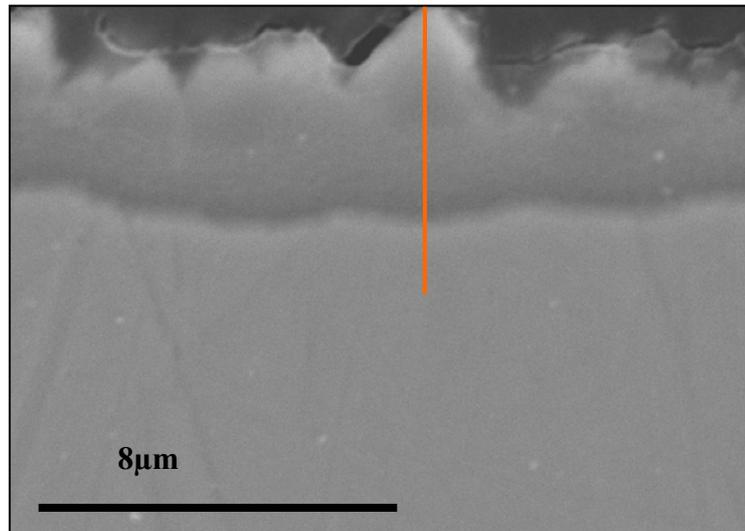


Figura 4.83.- Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición Al/Si realizado a 550°C y durante 120 min.

En la imagen de la figura 4.83 se muestra el aspecto transversal del recubrimiento obtenido a los 120 minutos de ensayo, en este caso el espesor se mantiene con respecto al obtenido en el ensayo realizado durante 90 min. Es interesante observar en este caso

la aparición de crestas en la zona exterior de la película. El análisis de distribución de elementos para este recubrimiento se muestra en la figura 4.84, en este caso el porcentaje atómico del Si es sólo superior al del Al en la zona más externa, experimentando una disminución importante en la zona interna al recubrimiento, donde el porcentaje de Al es elevado.

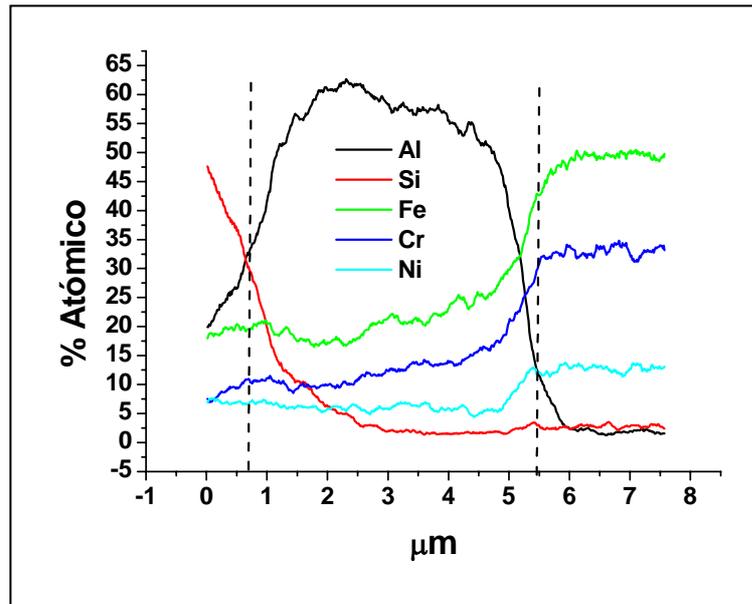


Figura 4.84.- Análisis EDS en línea del recubrimiento realizado a 550°C y durante 120 min.

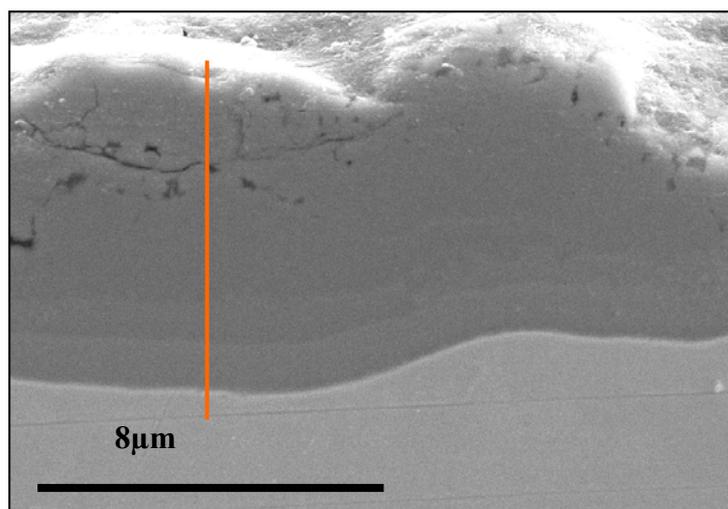


Figura 4.85.- Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición Al/Si realizado a 550°C y durante 180 min.

Por ultimo el aspecto del recubrimiento realizado durante 180 minutos se muestra en la imagen de la figura 4.85, se observa ahora como el espesor aumenta considerablemente llegando incluso a superar los 30 μm y como muestra el análisis realizado sobre el mismo constituido fundamentalmente por Al (Figura 4.86).

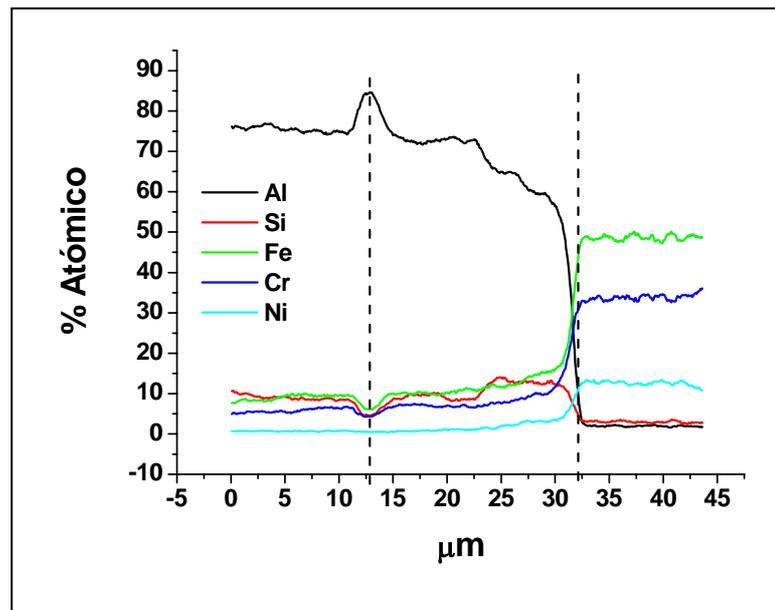
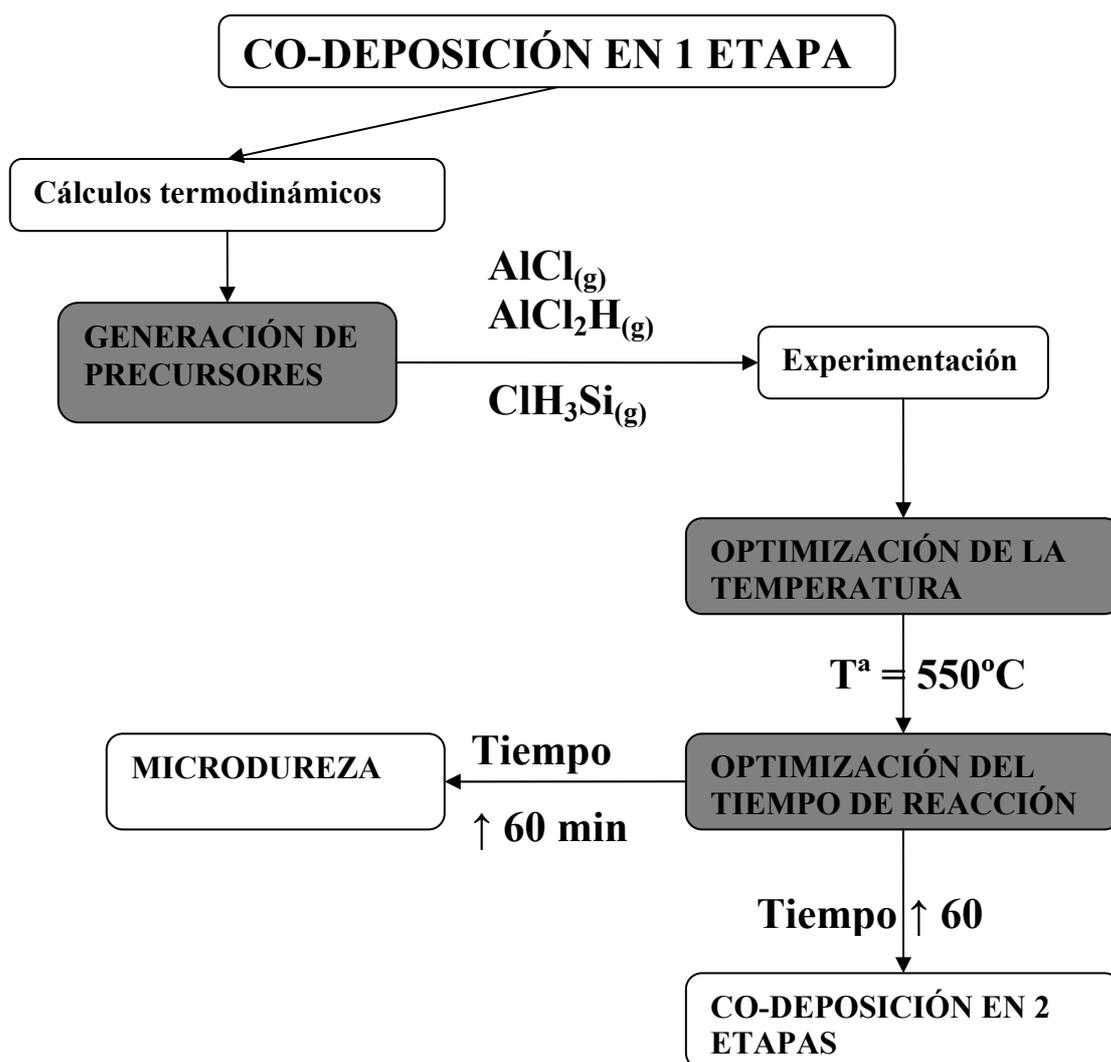


Figura 4.86.- Análisis EDS en línea del recubrimiento Al/Si realizado a 550°C y durante 180 min.

A la vista de los anteriores resultados se puede concluir que el espesor de la capa aumenta con el tiempo de reacción. A tiempos cortos (15 min) se incorpora al recubrimiento preferentemente el Si, no sufriendo apenas difusión y localizándose en la zona más externa del mismo, asociado a pequeñas cantidades de Al. El recubrimiento estaría constituido por el siliciuro mixto Fe_3Si , con la incorporación de átomos de Al.

Cuando se aumenta el tiempo de reacción (30 min) hay evidencias de que la incorporación del Al se hace mayoritaria, muy superior a la del Si, enriqueciéndose el siliciuro mixto en Al. El contenido elevado en Al permite la formación en la zona más interna de la película del Fe_2Al_5 . Esta misma situación se repite en el ensayo realizado durante 60 min, observándose un ligero aumento en el espesor de la capa. Cuando aumenta aún más el tiempo de reacción a 90 minutos aparecen en el recubrimiento dos zonas diferenciadas de composición diferente, la zona externa con alto contenido en Si,

probablemente formandose Fe_3Si . Y la zona interna con un contenido elevado en Al que junto con el Fe formaría el Fe_2Al_5 . Existiría una zona intermedia en la que podía localizarse el siliciuro mixto de Fe y Al con una composición variable. Cuando el depósito se realiza durante 120 minutos la composición del recubrimiento es similar a la del tiempo anterior. Para tiempo superiores (180 min) queda reflejado en el análisis la elevada incorporación del Al a la capa.



En la figura 4.87 se muestra el resultado obtenido en el ensayo de microdureza sobre el recubrimiento de co-deposición realizado a 550°C durante 180 minutos (a) y a 550°C durante 120 minutos (b).

El ensayo de microdureza indica que el recubrimiento obtenido posee una dureza muy superior a la del sustrato. Además para el caso del ensayo realizado sobre el recubrimiento obtenido durante 180 min se distinguen claramente tres zonas en el recubrimiento con diferentes durezas: externa (1400 HV), intermedia (1000HV) e interna (1300 HV). Estas zonas podrían corresponder con la distribución de las diferentes fases identificadas, Fe_3Si , Fe_2Al_5 , $\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,3}$ según datos obtenidos de la bibliografía^{243, 244}.

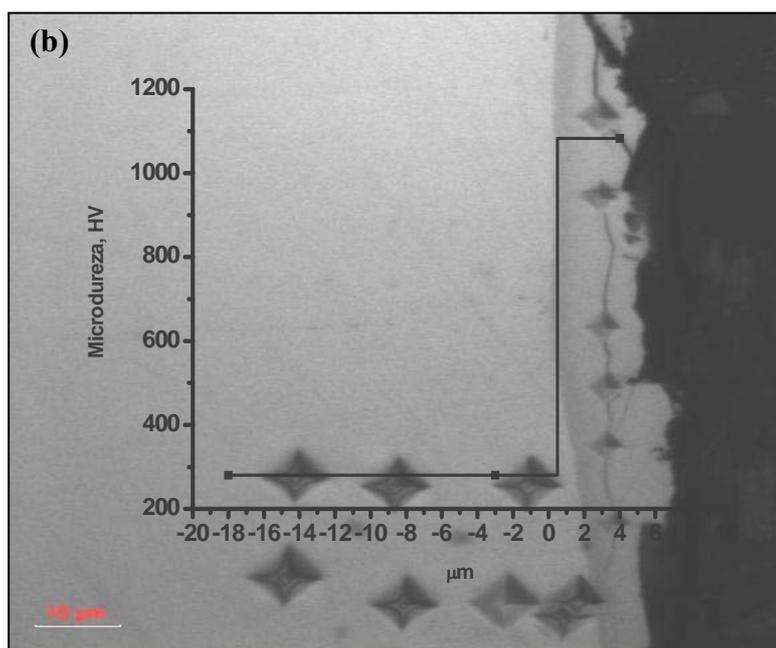
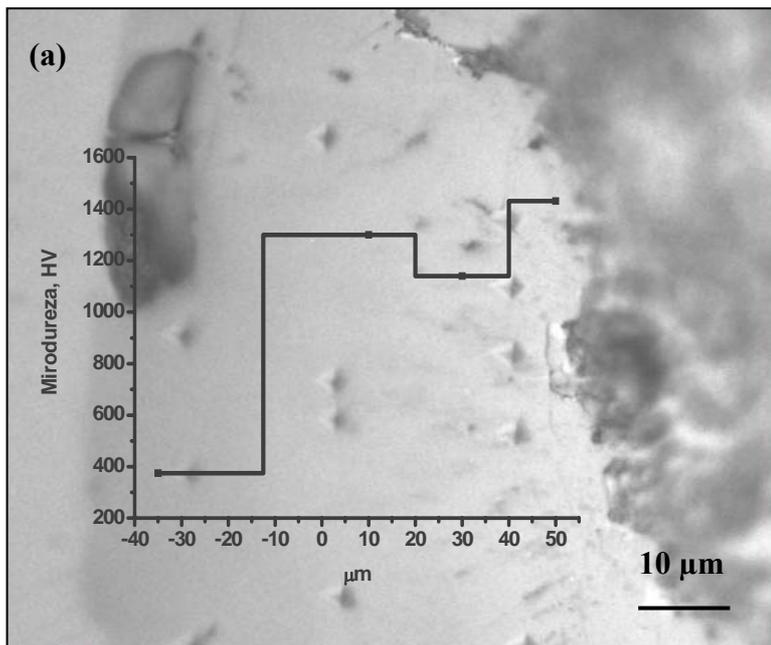
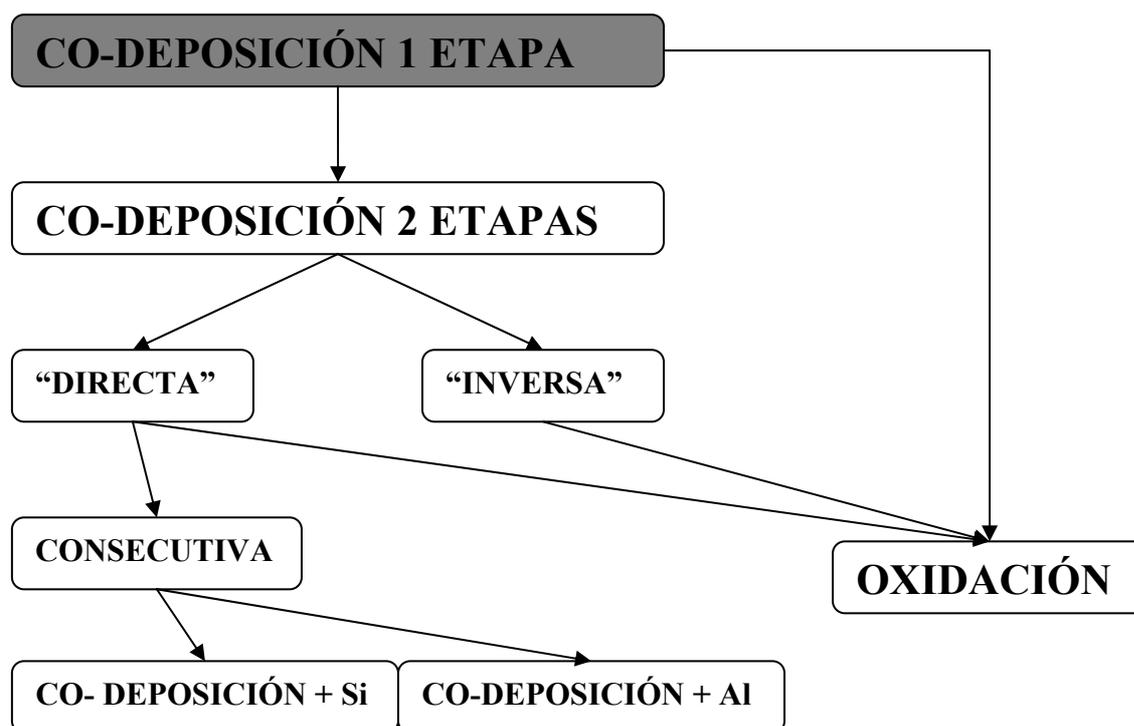


Figura 4.87.- Perfil de microdureza de las muestras co-depositadas a 550°C durante 180 min (a) y durante 120 min (b).



4.4 Co-deposición Al/Si en 2 etapas.

En el apartado anterior se comprobó como existía un depósito selectivo de elementos (Al/Si) al variar las condiciones de experimentales (tiempo y temperatura de ensayo). Con el fin de controlar la naturaleza de la capa obtenida y optimizar mejor el proceso de co-deposición se realizaron experimentos en los que las condiciones experimentales varían a lo largo del ensayo. Se denomina co-deposición en dos etapas a los ensayos de co-deposición Al/Si que se realizan variando la temperatura de reacción a lo largo del experimento. De este modo, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos de co-deposición en una etapa, se pretende potenciar el depósito de cada elemento bien Al o bien Si en función de las condiciones empleadas en cada momento. Además se realizan dos tipos diferentes de ensayos de co-deposición en dos etapas:

- 1) “Directa”: Con disminución de la temperatura durante el ensayo.
- 2) “Inversa”: Con aumento de la temperatura durante el ensayo.

4.4.1 Co-depósito Al/Si “directa”.

Los ensayos de co-deposición “directa” son aquellos que se realizan en dos etapas, empleando temperaturas superiores en la primera parte del ensayo y temperaturas más bajas en la segunda parte del mismo, dentro de un mismo experimento. Seguidamente se

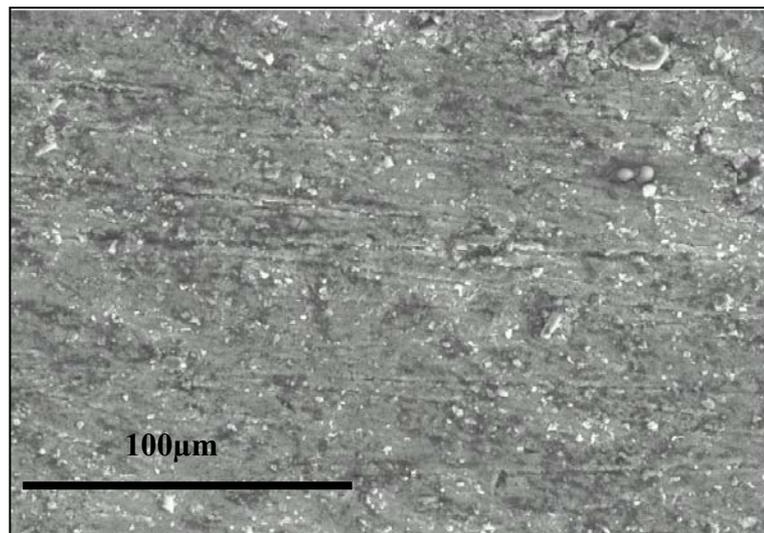
recogen los resultados que se obtienen en este tipo de ensayos estudiando en primer lugar cuál es el efecto que tiene la temperatura y en segundo cuál es el efecto que tiene el tiempo.

4.4.1.1 Efecto de la temperatura.

Para estudiar cuál es el efecto que tiene la temperatura en la co-deposición en dos etapas de forma “directa” se realizaron diferentes tipos de ensayos. En la tabla 4.I se recoge la combinación de variables empleadas en cada uno. En todos ellos se empleó una cantidad equivalente de polvo de Al y polvo de Si que se introducen conjuntamente en el lecho.

Tabla 4.I.- Ensayos de co-deposición “directa” realizados para comprobar el efecto de la temperatura.

ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
1°.-1h a 600°C (H _{2(g)} /HCl _(g)) 45/10 %vol)	1°.-1h a 550°C (H _{2(g)} /HCl _(g)) 45/10 %vol)	1°.-1h a 550°C (H _{2(g)} /HCl _(g)) 45/10 %vol)
2°.-1h a 400°C (H _{2(g)} /HCl _(g)) 65/65 %vol)	2°.-1h a 400°C (H _{2(g)} /HCl _(g)) 65/65 %vol)	2°.-1h a 450°C (H _{2(g)} /HCl _(g)) 65/65 %vol)



% at.Si	% at.Al	% at.Cr	% at.Fe	% at. Ni
7,07	47,74	3,08	28,30	5,42

Figura 4.88. – Aspecto superficial que presenta el recubrimiento cuando se realiza a bajo las condiciones del ensayo 1.

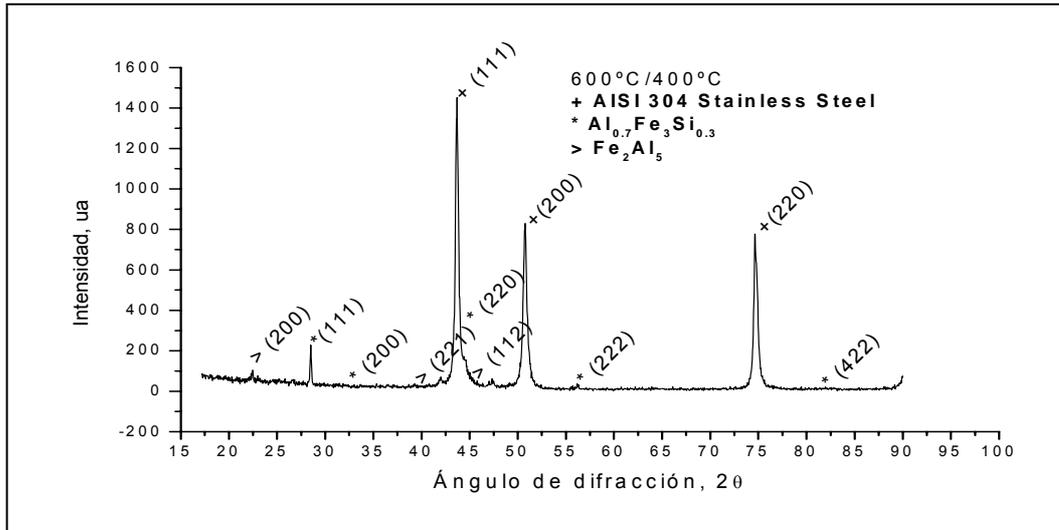


Figura 4.89.-Análisis de difracción de R-X de la superficie recubierta bajo las condiciones del ensayo 1.

A) ENSAYO 1

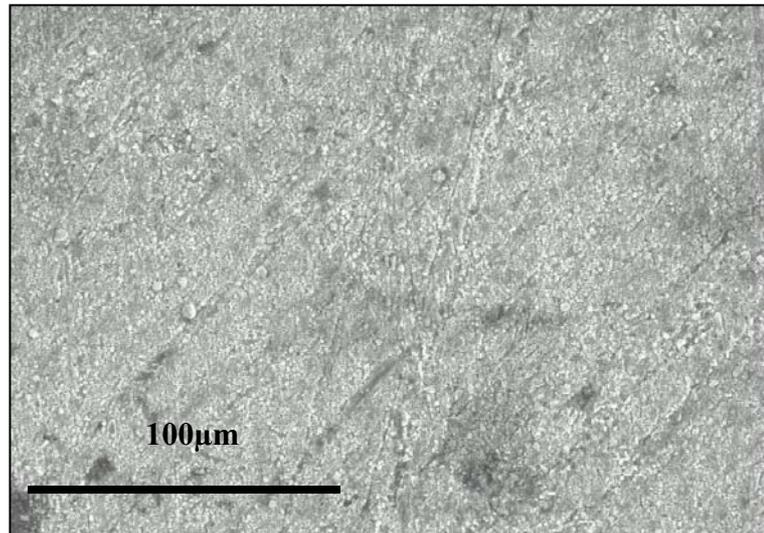
En la figura 4.88 se muestra la imagen superficial realizada mediante Microscopía electrónica de Barrido, de la muestra recubierta bajo las condiciones del ensayo 1. El aspecto que presenta es homogéneo, cubriendo la totalidad de la superficie. Se observa así mismo cierta tendencia al agrietamiento en determinadas zonas puntuales. El análisis EDS superficial realizado indica que el recubrimiento posee un contenido en Al, superior al que posee en Si, esto hace pensar que en este ensayo se favorece el depósito de Al sobre el sustrato durante el período que se trabaja a 600°C; mientras que durante la segunda mitad del ensayo la temperatura (400°C) no es suficientemente alta como para favorecer el depósito de Si.

La figura 4.89 muestra el difractograma del análisis de R-X realizado sobre la muestra recubierta bajo la condiciones del ensayo 1. Pueden identificarse mediante este análisis la formación del siliciuro mixto de Fe y Al ($\text{Fe}_3\text{Al}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$) y Fe_2Al_5 .

A) ENSAYO 2:

La figura 4.90 muestra el aspecto que presenta la superficie cuando se realiza la co-deposición bajo las condiciones del ensayo 2. En la imagen se observa un recubrimiento

compacto donde no aparece el agrietamiento que aparecía en el caso anterior. En este caso el análisis EDS muestra un aumento en el contenido de Al y Si en la capa. Esto es indicativo de que esta variación en la temperatura que se produce en la primera parte del ensayo favorece la incorporación de los dos elementos en el depósito.



% at.Si	% at. Al	% at.Cr	% at.Fe	% at.Ni
11,26	56,72	5,58	25,16	11,09

Figura 4.90. - Aspecto superficial que presenta el recubrimiento cuando se realiza bajo las condiciones del ensayo .

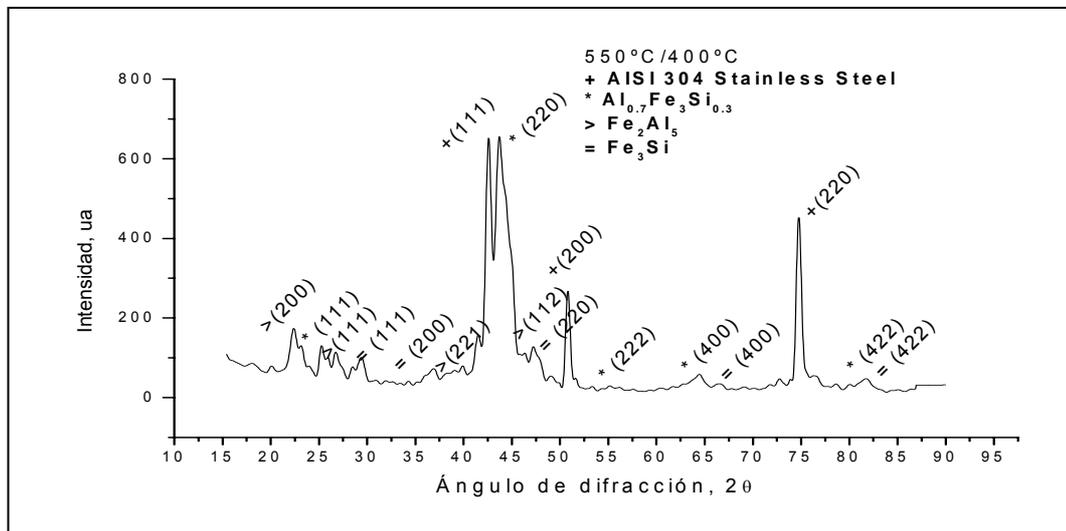
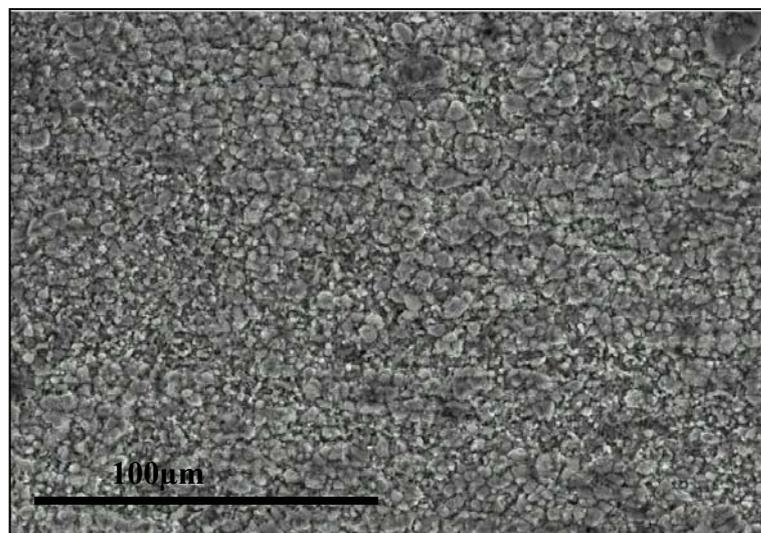


Figura 4.91.-Análisis de difracción de R-X de la superficie recubierta bajo las condiciones del ensayo 2.

En la figura 4.91 se muestra el análisis de difracción de R-X realizado sobre la muestra recubierta bajo las condiciones del ensayo 2. A diferencia del caso anterior, mediante

este análisis y con estas condiciones se identifica la formación del siliciuro de hierro Fe_3Si junto con el siliciuro mixto $\text{Fe}_3\text{Al}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$ y Fe_2Al_5 .



%Si	%Al	%Cr	%Fe	%Ni
16,98	46,74	5,98	19,98	9,39

Figura 4.92. - Aspecto superficial que presenta el recubrimiento cuando se realiza bajo las condiciones del ensayo 3.

B) ENSAYO 3

En la figura 4.92 se muestra el aspecto superficial de la capa obtenida cuando se realiza la co-deposición empleando las condiciones del ensayo 3. Es fácil ver como en este caso, las partículas que forman el recubrimiento han crecido y conforman un recubrimiento uniforme y compacto. El aumento de la temperatura en la segunda parte del ensayo favorece el depósito de Si. El análisis de difracción de R-X realizado en este caso se muestra en la figura 4.93, mostrando un resultado similar al del análisis obtenido en el caso anterior.

En la figura 4.94 se muestra la distribución de elementos constituyentes de la capa obtenida por el análisis EDS realizado en la superficie, este análisis informa de forma aproximada de cual es el efecto de la variación de temperatura en la incorporación de los elementos de depósito al recubrimiento.

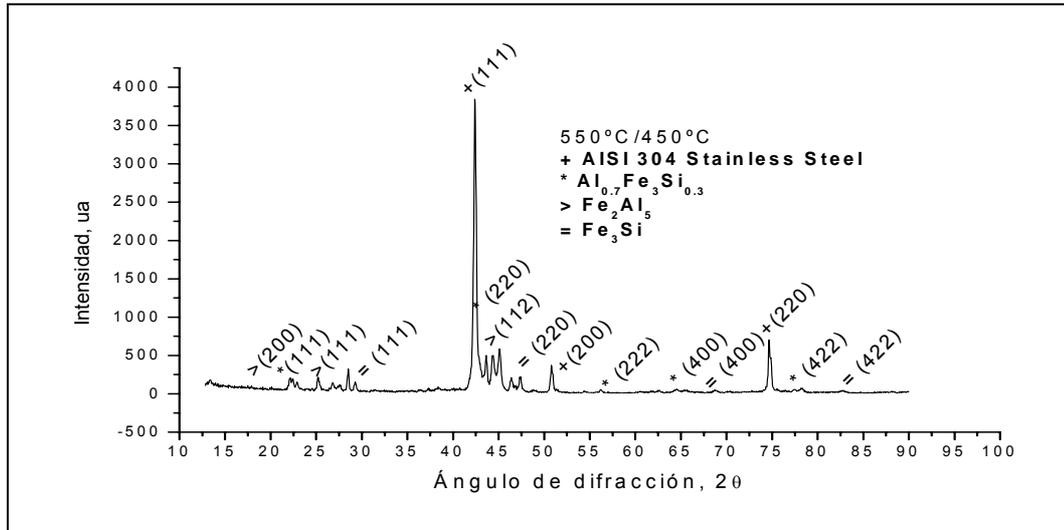


Figura 4.93.-Análisis de difracción de R-X de la superficie recubierta bajo las condiciones del ensayo 3.

- ENSAYO 1.

Cuando se emplean temperaturas altas en la primera etapa (600°C), el depósito de Al está garantizado, pero sin embargo cuando el experimento se realiza en la segunda parte a temperatura bajas (400°C) el depósito Si resulta ser poco favorable.

- ENSAYO 2.

Al variar la temperatura de ensayo tan sólo en la primera etapa (550°C), se consigue un recubrimiento con elevado contenido en Al y que a su vez incorpora Si en cantidades, ya significativas. Esto hace pensar que esta disminución de temperatura influye de forma decisiva en el depósito de este segundo elemento. En este caso el porcentaje de Ni en el recubrimiento es sensiblemente superior.

- ENSAYO 3.

Al aumentar la temperatura de depósito en la segunda parte del ensayo (450°C) se observa como el depósito de Si aumenta. Además la cantidad de Al presente en el recubrimiento también aumenta. Esto indica que las temperaturas óptimas de generación de capa serían 550 °C para promover el depósito de Al y 450°C para que la fijación del Si en la capa sea también importante. En cualquier caso es evidente como la incorporación de Al es siempre muy superior a la de Si

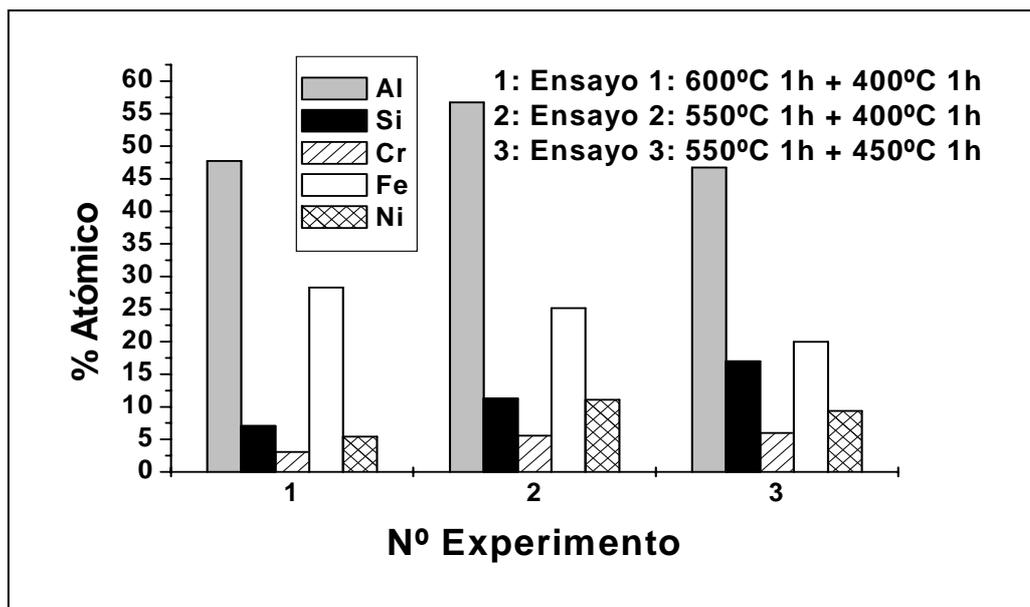


Figura 4.94 - Elementos químicos presentes en el recubrimiento de co-deposición en dos etapas en función de la temperatura (análisis superficial).

Podría por lo tanto decirse, que la variación en la temperatura durante la ejecución del ensayo influye en la calidad y naturaleza del recubrimiento obtenido. De tal modo cuando se realizan recubrimientos de co-deposición en dos etapas y de forma “directa”, a 550°C en la primera etapa del experimento se favorece el depósito de Al que formaría por un lado el Fe_2Al_5 y por otro, con el Si que se incorpora, el siliciuro mixto de Fe y Al. Y en la segunda parte del ensayo, cuando disminuye la temperatura, a 450°C se induce el depósito de Si que estaría formando el Fe_3Si , junto con el siliciuro mixto y el Fe_2Al_5 anteriormente mencionados.

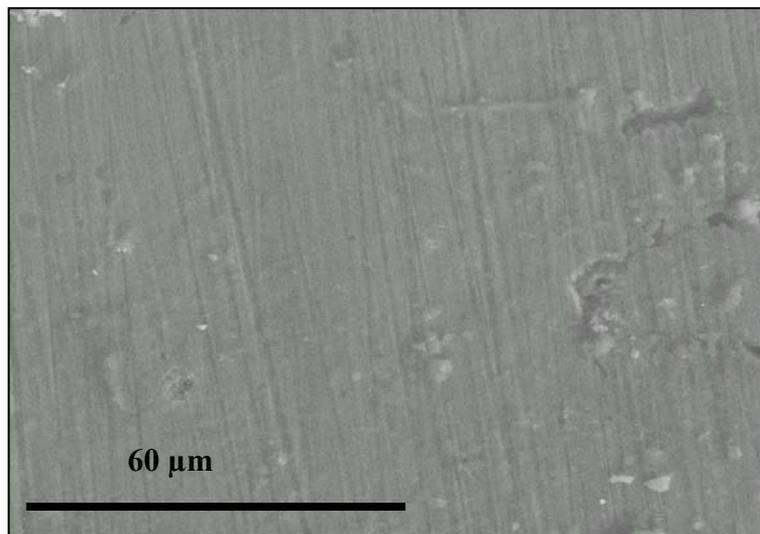
4.4.1.2 Efecto del tiempo de co-deposición.

Después de analizar la influencia de la temperatura, en la formación de recubrimientos de co-deposición Al/Si, en 2 etapas de forma “directa”, se presentan a continuación los resultados obtenidos en este tipo de ensayos pero en función de la variación del tiempo. Para realizar este estudio se toman como base los resultados de temperaturas optimizados del epígrafe anterior. Para ello se han fijado las temperaturas de ensayo en 550°C en la primera etapa y 450°C en la segunda, puesto que éstas fueron las que dieron mejores resultados anteriormente. Los tiempos ensayados han sido: 30/30 min, 60/60

min y 90/90 min para cada una de las etapas. Los ensayos que se analizan en este apartado se recogen en la tabla 4.II.

Tabla 4.II.- Ensayos de co-deposición “directa” realizados para comprobar el efecto del tiempo.

ENSAYO 1	ENSAYO 2	ENSAYO 3
1°.-30 min a 550 °C (H _{2(g)} /HCl _(g) 45/10 %vol)	1°.-60 min a 550 °C (H _{2(g)} /HCl _(g) 45/10 %vol)	1°.-90 min a 550 °C (H _{2(g)} /HCl _(g) 45/10 %vol)
2°.-30 min a 450°C (H _{2(g)} /HCl _(g) 65/65 %vol)	2°.-60 min a 450°C (H _{2(g)} /HCl _(g) 65/65 %vol)	2°.-90 min a 450°C (H _{2(g)} /HCl _(g) 65/65 %vol)

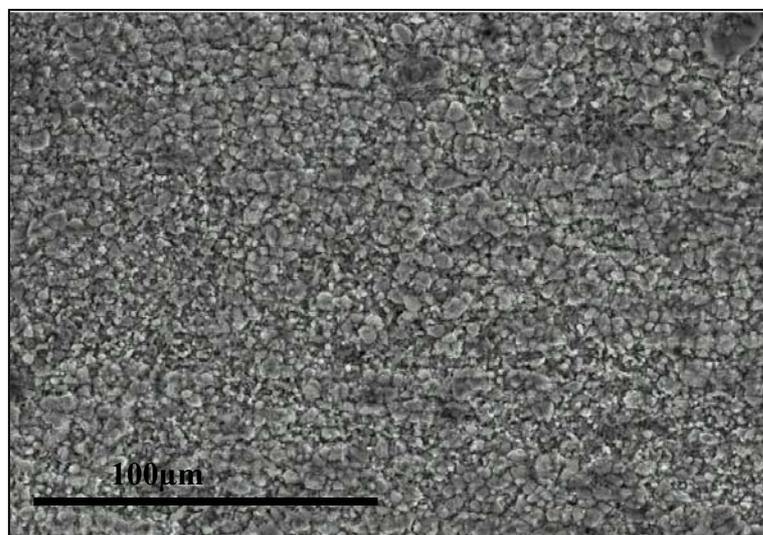


% at.Si	% at.Al	% at.Cr	% at.Fe	% at. Ni
7,73	11,36	12,69	56,94	4,49

Figura 4.95. –Imagen de SEM de la superficie de la muestra recubierta mediante co-deposición del ensayo 1 (30 min a 550°C y 30 min a 450°C).

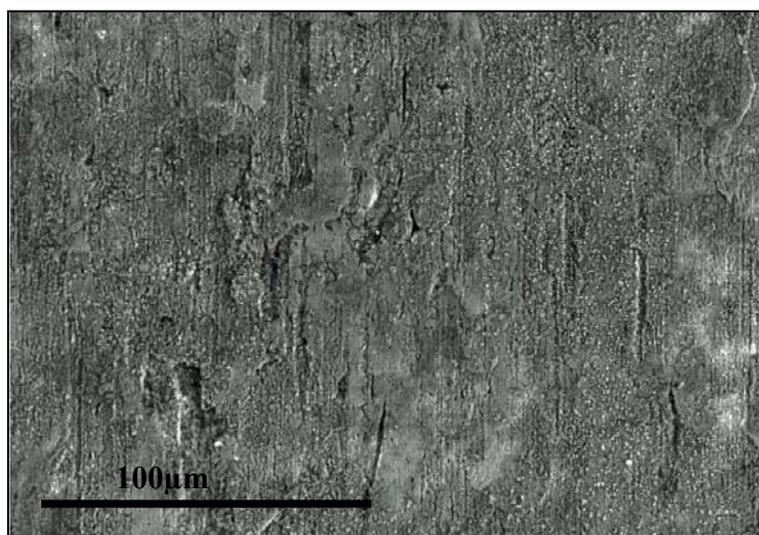
El aspecto que presentan las superficies de las muestras co-depositadas para diferentes tiempos se recogen en las figuras 4.95-4.97. En las mismas figuras se presenta el resultado del análisis EDS realizado sobre las muestras recubiertas en cada caso. En estas imágenes se aprecia la variación que experimenta el recubrimiento para cada combinación de tiempos empleados, de tal modo, que a tiempos cortos (30/30), se consiguen recubrimientos finos y homogéneamente distribuidos con contenido en los elementos de co-deposición elevados. Según aumenta el tiempo de ensayo (60/60), la capa se vuelve más compacta y con aumento en el tamaño de partícula, aumentando la

cantidad de Al y Si presente en el recubrimiento, especialmente la cantidad de Al. Por último a tiempos de ensayo muy elevados (90/90) el recubrimiento tiende a agrietarse, disminuyendo el contenido en Al de forma significativa, manteniéndose sin embargo el contenido en Si.



% at Si	% at Al	% at Cr	% at Fe	% at Ni
16,98	46,74	5,98	19,98	9,39

Figura 4.96. – Aspecto superficial se la superficie de la muestra recubierta mediante co-deposición durante 60 min a 550°C y 60 min a 450°C.



% at Si	% at Al	% at Cr	% at Fe	% at Ni
15,90	6,74	10,83	48,34	11,44

Figura 4.97 – Aspecto superficial de la superficie de la muestra recubierta mediante co-deposición durante 90 min a 550°C y 90 min a 450°C.

En la figura 4.98 se recoge la variación de porcentaje de elementos superficiales en función del tiempo, el análisis está realizado mediante EDS superficial, por lo que debe tenerse en cuenta a la hora de analizarlos el posible efecto matriz. Se ve claramente como la distribución de los elementos de depósito es dependiente del tiempo que se emplee en la realización de los ensayos. En el diagrama se observa como a tiempos cortos (30 min.) la incorporación del Al y Si a la capa es pequeña. Esta distribución hace pensar que cuando el tiempo es pequeño la reacción de depósito apenas se desarrolla.

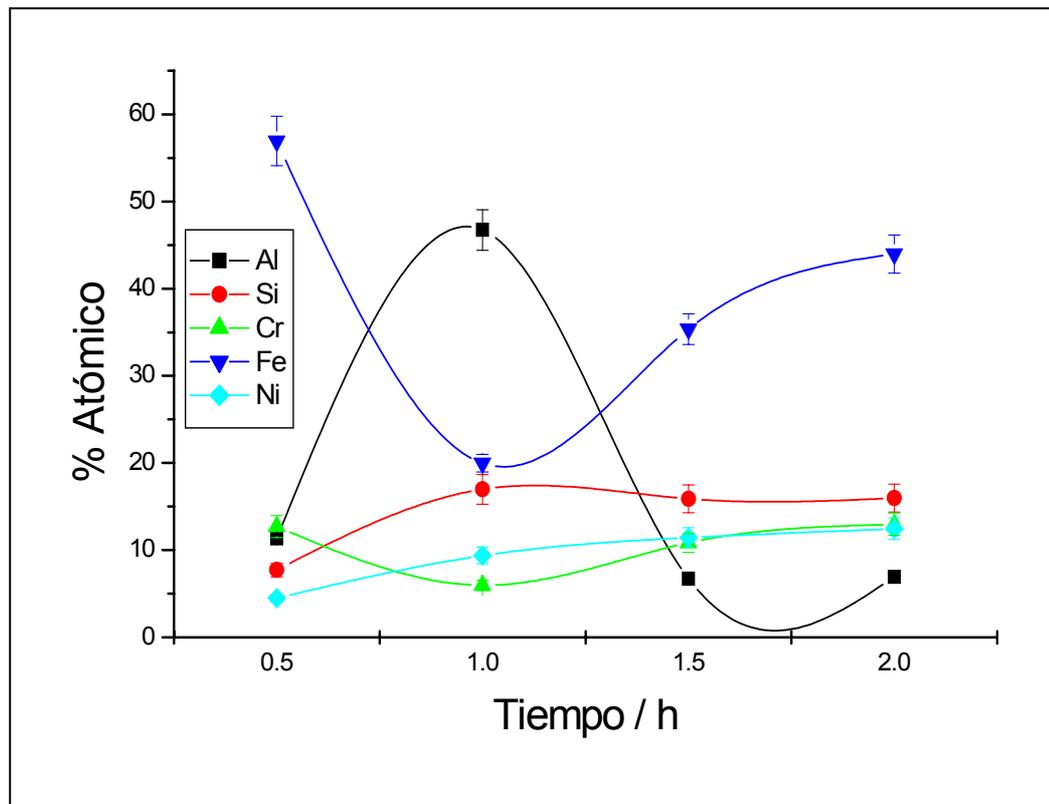


Figura 4.98. – Contenido superficial de elementos químicos presentes en el recubrimiento de co-deposición en dos etapas en función del tiempo.

Conforme aumenta el tiempo de reacción esta incorporación va aumentando. Para ensayos de 1h la cantidad de Al detectada es máxima, para descender progresivamente. Sin embargo el Si se incorpora de forma prácticamente constante a partir de 1 hora. Es interesante observar como el contenido en Fe en la capa para 1 h se hace mínimo. Cuando el tiempo empleado es de 1 hora el rendimiento de la reacción de depósito es máximo y los elementos se combinan para dar las fases identificadas ($Fe_xAl_ySi_z$, Fe_3Si y Fe_2Al_5). Cuando el tiempo de ensayo aumenta aún más (90 min) la película estaría

formada básicamente por $\text{Fe}_x\text{Al}_y\text{Si}_z$. A la vista de estos resultados se podría afirmar que a diferencia de lo que ocurría en los ensayos realizados en una etapa, los ensayos cortos favorecen la incorporación del Al, mientras que por el contrario los ensayos más largos posibilitan la formación de recubrimientos con un alto contenido en Si.

La figura 4.99 corresponde a la micrografía de la sección transversal del recubrimiento realizado mediante co-deposición en dos etapas “directa” (1 h 550°C $\text{H}_2(\text{g})/\text{HCl}(\text{g})$ 30/5 + 1h 450°C $\text{H}_2(\text{g})/\text{HCl}(\text{g})$ 30/15) realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido.

El resto de los recubrimientos realizados mediante otras condiciones de co-deposición no se describen, debido a que sus características (espesor, adherencia, etc) no permiten la ejecución de un análisis transversal óptimo. En esta micrografía se observa un recubrimiento firmemente adherido al sustrato, compacto, uniforme y con un espesor importante (10 μm). Se advierte la formación de grietas perpendiculares a la capa que la atraviesan en su totalidad. La aparición de estas microgrietas puede ser debido a las tensiones que se generan en el propio proceso de depósito como consecuencia de diferencias en las estructuras cristalinas de las fases formadas²⁴⁵. Estas microgrietas se pueden producir también durante el enfriamiento de las muestras recubiertas desde la temperatura de ensayo hasta la temperatura ambiente como consecuencia de la diferencia de coeficientes expansión térmica entre la película formada y el sustrato²⁴⁶.

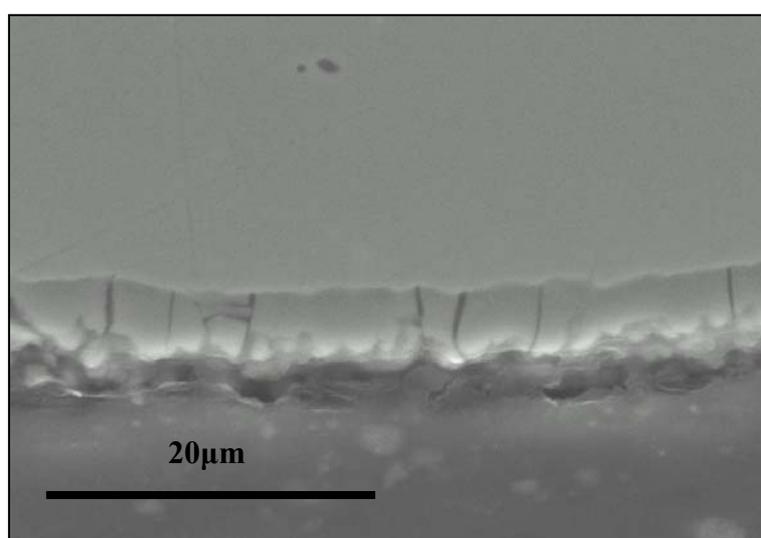
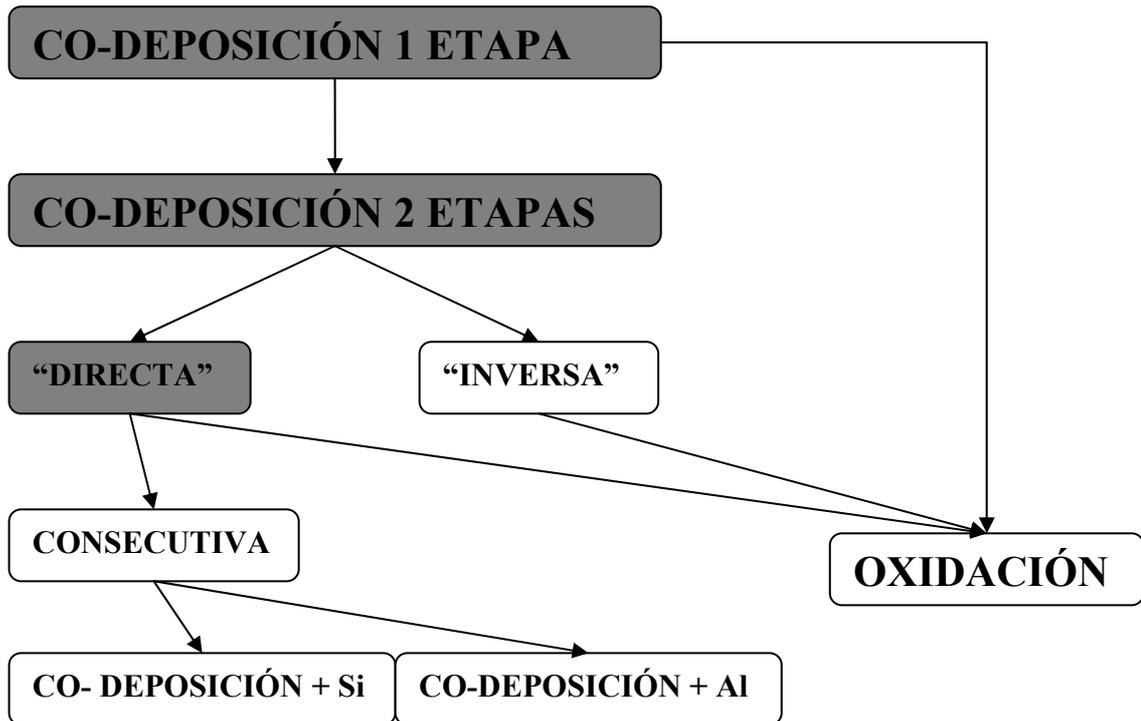


Figura 4.99.-Imagen de la sección transversal del recubrimiento de co-deposición realizado en dos etapas y de forma directa.



El efecto de estas microgrietas puede ser altamente perjudicial al permitir el paso de los agentes agresivos hacia el interior de la película lo que provocaría el desprendimiento de la misma y por lo tanto pérdida de la protección. Las grietas en los recubrimientos pueden formarse durante la formación, el enfriamiento e incluso como consecuencia de pequeños cambios de humedad²⁴⁷. Estas tensiones internas tienen un efecto importante en la degradación del recubrimiento, ya que pueden provocar la falta de adhesión, la delaminación, e incluso la fractura localizada del mismo.

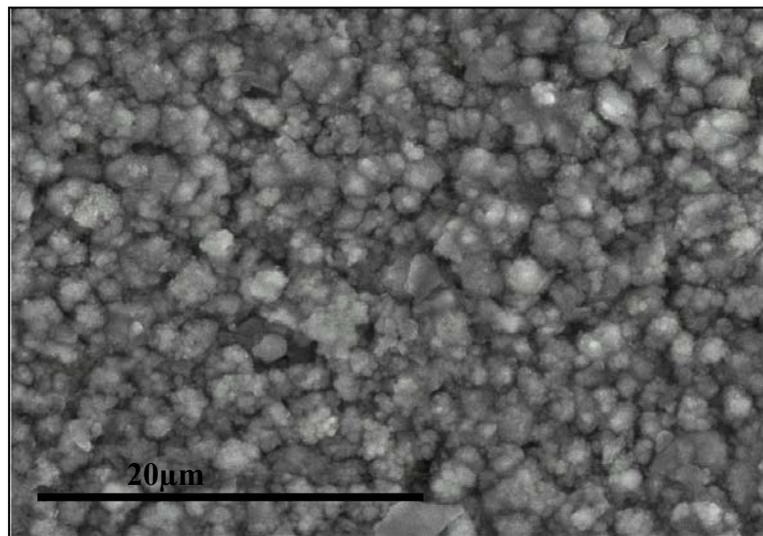
4.4.2 Co-deposición Al/Si “inversa”.

En la primera parte del presente documento se presentaron los resultados obtenidos en los ensayos de depósito de Si mediante CVD-FBR, y a través de la discusión de estos resultados se llegó a la conclusión de que la obtención de recubrimientos de Si sobre el acero estudiado es complicada y tan solo se consiguen películas delgadas con alto contenido en Fe y con elevada tendencia a desprenderse.

En esta segunda parte del trabajo se han presentado y discutido los resultados de los ensayos de co-deposición Al/Si (en una etapa y en dos etapas “directa”). En este caso se llega a la conclusión de que los recubrimientos de co-deposición Al/Si mediante CVD-

FBR son posibles con la obtención de una película de mayor calidad y con un poder de protección importante, especialmente cuando se varía la condiciones de ensayo a lo largo del experimento (2 etapas “directa”).

Para mejorar los resultados hasta ahora obtenidos, se realiza un nuevo tipo de recubrimientos de co-deposición Al/Si en dos etapas, en los cuales se mantienen las condiciones optimizadas en el epígrafe anterior variando el orden de ejecución de los mismos, es decir, se emplean temperaturas bajas en la primera parte del ensayo y temperatura altas en la segunda. A este tipo de ensayos se le denomina co-deposición Al/Si “inversa”. Estos ensayos se realizan para comprobar el efecto sinérgico que tienen los elementos de depósito y su orden de fijación al sustrato. A continuación se recogen estos resultados de los experimentos realizados en dos etapas, en la primera se utilizan temperatura bajas (450°C) y concentraciones de gases activadores baja ($H_{2(g)}/HCl_{(g)} = 30/15$ % vol.), para pasar a temperatura más altas (550°C) y mayor relación de gases activadores ($H_{2(g)}/HCl_{(g)} = 30/5$ % vol), en la segunda etapa del ensayo.



% at.Si	%at.Al	%at.Cr	%at.Fe	%at. Ni
8,40	39,22	5,63	34,37	5,88

Figura 4.100. - Micrografía realizada mediante SEM de la muestra recubierta mediante co-deposición “inversa”. Detalle del análisis EDS realizado sobre la superficie.

4.4.2.1 Características del recubrimiento de co-deposición “inversa”.

La figura 4.100 corresponde con la imagen superficial de una muestra recubierta mediante co-deposición “inversa”, durante 60 min en cada etapa del ensayo. La imagen

superficial de recubrimiento muestra la formación de numerosos núcleos de forma esférica que tienden a crecer y conformar así la capa protectora. El análisis EDS realizado sobre la superficie indica una incorporación importante de los elementos de depósito.

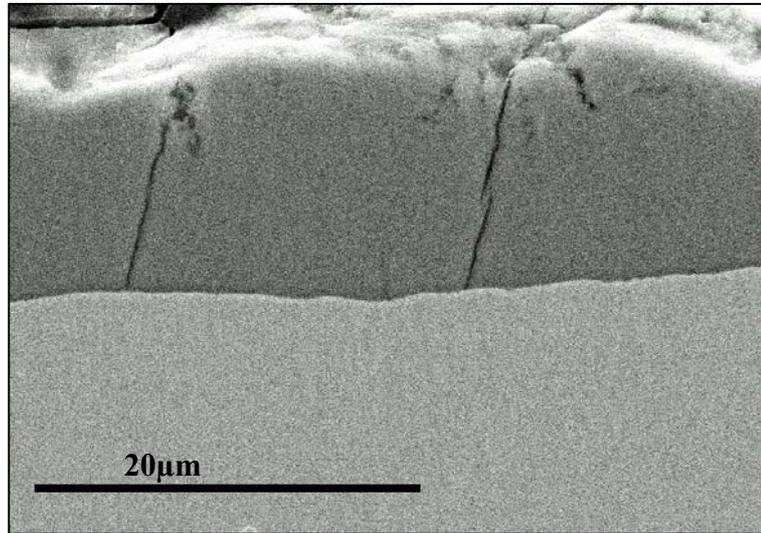


Figura 4.101.- Micrografía realizada mediante SEM del corte transversal del recubrimiento realizado mediante co-deposición “inversa”.

La imagen 4.101 muestra el aspecto que presenta el recubrimiento de co-deposición “inversa” en su sección transversal, esta imagen confirma la formación de un recubrimiento de gran espesor (18 µm), en algunas zonas de la muestra. El aspecto poroso que presenta la imagen de la superficie es sólo en la zona externa del recubrimiento, el corte transversal del recubrimiento permite comprobar la compacidad y adherencia del recubrimiento al sustrato.

4.4.2.2 Comparación de recubrimientos de co-deposición “directa” e “inversa”.

En la figura 4.102 se representa la gráfica de porcentaje atómico de elementos presentes en los recubrimientos de co-deposición “directa” y co-deposición “inversa” realizados mediante EDS superficial. En la figura se observa como el contenido en Al del recubrimiento “inverso” es inferior al contenido que presenta el recubrimiento realizado de forma “directa”. El porcentaje de Si presente en la capa obtenida de forma “inversa” es también sensiblemente inferior que el que aparece en el recubrimiento obtenido de forma “directa”. También se observa una variación en el contenido en Fe en ambos

recubrimientos, donde la cantidad de este elemento es superior para el caso de co-deposición “directa”.

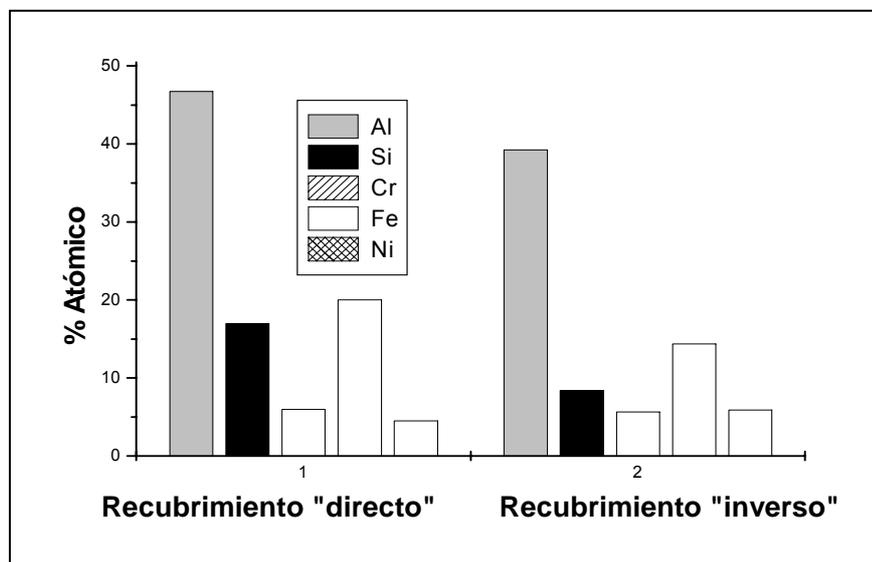


Figura 4.102. - Distribución de elementos químicos en los recubrimientos realizados de forma “directa” y de forma “inversa”.

A la vista de estos resultados podría decirse que aún cuando el espesor de la capa para la co-deposición “inversa” es superior al que se consigue en una co-deposición “directa”, la incorporación de los elementos de depósito a la película es menor para la co-deposición “inversa” que para la co-deposición “directa”. En las figuras 4.103 y 4.104 se muestra el análisis EDS realizado en la sección transversal de los recubrimientos realizados de forma “inversa” y “directa” (durante 30 min en cada etapa del ensayo).

Cuando el recubrimiento es “inverso” el Si se incorpora de forma uniforme lo largo del recubrimiento, con un porcentaje atómico bajo, no superior al 10 % en ninguna zona. En este caso el porcentaje de Al es superior en la zona más externa. Esto estaría de acuerdo con la técnica experimental, ya que en este caso se favorecería el depósito de Al en la segunda etapa del recubrimiento. El resto de los elementos difunde de forma gradual hacia el exterior.

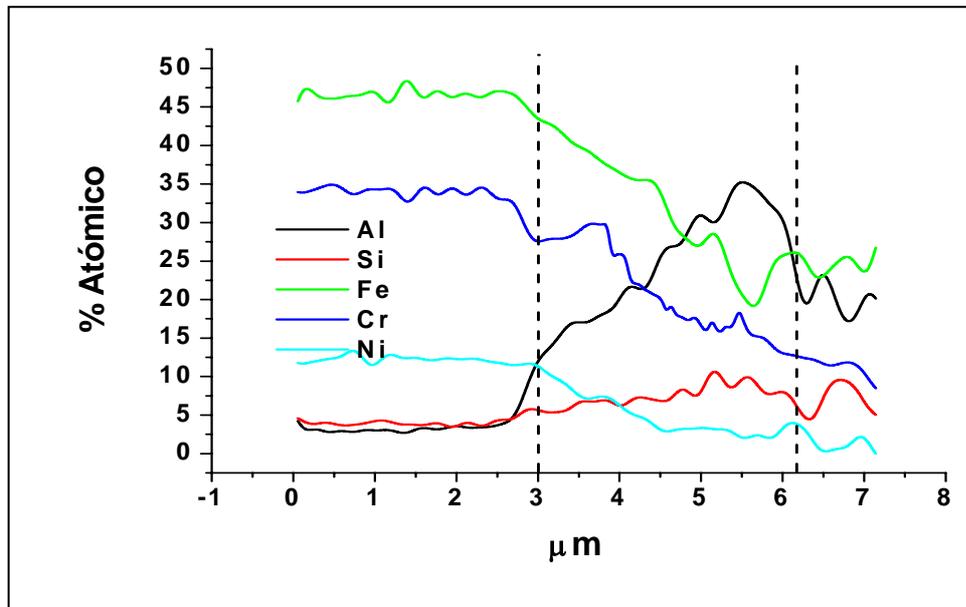
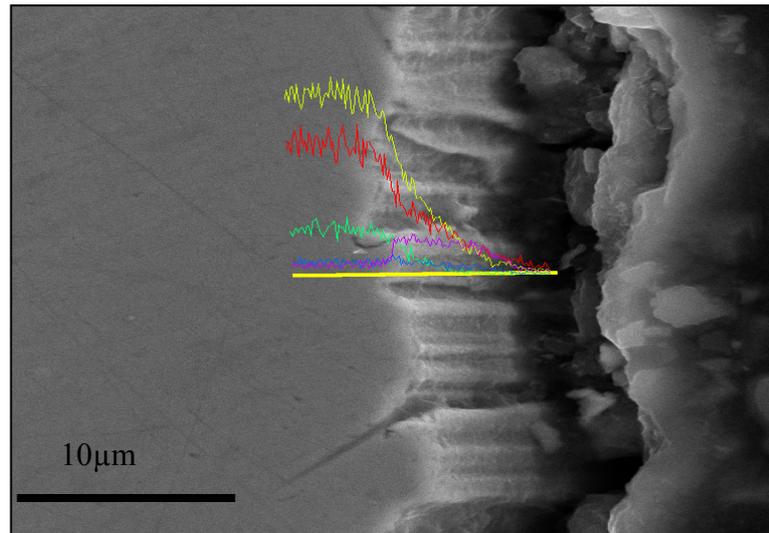


Figura 4.103.- Distribución de elementos de la capa obtenida mediante co-deposición “inversa”.

Cuando el recubrimiento se realiza de forma “directa” se observa que el Al si experimenta difusión hacia el interior y se distribuye homogéneamente, mientras que el Si se localiza fundamentalmente en el exterior (1-3 μm). Cuando la co-deposición se realiza de forma “directa”, es decir primero a altas temperaturas y luego a bajas, las especies que se identifican mediante el análisis de difracción de R-X son fundamentalmente intermetálicos tipo Fe_2Al_5 , siliciuro mixto de Al y Fe y Fe_3Si . Sin embargo cuando el análisis se realiza sobre la muestra recubierta de modo “inverso”

(primero a bajas temperaturas y luego a altas) los resultados son diferentes y sólo se identifican intermetálicos de tipo Fe_2Al_5 , junto con el Fe_3Si . Estos resultados indican que la presencia de Al influye en la incorporación del Si al recubrimiento, de tal modo que el Al tiene mayor tendencia a formar el aluminuro que el Si el siliciuro.

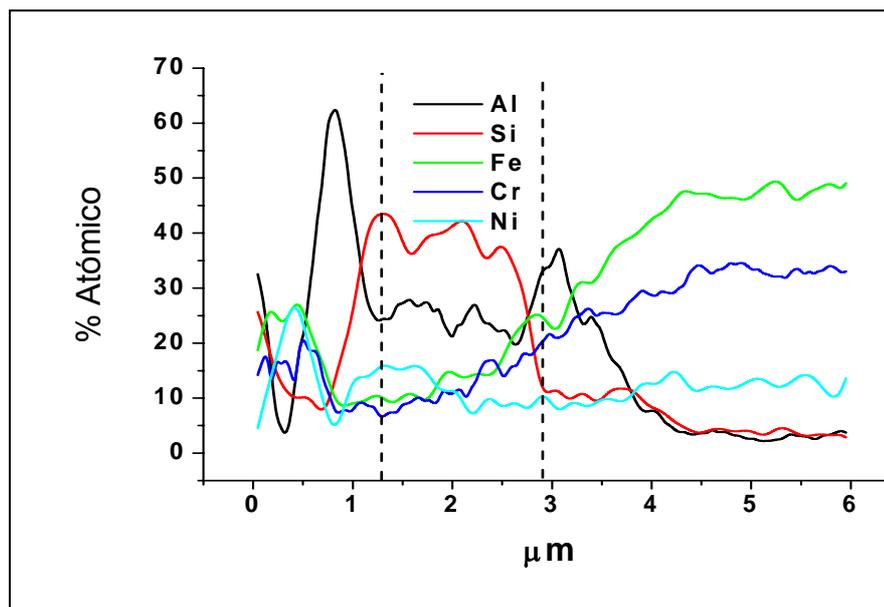
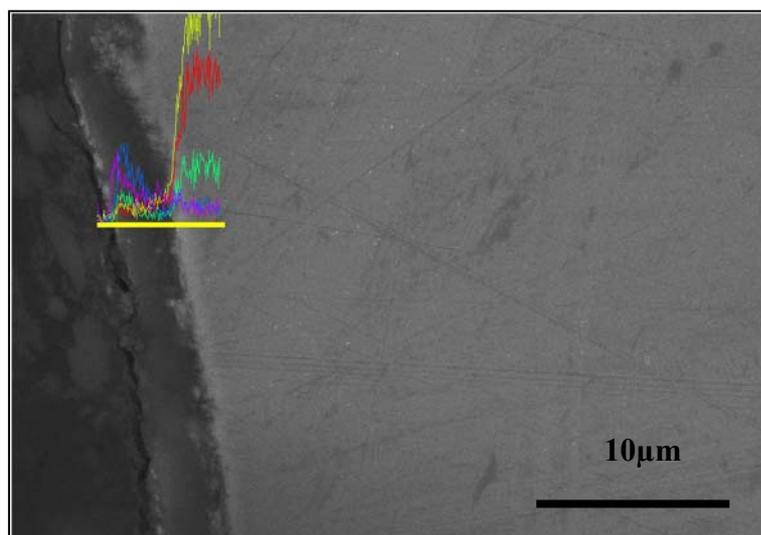


Figura 4.104.- Distribución de elementos de la capa obtenida mediante co-deposición “directa”.

En la figura 4.105 se recoge el análisis del porcentaje de Al y Si realizado en los dos tipos de recubrimientos estudiados en esta sección. Se comprueba como el porcentaje de Al presente en el recubrimiento realizado de forma “directa” no difiere en mucho del porcentaje de Al cuando el recubrimiento se realiza de forma “inversa”.

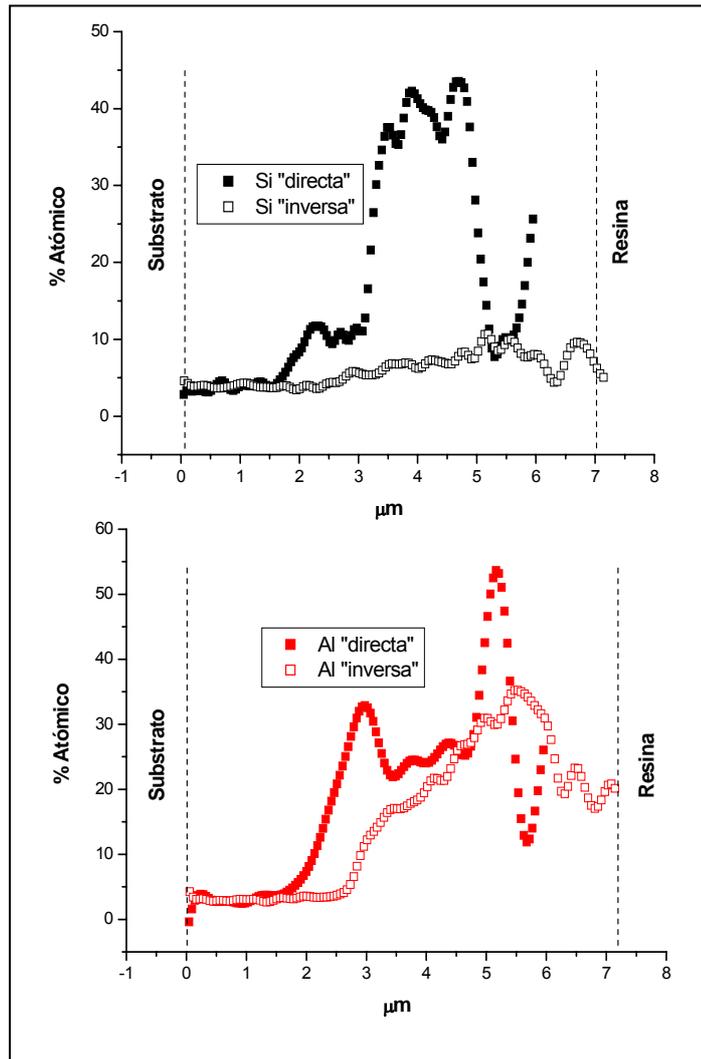


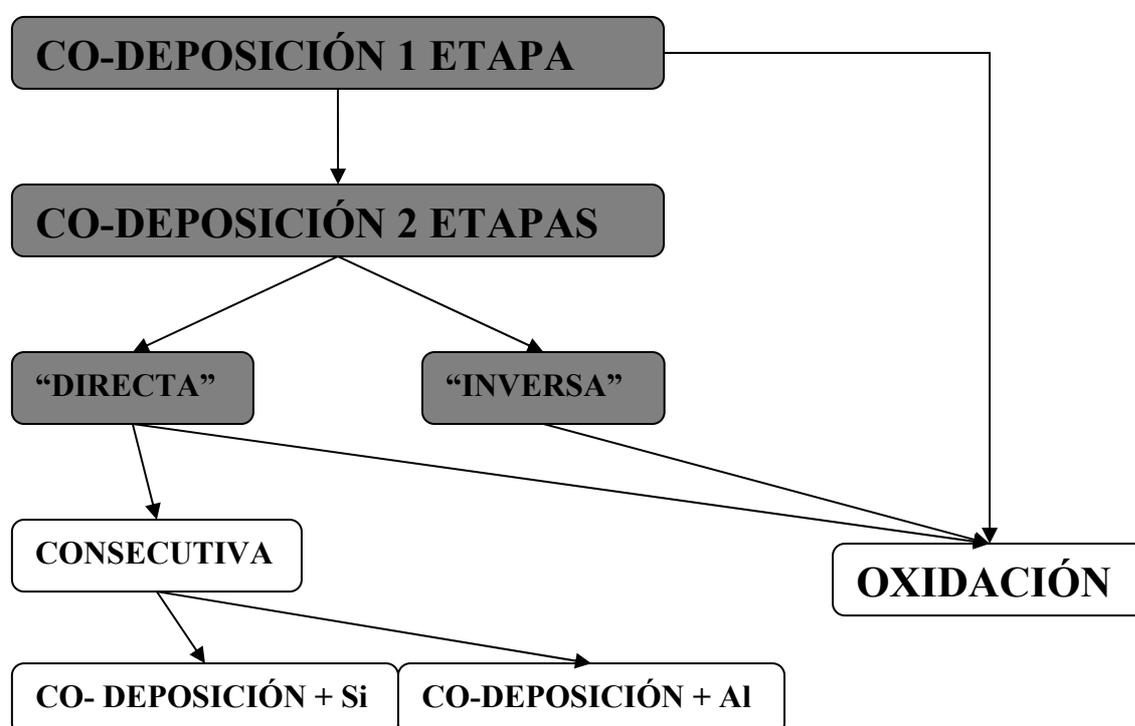
Figura 105.- Diferencia en el porcentaje atómico de Al y si en los recubrimientos realizados de forma “directa” e “inversa”.

El Si por el contrario si presenta un comportamiento diferenciado según se trate de un recubrimiento realizado de forma “directa” o “inversa”, comprobándose como el porcentaje de Si que forma la película es superior en el caso del recubrimiento “directo”.

Una vez estudiados los resultados obtenidos en la co-deposición, se concluye que la técnica de CVD-FBR en dos etapas aumenta la calidad de la película protectora frente a las capas obtenidas en el caso de la co-deposición en una etapa. Se manifiesta como los recubrimientos son más compactos, homogéneos y aparentemente adheridos al

substrato, aunque como se indicó anteriormente, la aparición de grietas que recorren el recubrimiento es importante, circunstancia que no resulta ser favorable.

A través de esta técnica de aplicación de recubrimientos, puede incluso, mediante el control adecuado de las condiciones, obtenerse determinadas fases en la reacción de depósito y su distribución en el propio recubrimiento. Este método de aplicación de recubrimientos sería una buena opción para generar sistemas de tipo multicapa controlado sobre el substrato al variar las condiciones de operación en un mismo experimento.



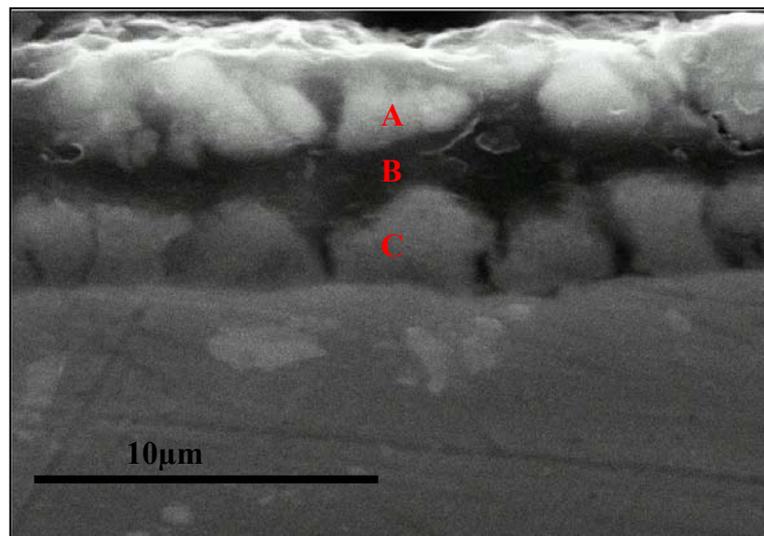
4.5 Co-deposición Al/Si: “Consecutiva”.

Los resultados obtenidos en los ensayos de co-deposición en dos etapas indican la posibilidad de formación de un recubrimiento con una distribución de elementos de depósito determinada mediante el control de las condiciones de ensayo. Por tal motivo se pensó en realizar ensayos de co-deposición (Al/Si) en dos etapas “directa”, seguido de ensayos de depósito de uno sólo de los elementos. Con ello se pretendía conseguir un recubrimiento de mayor espesor y composición definida, según sea el último depósito (Al o Si), que proporcionara mayor protección, y aumentando así la calidad de los

recubrimientos de co-deposición. A este tipo de ensayos se es denomina co-deposición “consecutiva”. Según el esquema que se sigue a lo largo de todo el documento, los ensayos de co-deposición consecutiva se realizan mediante una co-deposición en dos etapas “directa” y un posterior depósito de Si o Al.

4.5.1 Co-depósito Al/Si + Si.

Los ensayos iniciales se realizaron mediante una co-deposición conjunta de Al y Si en dos etapas “directa” con un posterior depósito de Si. Ambos depósitos se realizan en base a los resultados obtenidos hasta el momento.

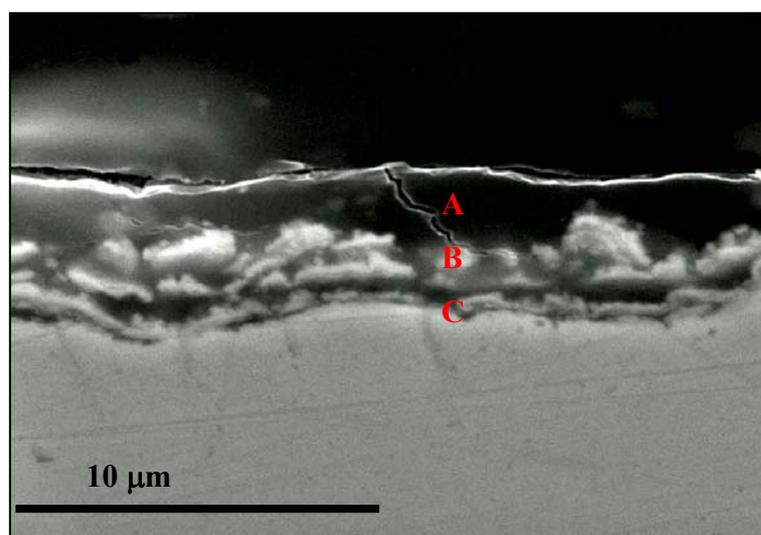


	%at Si	%at Al	%at Cr	%at Fe	%at Ni
A	15,41	18,47	3,26	9,10	2,11
B	29,55	13,78	4,62	13,12	4,63
C	31,55	7,47	6,11	18,06	6,04

Figura 4.106. - Estructura en forma de multicapa de un recubrimiento realizado mediante co-deposición Al/Si más depósito de Si.

En la figura 4.106 se recoge el aspecto transversal que presenta el recubrimiento “consecutivo” realizado mediante una co-deposición “directa” y un posterior depósito de Si. La imagen ha sido realizada mediante Microscopía Electrónica de Barrido y se muestra conjuntamente el análisis EDS realizado sobre las diferentes zonas que aparecen en el recubrimiento.

El recubrimiento presenta una distribución definida, con un espesor importante (12 μm) y constituido por tres zonas claramente diferenciadas. La zona que está junto al sustrato (5 μm) posee una composición química rica en Si, con la aparición de grietas transversales. La zona intermedia del recubrimiento de espesor más pequeño que las otras dos (2 μm) tiene también un alto contenido en Si, pero a diferencia de la capa anterior el contenido en Al se hace significativo en esta zona. La capa más externa de recubrimiento (5 μm) se caracteriza por el alto contenido en Al y Si que ésta posee. Esta estructura resulta interesante desde el punto de vista de la distribución de elementos químicos.



	%at Si	%at Al	%at Cr	%at Fe	%at Ni
A	12,67	20,05	1,59	19,80	4,25
B	11,77	17,91	2,81	21,92	8,50
C	6,98	10,87	10,04	35,06	13,04

Figura 4.107. - Recubrimiento realizado mediante co-deposición y posterior tratamiento de aluminización. Aparecen tres zonas diferentes.

4.5.2 Co-deposición Al/Si + Al.

En este apartado se analiza el resultado que se obtienen al realizar la co-deposición “directa” Al/Si seguida de un depósito de Al.

La figura 4.107 recoge el aspecto que presenta el recubrimiento realizado mediante co-deposición más posterior recubrimiento de Al. La distribución de los elementos químicos es también diferente en función de la zona.

Cuando se hace una co-deposición “consecutiva” Al/Si + Al, la estructura y morfología del recubrimiento cambia. El espesor que se obtienen en este caso es inferior que en el caso anterior (8 μm). Además, en cualquier zona del recubrimiento el contenido en Si es siempre inferior al de Al, mientras que en el anterior tipo de ensayo aparecía en la zona de interfase sustrato/recubrimiento una capa con un contenido en Si muy superior. En este caso también aparecen tres zonas claramente diferenciadas. En la zona más cercana al sustrato (1 μm) el contenido en hierro es elevado, indicativo de la difusión que este elemento tiene en esta zona. En la zona intermedia (4 μm) aumenta el contenido en Al y Si, y la presencia del Fe sigue siendo importante. Y por último en la zona más externa (5 μm) el contenido en Fe disminuye, manteniéndose una composición elevada en los elementos de depósito. Además en la zona más externa aparecen grietas que tienden a romper localmente el recubrimiento.

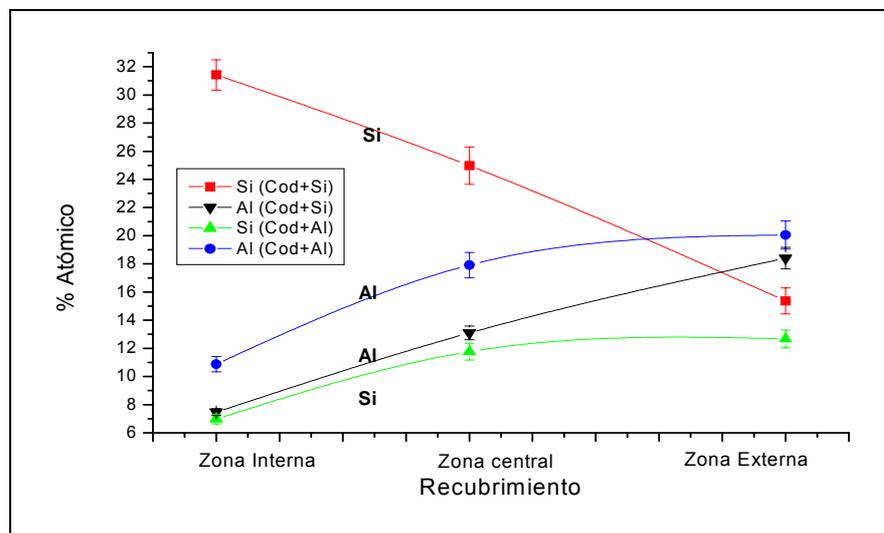


Figura 4.108.- Distribución de Al y Si en el recubrimiento para las diferentes zonas de los recubrimientos de co-deposición “consecutiva”.

En la figura 4.108 puede verse el porcentaje del Al y del Si que posee el recubrimiento para los dos tipos de co-deposición “consecutiva” realizado mediante análisis EDS en cada una de las zonas que aparecen en los recubrimientos.

Cuando se realiza una co-deposición Al/Si, y posteriormente se deposita Si, se observa como la incorporación del Si a la capa es importante, destacando la tendencia a disminuir el contenido de este elemento en la zona externa del mismo. Además el Al se incorpora a lo largo de la película de forma gradual, llegando incluso a superar al Si en la zona exterior de la capa. Sin embargo cuando el recubrimiento se realiza mediante una co-deposición Al/Si y un posterior depósito de Al el elemento que aparece como mayoritario en cualquiera de las zonas es siempre el Al. Es importante indicar que en este tipo de ensayo, y a diferencia de lo que ocurría en el caso anterior el Si se localiza fundamentalmente en la zona externa del recubrimiento. En la tabla de la figura 4.109 se recogen a modo de resumen los resultados más relevantes de los diferentes ensayos de co-deposición realizados.

	T^a/ t	Fases	Espesor/μm
CO-DEPOSIÓN 1 ETAPA	400 °C 1h	Fe₃Si	4-5
	550°C 1h	Fe₃Si, Al₅Fe₂, Al_{1-x}Fe₃Si_x	6-8
CO-DEPOSIÓN 2 ETAPAS	“Directa”	Fe₃Si, Al₅Fe₂,	6-8
	“Inversa”	Fe₃Si, Al₅Fe₂,	3-4
CO-DEPOSICIÓN CONSECUTIVA	Co-dep +Si		10-12
	Co-dep +Al		6-8

Figura 4.109 – Cuadro resumen de los resultados obtenidos en los ensayos de co-deposición.

Después de analizar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados de co-deposición Al/Si mediante CVD-FBR, se deduce que:

- Lo ensayos realizados en una etapa deben hacerse a una temperatura de 550°C y durante 60 min, para obtener los recubrimientos de las mejores características.

- Los ensayos realizados en dos etapas resultan ser más favorables aquellos que se realizan de forma “directa” para la consecución de los recubrimientos más óptimos.
- Los ensayos consecutivos mejoran las propiedades y características de los recubrimientos y su estudio debería ampliarse en trabajos sucesivos.

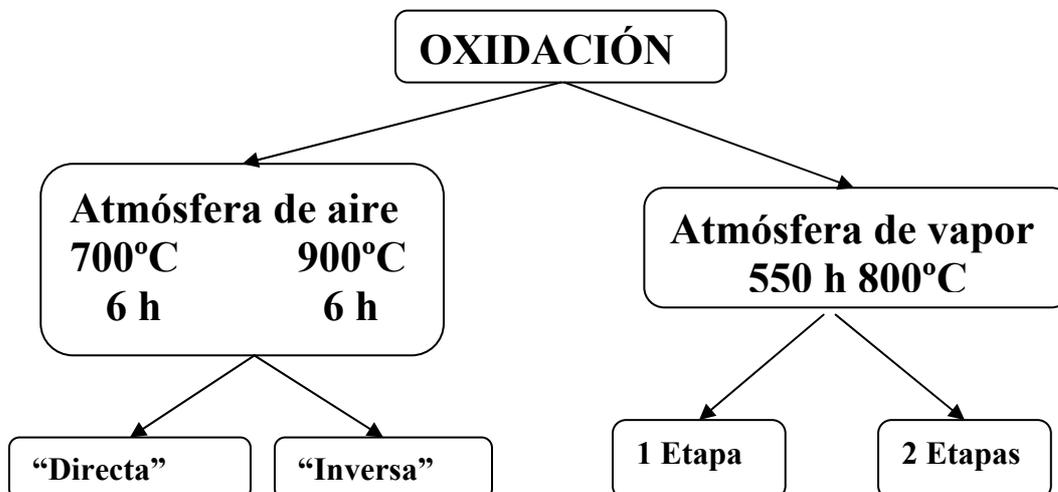
Una vez estudiados los diferentes recubrimientos obtenidos bajo las diferentes condiciones experimentales empleadas se realizaron ensayos de oxidación de los mismos. Con ello se pretende comprobar la posibilidad de que la oxidación superficial dé lugar a la mullita, o en su defecto los óxidos formadores de la mullita como SiO_2 y/o Al_2O_3 la mullita. Para ello se someten a dos tipos de oxidación los diferentes recubrimientos de co-deposición obtenidos. Los resultados de los primeros ensayos se recogen en el apartado siguiente.

4.6 OXIDACIÓN DE RECUBRIMIENTOS.

En este apartado se presentan y discuten los resultados iniciales, que se han tenido en los ensayos de oxidación de los recubrimientos, obtenidos mediante co-deposición Al/Si. Como ya se ha indicado, mediante estos ensayos se pretende obtener la mullita, o en su defecto los óxidos precursores de la misma. Para tal fin se realizan dos tipos diferentes de oxidaciones sobre recubrimientos de diferente naturaleza:

- 1.- Oxidación en horno con atmósfera de aire de los recubrimientos de co-deposición Al/Si realizados en dos etapas, “directa” e “inversa”.
- 2.- Oxidación en vapor de los recubrimientos de co-deposición Al/Si realizados en una etapa y en dos etapas “directa”.

Las condiciones de oxidación se realizan de acuerdo con los cálculos termodinámicos previos que se realizaron para tal efecto. En el siguiente esquema se recogen cuales fueron los ensayos realizados.



4.6.1 Oxidación en atmósfera de aire

4.6.1.1 Resultados termodinámicos.

Para la realización de estos cálculos se empleó el programa informático Thermo-Calc y para ello se realizaron dos tipos de simulaciones termodinámicas. Primero se realizó el cálculo de las diferentes especies oxidadas que aparecen en el equilibrio en función de

la temperatura. Y en segundo lugar se realizó el cálculo en función de la cantidad de oxígeno presente en el medio, para comprobar cual era el efecto que éste tenía en la formación de los diferentes óxidos.

En la figura 4.110, se muestra el cálculo termodinámico realizado para verificar cuales de los posibles óxidos que pueden aparecer en los ensayos de oxidación, son los que presentan mayor estabilidad termodinámica para las diferentes temperaturas. Puede comprobarse como la formación de los óxidos de hierro y cromo se hace estable a temperaturas inferiores (por debajo de 600°C). Además se comprueba que la formación de la espinela Fe_2NiO_4 es posible en todo el rango de temperaturas. Por otro lado, cuando la temperatura de oxidación es más baja las fases que termodinámicamente aparece como estable es la andalucita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) y Al_2O_3 . Esta fase evoluciona con el aumento de la temperatura a mullita²⁴⁸ ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y alúmina (Al_2O_3) por encima de los 800°C.

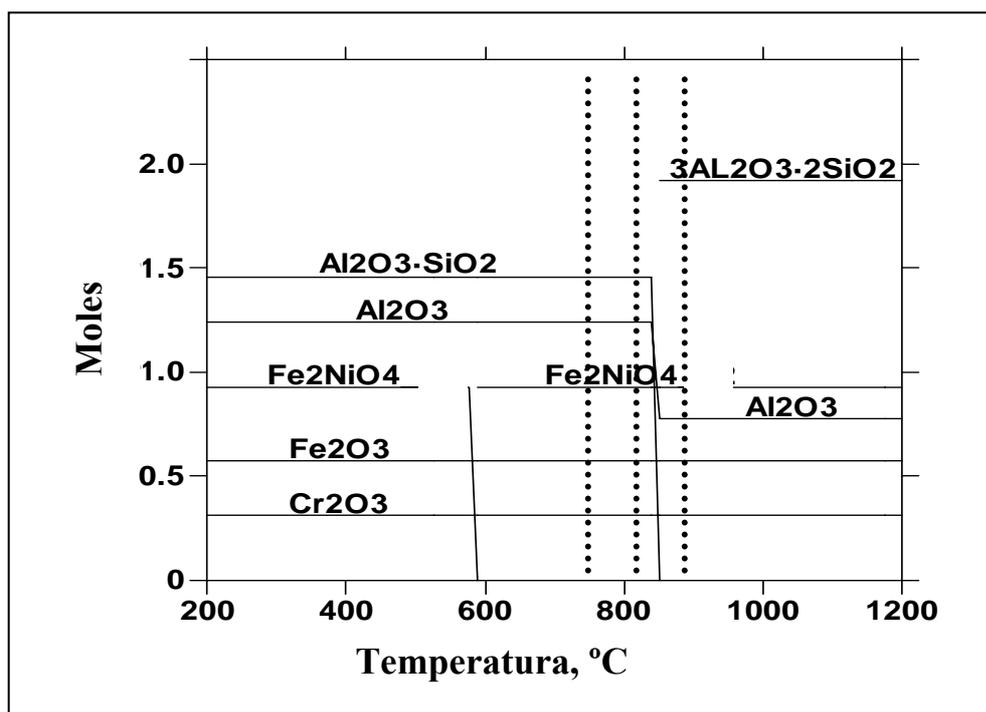


Figura 4.110.- Diagrama de especies estables en el equilibrio de oxidación del sistema A/Si en función de la temperatura en aire (0,21 atm.O₂).

La figura 4.111 muestra el cálculo termodinámico obtenido mediante Thermo-Calc para evaluar la formación de los diferentes óxidos a 800°C en función de la cantidad de oxígeno presente en el medio. Del análisis de esta figura se deduce que la formación de

óxidos de Al y Cr está favorecida para cantidades de oxígeno pequeñas. Para cantidades mayores de oxígeno es posible la formación de espinelas Fe/Cr y Fe/Al. En la gráfica queda también reflejada la transformación que tiene lugar de andalucita a mullita. Esta transformación ocurre para una actividad de oxígeno definida (10^{-20} - 10^{-8}). Del estudio termodinámico se deducen los posibles óxidos que pueden aparecer en los ensayos de oxidación y servirán de referente para el análisis de las capas de oxidación obtenidas.

Los diagramas obtenidos mediante simulación termodinámica permiten establecer en primer lugar la temperatura que marca la formación de la mullita y en segundo lugar determinar la cantidad mínima de oxígeno necesaria para su formación; pudiéndose establecer que la variable determinante de la formación de la mullita es la temperatura, pues la cantidad de oxígeno presente en los ensayos de oxidación es suficiente en cualquier caso. No obstante en la generación de la mullita intervienen otros factores determinantes que establecen las condiciones óptimas de formación¹⁹⁷.

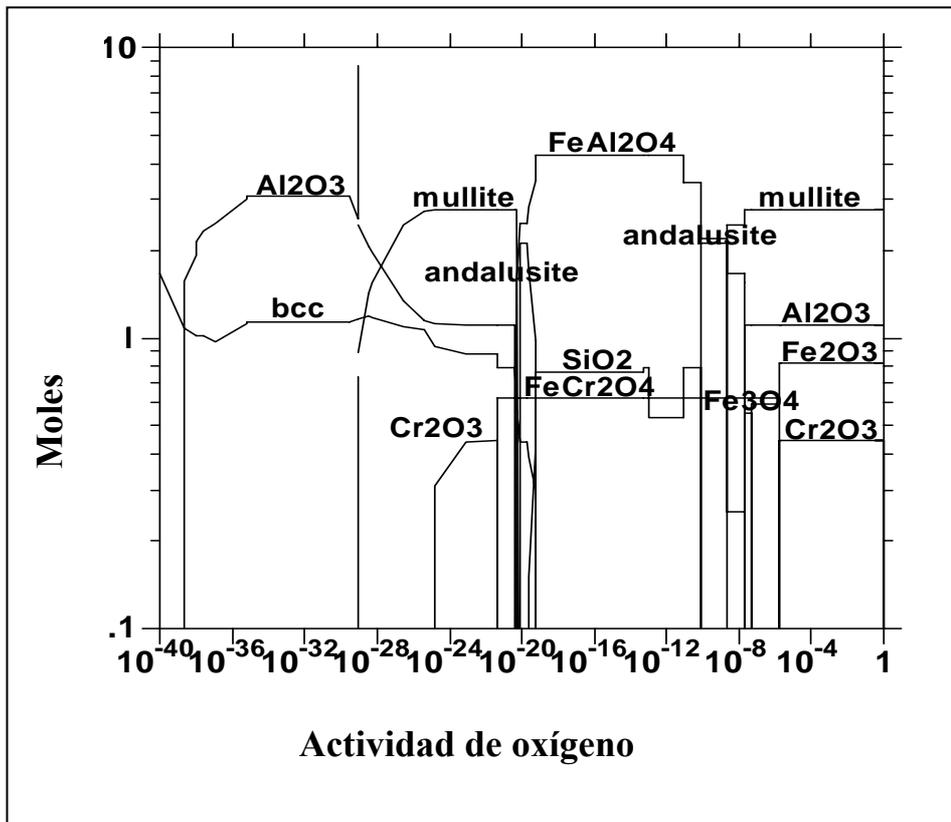


Figura 4.111. - Diagrama de especies estables en el equilibrio de oxidación en función de la actividad de oxígeno (800°C, 1 atm).

4.6.1.2 Características de los recubrimientos oxidados

En este apartado se presentan y discuten los resultados obtenidos en la oxidación de los recubrimientos de co-deposición Al/Si realizados en dos etapas (“directa” e “inversa”) y posteriormente oxidados en atmósfera de aire. En este caso se realizaron dos tipos de oxidaciones a dos temperaturas diferentes a 700°C y 900°C.

a) Oxidación en aire a 700°C.

En la figura 4.112 se presentan los resultados de los análisis de difracción de R-X realizado sobre las muestras oxidadas a 700°C durante 6 h. En el difractograma se puede observar que ambos recubrimientos “directo” e “inverso” forman una capa de óxidos de naturaleza similar, y sólo es posible detectar la presencia de óxido de cromo mediante esta técnica analítica sobre la superficie para ambos tipos de recubrimientos oxidados.

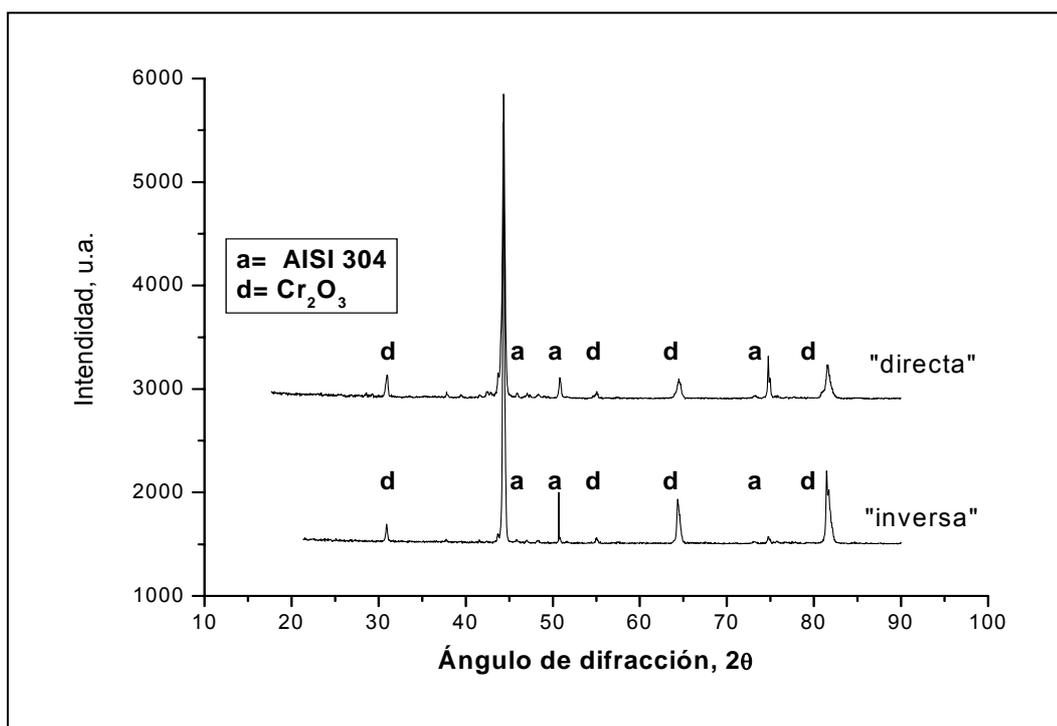


Figura 4.112.- Análisis de difracción de R-X realizado sobre las muestras oxidadas a 700°C.

En la figura 4.113 se recoge el aspecto superficial que presenta la muestra co-depositada “inversa” y posteriormente oxidada a 700°C durante 6 h. Puede verse el detalle de la zona que presenta ahuecamiento. El resto de la superficie es homogénea y compacta y no se muestran despegues aparentes de la capa de óxido formada. La figura 4.114

recoge el aspecto transversal de la capa de óxidos obtenida en este caso. En la imagen queda reflejada la zona de ahuecamiento observada en la imagen superficial.

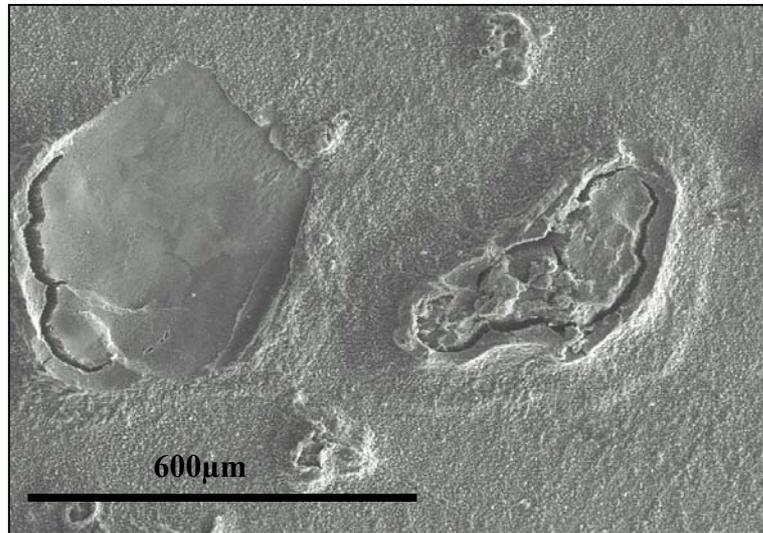


Figura 4.113.- Aspecto superficial de SEM de la muestra co-depositada “inversa” y oxidada a 700°C durante 6 h.

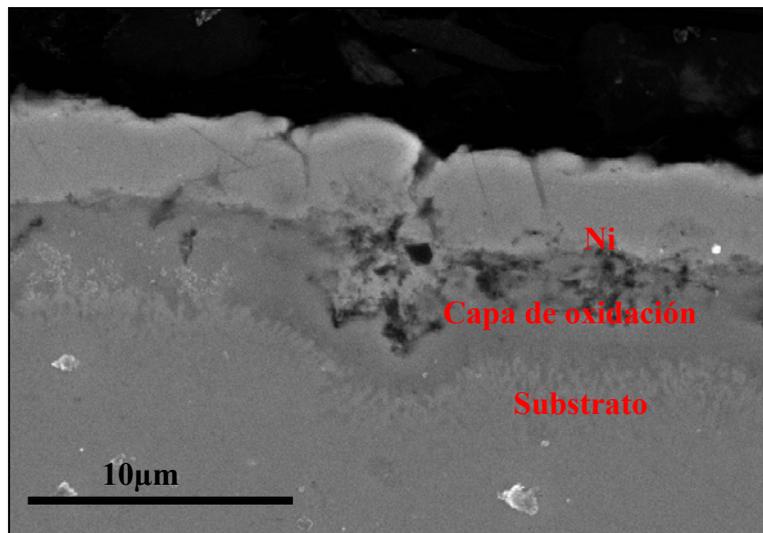


Figura 4.114.- Micrografía del corte transversal de la muestra co-depositada “inversa” y oxidada a 700 °C durante 6h en atmósfera de aire.

En la figura 4.115 se recoge el “mapping” realizado sobre el recubrimiento oxidado de la figura 4.114. En el análisis se puede ver como son fundamentalmente el Cr y el Al los que se incorporan a la capa de óxidos formada bajo estas condiciones

experimentales. De acuerdo con los resultados del análisis de difracción de R-X, el Cr estaría formando Cr_2O_3 . Mediante este mismo análisis no se pudo identificar ninguna fase correspondiente con algún óxido de Al.

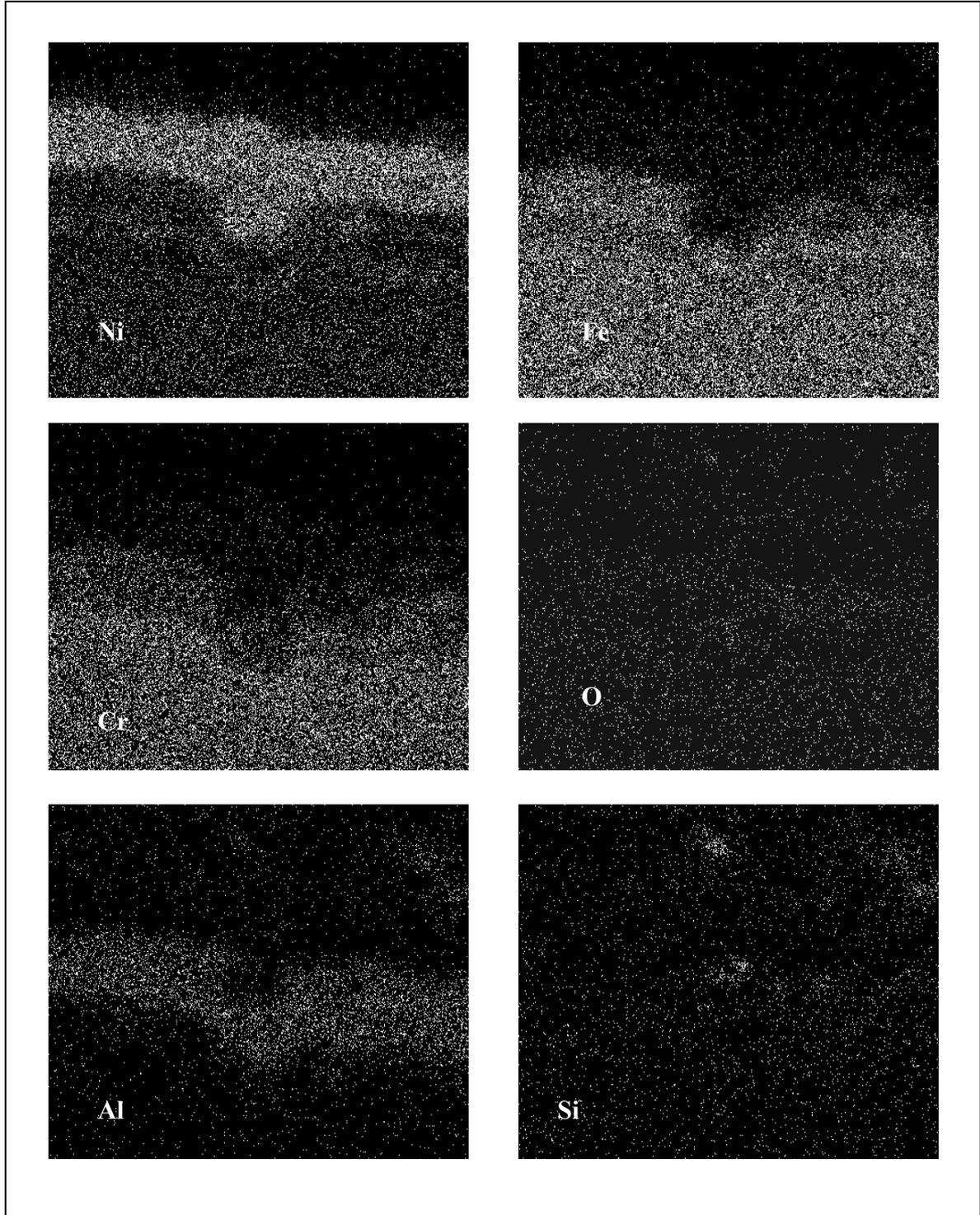


Figura 4.115.- Mapping realizado mediante análisis EDS del corte transversal de la muestra co-depositada “inversa” y oxidada a 700 °C durante 6h en atmósfera de aire.

En la figura 4.116 se recoge la imagen de la superficie del recubrimiento realizado de forma “directa” y posteriormente oxidado a 700°C durante 6 h. En este caso se observa la formación de una capa de óxidos uniformemente distribuida sobre la superficie del sustrato, apareciendo huecos y prominencias a lo largo de la misma.

El aspecto del corte transversal de la capa de óxidos se observa en la micrografía de la figura 4.117 en la imagen se distingue la porosidad que presenta esta capa.

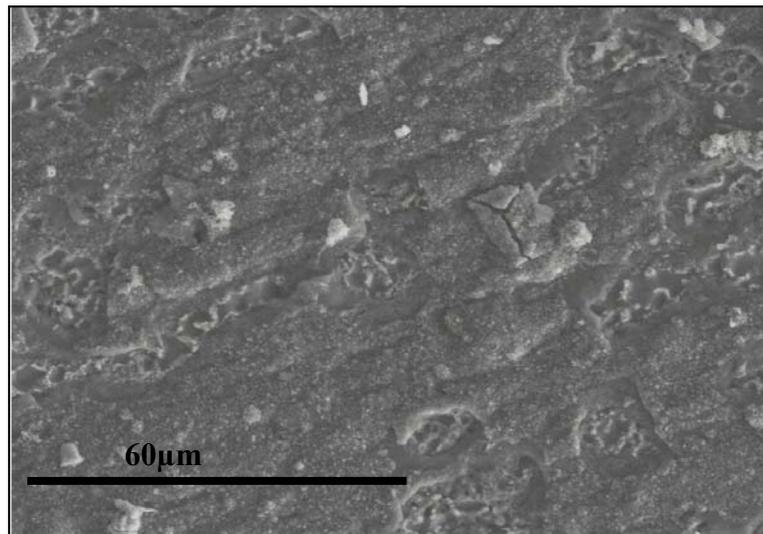


Figura 4.116. - Imagen superficial realizada mediante microscopía electrónica de la muestra co-depositada “directa” y oxidada a 700°C durante 6 h.

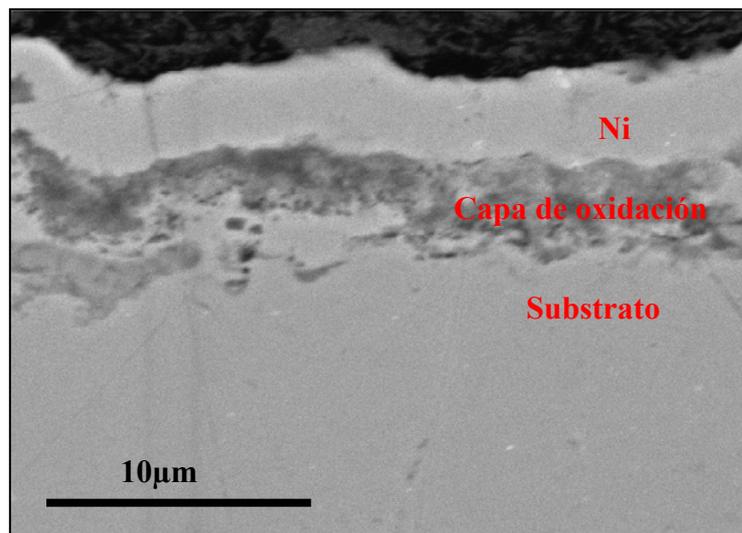


Figura 4.117. - Micrografía del corte transversal de la muestra co-depositada “directa” y oxidada a 700 °C durante 6h en atmósfera de aire.

En la figura 4.18 se muestra el “mapping” correspondiente al recubrimiento de co-deposición “directa” y oxidado en atmósfera de oxígeno a 700°C. En el análisis, en este caso es fácil comprobar como en la capa de oxidación es el Cr el único elemento que se incorpora, que como ya se ha indicado se encontrará formando el Cr_2O_3 .

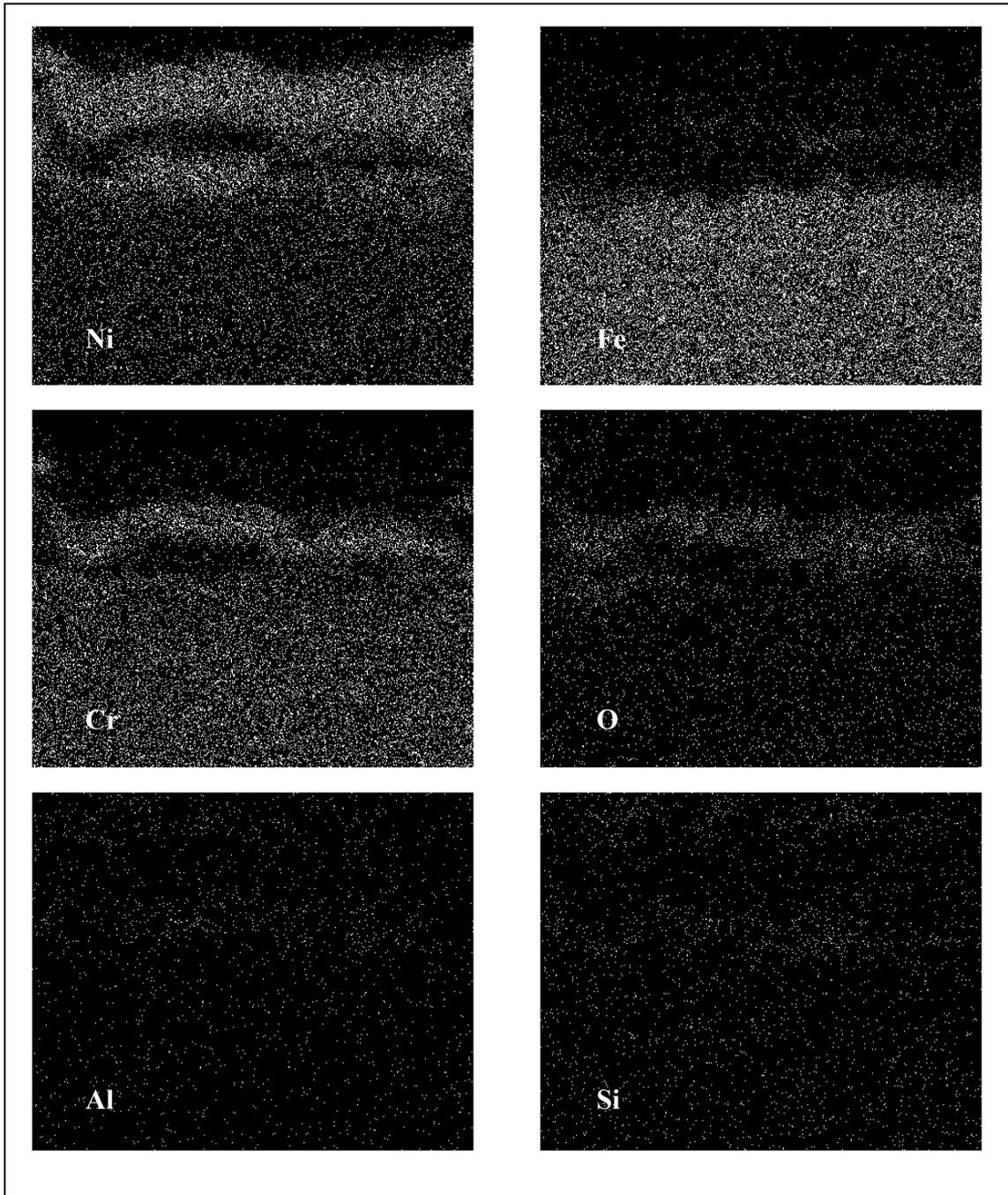


Figura 4.118.- Mapping realizado mediante análisis EDS del corte transversal de la muestra co-depositada “directa” y oxidada a 700 °C durante 6h en atmósfera de aire.

En el diagrama de la figura 4.119 se recoge el porcentaje atómico superficial de los elementos que constituyen la capa de oxidación para los dos tipos de recubrimientos oxidados a 700°C. En ambos casos se observa como aparece una cantidad de Cr superior que para el resto de los elementos. Este dato, junto con el análisis de difracción de R-X, permite afirmar que en estas condiciones de oxidación se obtienen preferentemente capas de óxido de Cr sobre la superficie, y que por lo tanto, de acuerdo con los datos termodinámicos, debe aumentarse la temperatura de oxidación para la obtención de los óxidos precursores de la mullita. Además en el análisis EDS realizado se detecta una cantidad de Al no muy elevada. Aunque mediante el análisis de difracción de R-X no se pudo detectar ninguna fase con contenido en Al importante.

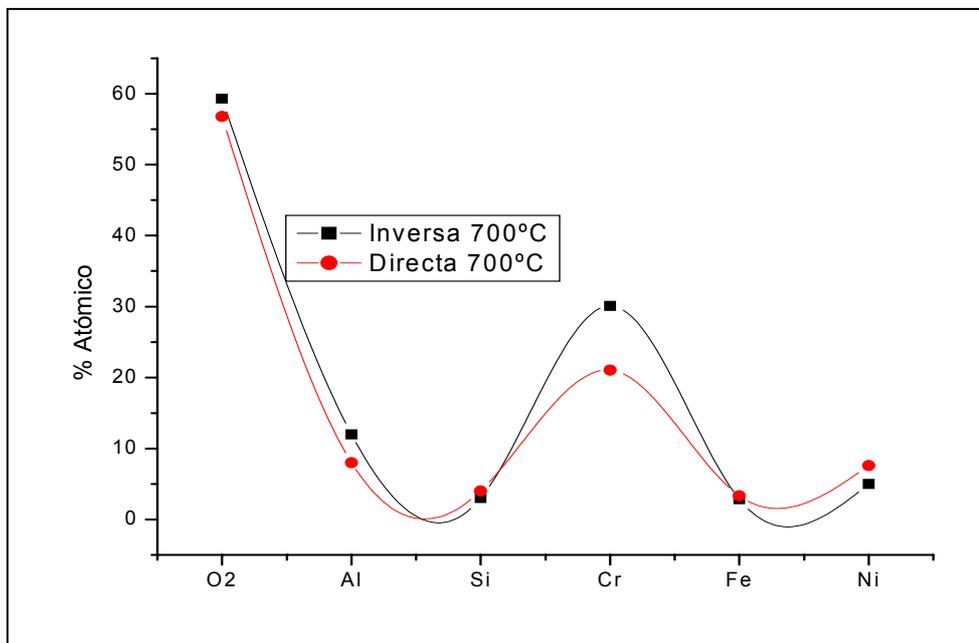


Figura 4.119.- Distribución de elementos químicos en la capa de óxidos formada en la oxidación a 700°C. Análisis realizado mediante EDS.

c) Oxidación en aire a 900°C.

En este punto se analizan los resultados obtenidos en la oxidación de los recubrimientos “inverso” y “directo” a 900°C y durante 6h en atmósfera de aire.

En la figura 4.120 se recoge el análisis de difracción de R-X realizado sobre las dos superficies oxidadas. En este caso y a diferencia de las muestras oxidadas a 700°C puede detectarse la formación de alúmina para los dos tipos de recubrimientos oxidados, así mismo se observa como en este caso existe una tendencia importante a la formación de la espinela de Cr/Fe.

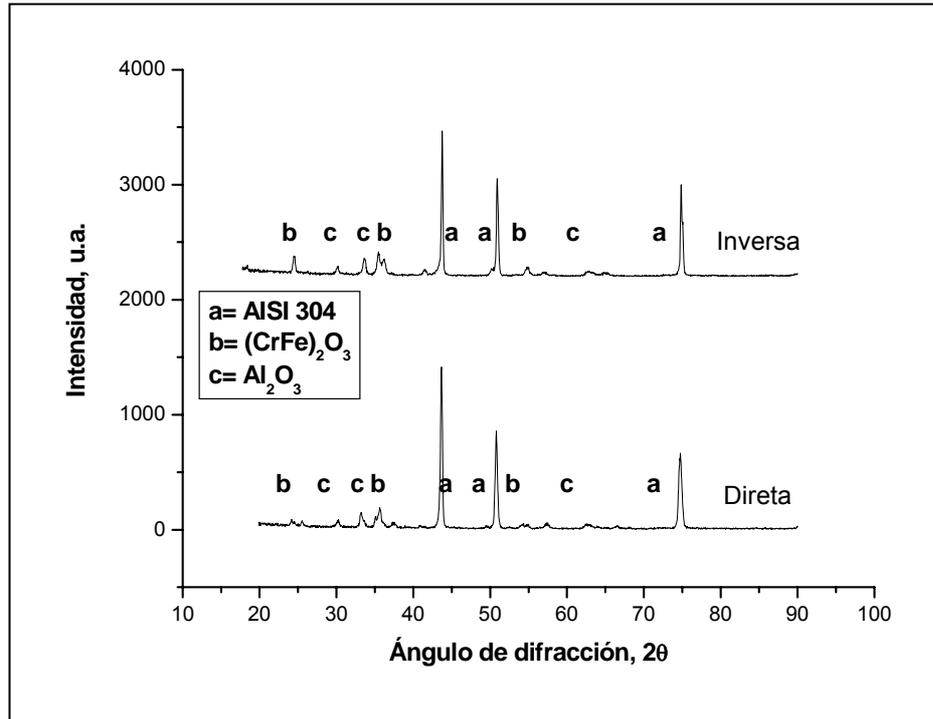


Figura 4.120.- Análisis de difracción de R-X realizado sobre las muestras oxidadas a 900°C durante 6 h.

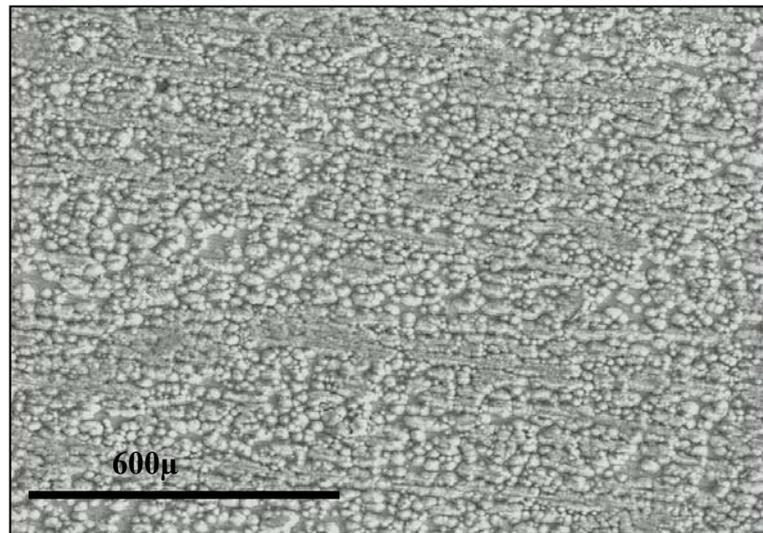


Figura 4.121.- Aspecto superficial de SEM de la muestra co-depositada “inversa” y oxidada a 900°C durante 6 h.

En la figura 4.121 se recoge el aspecto superficial que presenta la muestra recubierta “inversa” y oxidada a 900°C durante 6h. En ella se observa la elevada homogeneidad y continuidad de la capa de óxido, finamente distribuida a lo largo de toda la superficie.

En este caso no aparecen las zonas de levantamiento como ocurría en el caso de la oxidación a 700°C, lo que hace pensar que cuando la temperatura de oxidación es más elevada la oxidación se produce de forma generalizada sobre toda la superficie y que de acuerdo con los resultados de difracción de R-X el óxido que se forma es la alúmina, junto con la espinela de Cr y Fe.

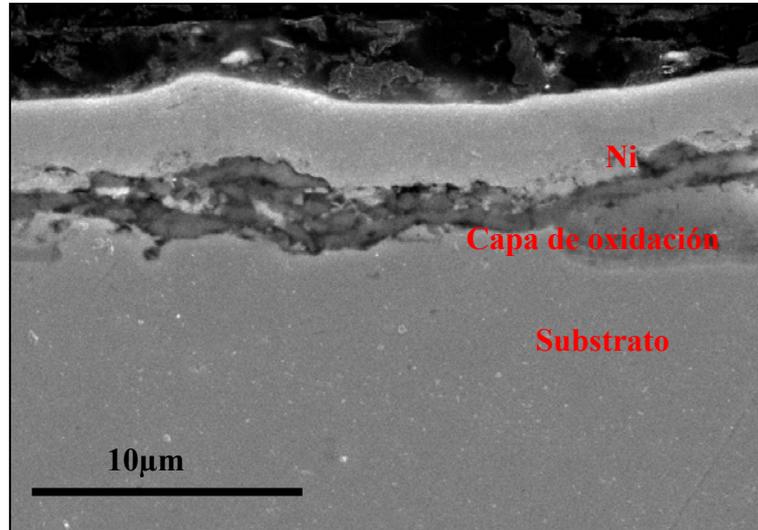


Figura 4.122 Micrografía del corte transversal de la muestra co-depositada “inversa” y oxidada a 900 °C durante 6h en atmósfera de aire.

En la figura 4.122 se muestra el aspecto que presenta la capa de óxidos (“inversa” a 900°C) en su sección transversal, ésta se encuentra firmemente adherida al substrato y distribuida homogéneamente a lo largo de toda la superficie. Cuando la oxidación se realiza a una temperatura superior (900°C) sobre una muestra co-depositada “inversa” se consigue una capa de oxidación de espesor importante (8µm), homogénea y uniformemente distribuida, sin zonas de ahuecamiento. El “mapping” realizado sobre la capa de oxidación de la figura 4.122 se recoge en la figura 4.123, destacándose la tendencia que tienen el Cr y el Al a incorporarse a la capa de oxidación. En la figura 4.124 se puede ver el aspecto de la superficie del recubrimiento “directo” y oxidado a 900°C, durante 6 h. En este caso se ha producido un desprendimiento masivo de las capas de óxido en gran parte de la superficie. Para el caso de las muestras co-depositadas “directas” y oxidadas a 900°C se produce un efecto de descascarillado de capa importante. El desprendimiento de capa de óxido es importante a lo largo de toda la superficie observándose dos zonas bien diferenciadas. El análisis EDS realizado es significativo pues indica claramente que en la zona donde el desprendimiento no ha

ocurrido el elemento mayoritario es el Al, identificándose mediante R-X la formación de la alúmina como fase oxidada, no apareciendo en ningún caso el Si. Además en la parte interna donde se ha producido la caída de la capa, el porcentaje de Al presente es pequeño con un aumento significativo en esta zona de Cr, probablemente en forma de óxido que queda al descubierto después del desprendimiento de la parte más externa.

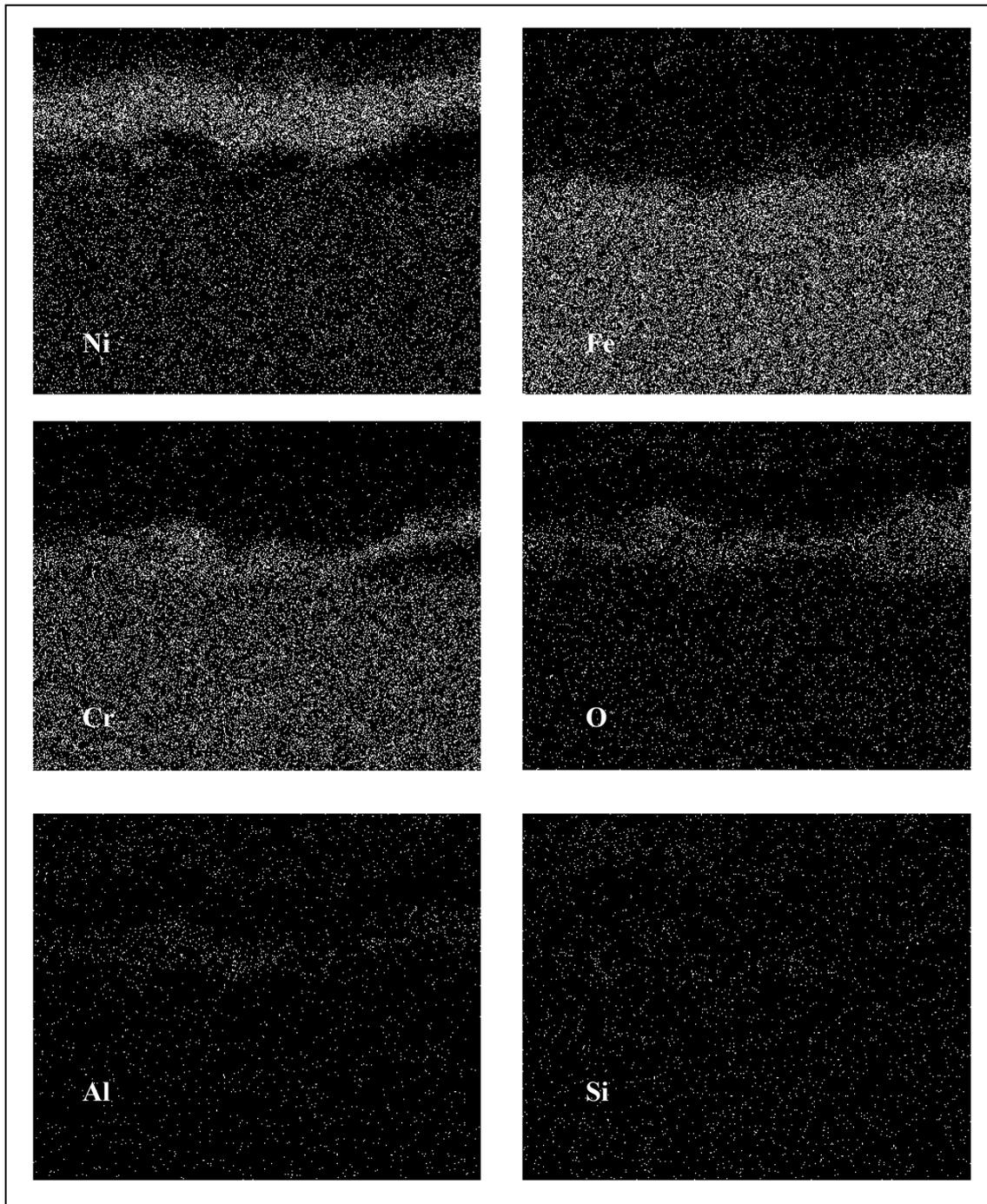


Figura 4.123.- Mapping realizado mediante análisis EDS del corte transversal de la muestra co-depositada “inversa” y oxidada a 900 °C durante 6h en atmósfera de aire.

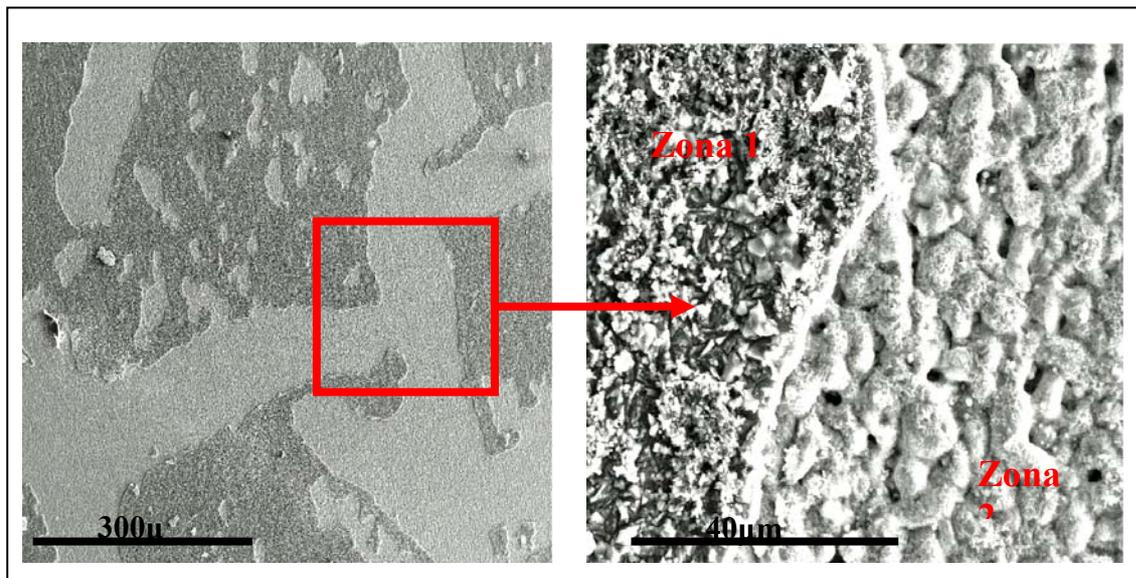


Figura 4.124. -Imagen superficial de la muestra co-depositada “directa” y oxidada a 900°C durante 6h.

La figura 4.125 muestra la imagen de SEM realizada al corte transversal del recubrimiento de co-deposición “directa” oxidado a 900°C. En la imagen se observa como se produce una oxidación importante en el sustrato.

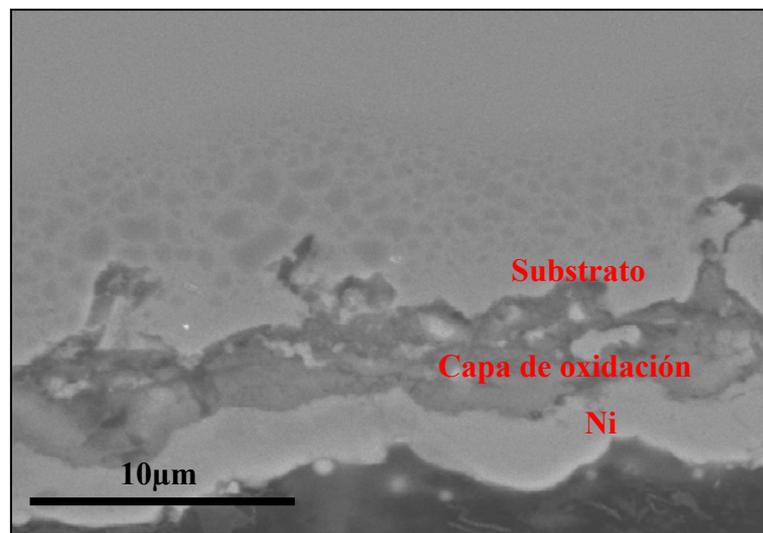


Figura 4.125 - Micrografía del corte transversal de la muestra co-depositada “directa” y oxidada a 900 °C durante 6h en atmósfera de aire.

El mapping correspondiente al la capa de oxidación del recubrimiento “directo” y oxidado en atmósfera de oxígeno a 900°C se recoge en la figura 4.126.

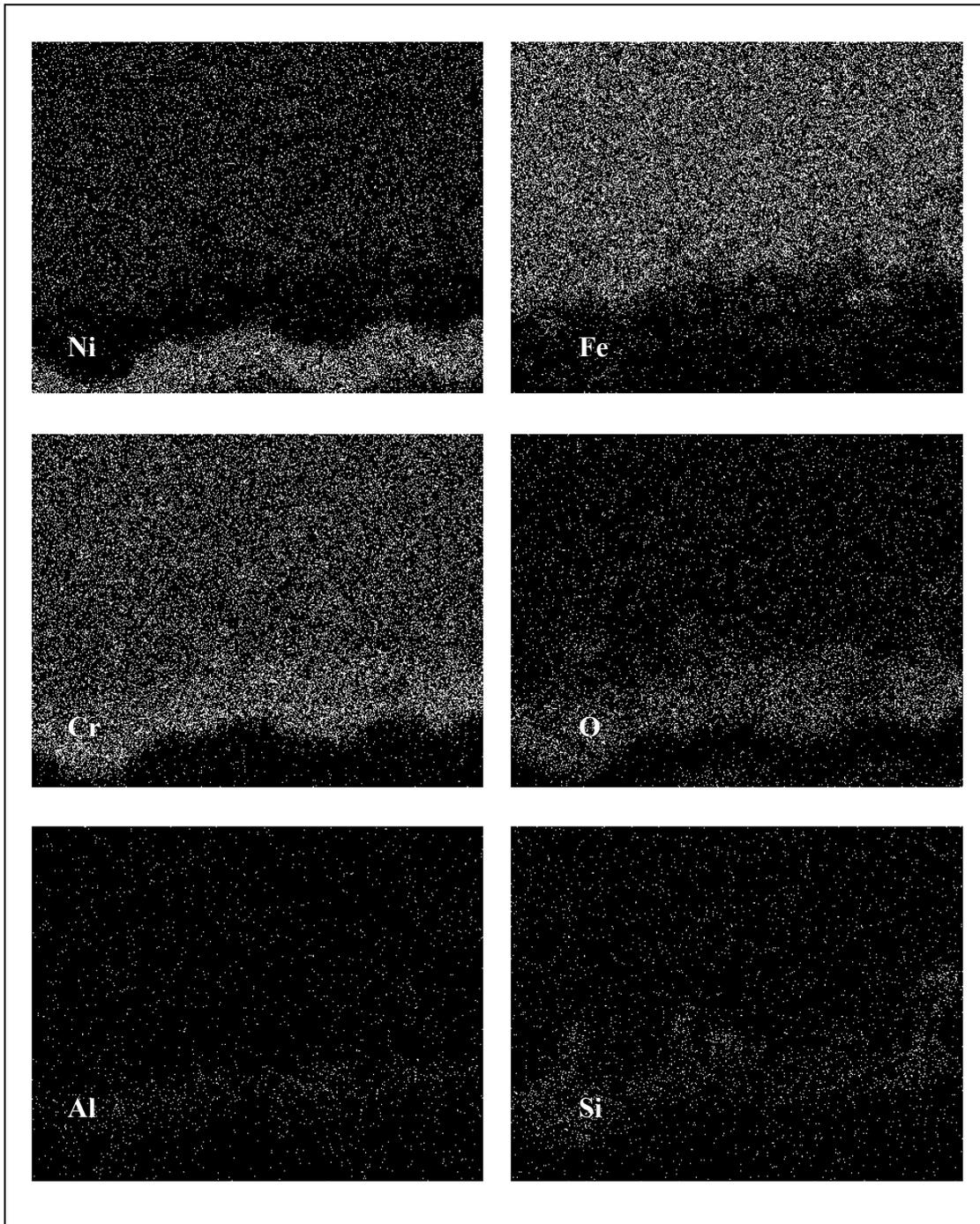


Figura 4.126.- Mapping realizado mediante análisis EDS del corte transversal de la muestra co-depositada “directa” y oxidada a 900 °C durante 6h en atmósfera de aire.

En la figura 4.127 se muestra la variación en el contenido de los diferentes elementos químicos en las capas de oxidación obtenidas para el caso de la co-deposición “directa” e “inversa”.

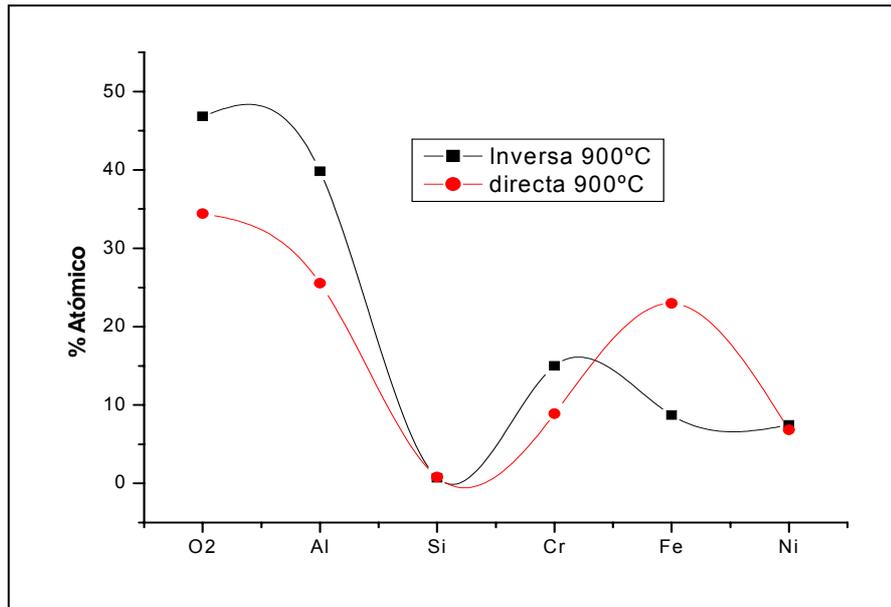


Figura 4.127.- Distribución de elementos químicos en la capa de óxidos formada en la oxidación a 900°C. Análisis realizado mediante EDS.

Se puede por lo tanto, deducir que cuando la oxidación se realiza a 700°C sólo se consigue la formación de una capa de óxidos, constituida por Cr_2O_3 , con tendencia a desprenderse. Además el comportamiento de ambos tipos de recubrimientos de co-deposición es similar en este caso. Cuando la oxidación se realiza a 900°C se observa como la cantidad de Al_2O_3 presente en la capa de óxidos es importante para los dos tipos de recubrimientos empleados en la oxidación. En este caso si aparece una diferencia de comportamiento entre ambos recubrimientos, ya que cuando el recubrimiento de co-deposición es realizado de forma “inversa” y luego oxidado se favorece el desprendimiento de la capa de alúmina formada.

Desde el punto de vista de obtención de óxidos formadores mullita se puede aceptar que en estos medios de oxidación no se alcanzan condiciones idóneas y necesarias como para generar una capa de mullita, pero si para sus óxidos formadores, o al menos uno de ellos. En realidad esto podría estar en desacuerdo con los cálculos termodinámicos previos, donde se vio que la posibilidad de formación de la mullita era posible. Realmente se puede decir que aunque termodinámicamente la formación sea favorable, cinéticamente no se han alcanzado las condiciones adecuadas para ello.

A la vista de los resultados anteriores deben modificarse las condiciones de oxidación para obtener resultados más satisfactorios. Para ello y considerando los trabajos previos de oxidación^{233, 249, 250}, se ha comprobado que en la mayoría de las investigaciones la temperatura de generación de la mullita debe exceder de los 1200°C (temperatura que no es admisible por este tipo de sustratos estudiados), para conseguir un cerámico con propiedades óptimas²⁵¹. Además las líneas de investigación se orientan más hacia la generación de la propia mullita en la misma reacción de CVD²⁵² que a la posterior oxidación de un recubrimiento de base Al/Si. Por lo tanto esta sería una de las posibles tendencias en esta línea de investigación para perfeccionar más este sistema de protección.

4.6.2 Oxidación en atmósfera de vapor

La realización de estos ensayos se hace para comprobar el efecto que tiene la presencia de vapor en la generación de las capas de óxido. Para ello se someten muestras co-depositadas tanto en una etapa como en dos etapas a ensayos de oxidación en vapor durante 550 h a 800°C.

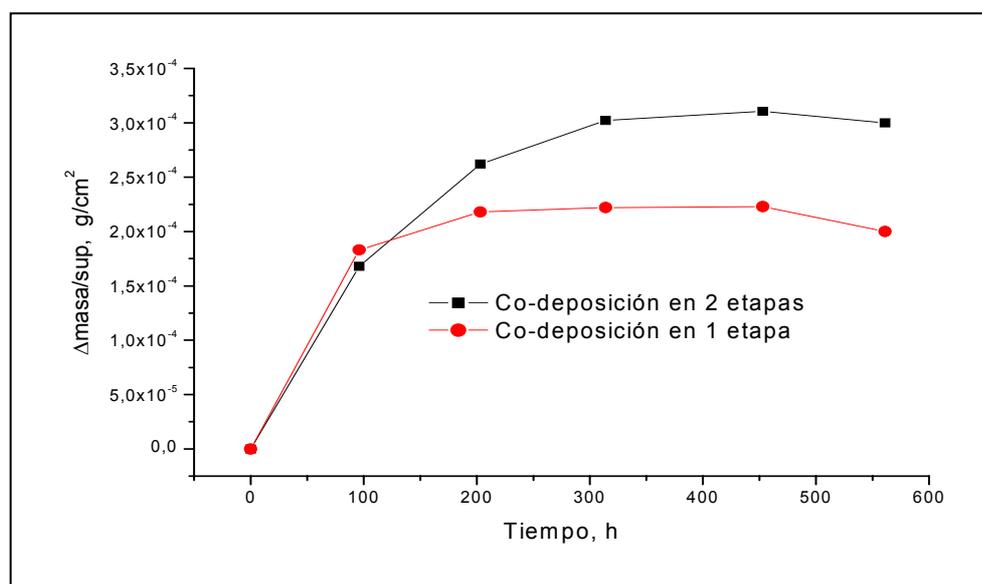


Figura 4.128- Variación de masa de las muestras oxidadas en vapor a 800°C durante 550 h.

En la figura 4.128 se recoge la variación de masa que han experimentado las muestras co-depositadas en el ensayo de oxidación en vapor. Se comprueba que en los momentos iniciales éstas experimentan un aumento importante de masa, indicativo de la oxidación

inicial. Una vez que han transcurrido las 100 primeras horas la variación de masa tiene una tendencia constante. Esta estabilización se mantiene en el tiempo. Además ambas muestras presentan un comportamiento similar a lo largo del tiempo, con lo que ambas capas de co-deposición presentan capacidad protectora similar.

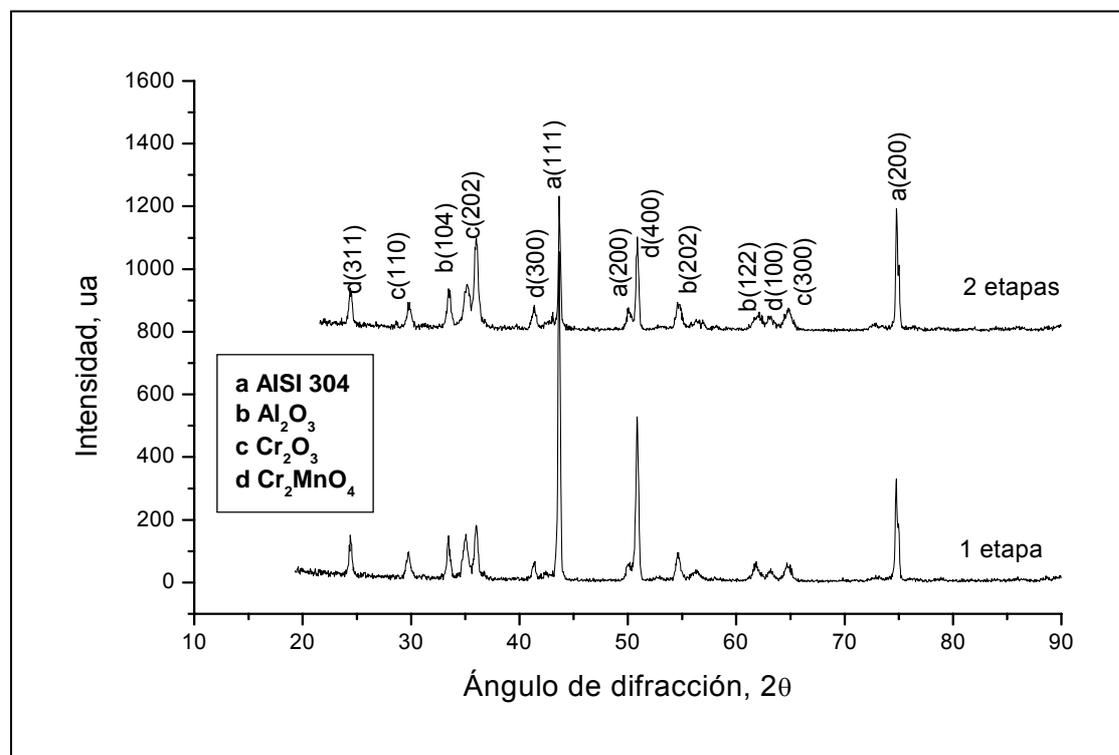


Figura 4.129.- Difractograma de difracción de R-X realizado sobre las muestras oxidadas en vapor.

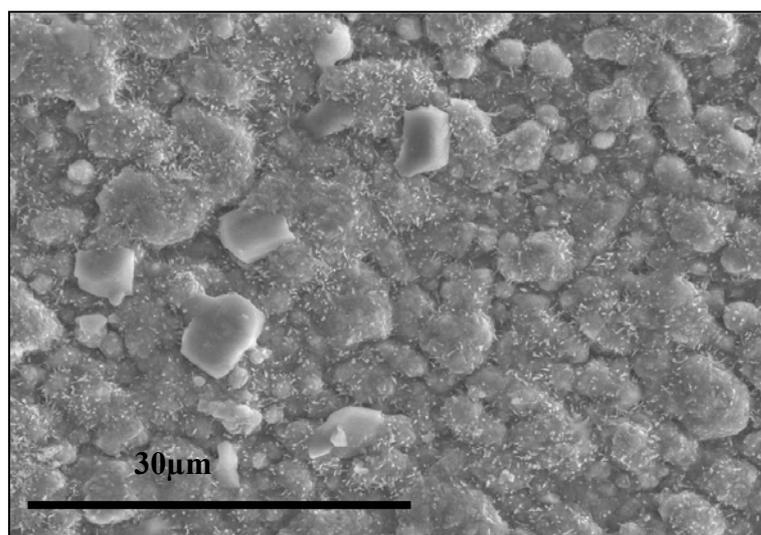


Figura 4.130.- Imagen superficial realizada mediante SEM de la muestra co-depositada en una etapa y oxidada en vapor.

En la figura 4.129 se presenta el difractograma de difracción de R-X realizado sobre las muestras oxidadas en vapor. Para los dos tipos de recubrimientos ensayados la formación de los diferentes óxidos es paralelo y coincidente. Tan sólo aparece una diferencia en la intensidad de picos, siendo mayores para la oxidación de la muestra co-depositada en dos etapas. En este caso la ganancia de masa es también superior, con lo que para este tipo de recubrimiento la formación de óxidos protectores se hace más acusada. Estos óxidos que se forman son fundamentalmente Al_2O_3 y Cr_2O_3 óxidos de elevado carácter protector. A diferencia de lo que ocurriría con la oxidación en atmósfera de oxígeno, en este caso se identifica la formación de una espinela Cr/Mn (CrMn_2O_4).

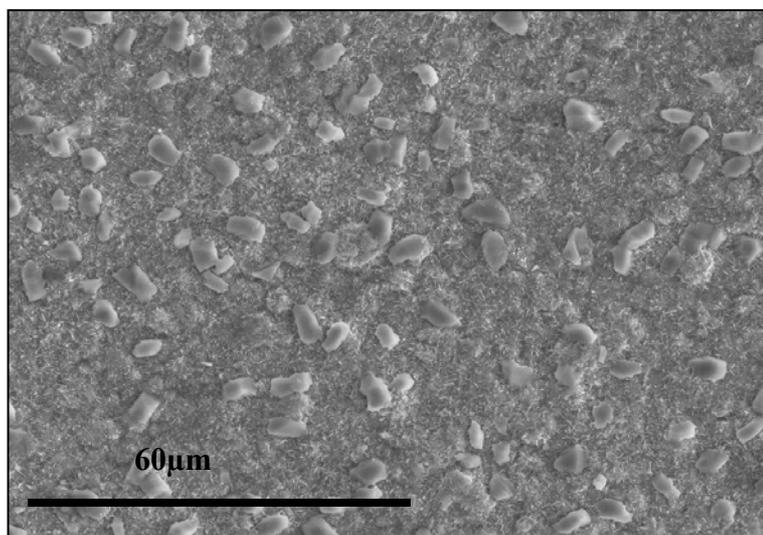


Figura 4.131.- Imagen superficial realizada mediante SEM de la muestra co-depositada en dos etapas y oxidada en vapor.

En las figuras 4.130 y 4.131 aparecen las micrografías realizadas mediante SEM superficial de los recubrimientos de co-deposición oxidados. El aspecto superficial que presentan las muestras oxidadas en vapor es similar para los dos tipos de co-depósitos empleados en los ensayos. Se observa una superficie de oxidación compacta sobre el sustrato, y la formación de partículas poligonales sobre esta superficie de oxidación. Además se puede ver que también aparecen partículas aciculares de tamaño muy pequeño sobre toda la superficie oxidada.

En la tabla 4.III se recoge el resultado de los análisis EDS realizados sobre las muestras oxidadas, detallándose el análisis realizado sobre la base de la muestra (base/1/2et) y

sobre las partículas poligonales que se observan en las micrografías (Part/1/2 et). Es importante destacar que los análisis para cada una de las zonas son similares para ambas capas de co-deposición empleadas. La capa de oxidación compacta que cubre al sustrato está formada por un óxido con elevado contenido en Cr, que podría corresponder con el Cr_2O_3 . Sin embargo las partículas que aparecen en la superficie tienen un porcentaje elevado de Mn y Al, lo que hace pensar que estarían formadas por la espinela Cr/Mn y por Al_2O_3 . Estos datos son coincidentes con los resultados obtenidos del análisis de difracción de R-X. Por otro lado se realizó un análisis puntual sobre las partículas finas y claras y se comprobó que éstas poseían un contenido en Si importante.

Tabla 4.III.- Resultado del análisis EDS realizado sobre las muestras oxidadas en vapor.

	% at. O_2	% at. Si	% at. Al	% at. Cr	% at. Fe	% at. Ni	% at. Mn
Base/1 et.	62,35	0,37	0,67	33,05	2,18	0,27	3,02
Part./1 et.	63,87	3,63	11,38	3,38	1,69	0,55	17,74
Base/2 et.	67,11	0,94	0,11	28,78	2,87	0,46	04,25
Part./2 et.	63,42	2,74	10,89	1,13	0,98	0,87	21,15

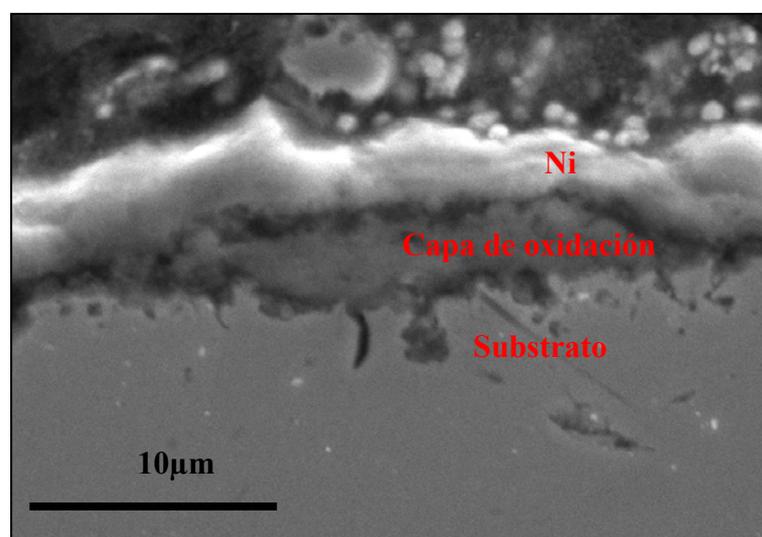


Figura 4.132.- Micrografía realizada mediante SEM del corte transversal de la muestra co-depositada en una etapa y posteriormente oxidada en vapor.

En la figura 4.132 puede verse cual es el aspecto transversal que presenta el recubrimiento de co-deposición en una etapa y oxidado en vapor, y la figura 4.132

representa el corte transversal del recubrimiento de co-deposición en dos etapas y oxidado en atmósfera de vapor. En ambos casos se observa la capa de oxidación adherida al substrato. El análisis EDS realizado en la capa de oxidación confirma los resultados anteriores, fundamentalmente la capa está constituida por óxido de Cr, y sobre esta capa aparecerían la espinela Cr/Mn, la alúmina y algo de óxido de Si, no detectado mediante las otras técnicas de análisis.

El “mapping” realizado sobre estos recubrimientos oxidados se presentan en las imágenes de las figuras 4.133 (recubrimiento de co-deposición realizado en 1 etapa y oxidado en vapor) y 4.134 (recubrimiento de co-deposición realizado en dos etapas y oxidado en vapor). En estas imágenes puede verse como se incorporan de forma desigual a la capa de oxidación los diferentes elementos de los recubrimientos de co-deposición

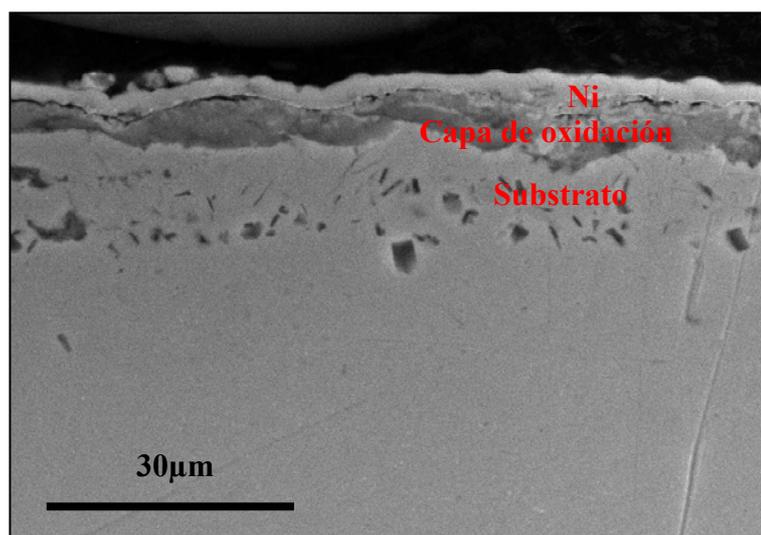


Figura 4.132.- Micrografía realizada mediante SEM del corte transversal de la muestra co-depositada en dos etapas y posteriormente oxidada en vapor.

De lo anterior se deduce que ambas muestras presentan un comportamiento similar en la oxidación en vapor, generándose una capa de oxidación que como se comprobó permanece adherida al substrato y compuesta fundamentalmente por óxidos de Al y Cr en la zona más interna y por óxido de Si y espinela Cr/Mn en forma de partículas superficiales. Podría por lo tanto afirmarse que la oxidación en vapor proporciona condiciones más favorables para la generación de los precursores de la mullita, frente a

los resultados obtenidos de la oxidación de los recubrimientos de co-deposición en atmósfera de aire.

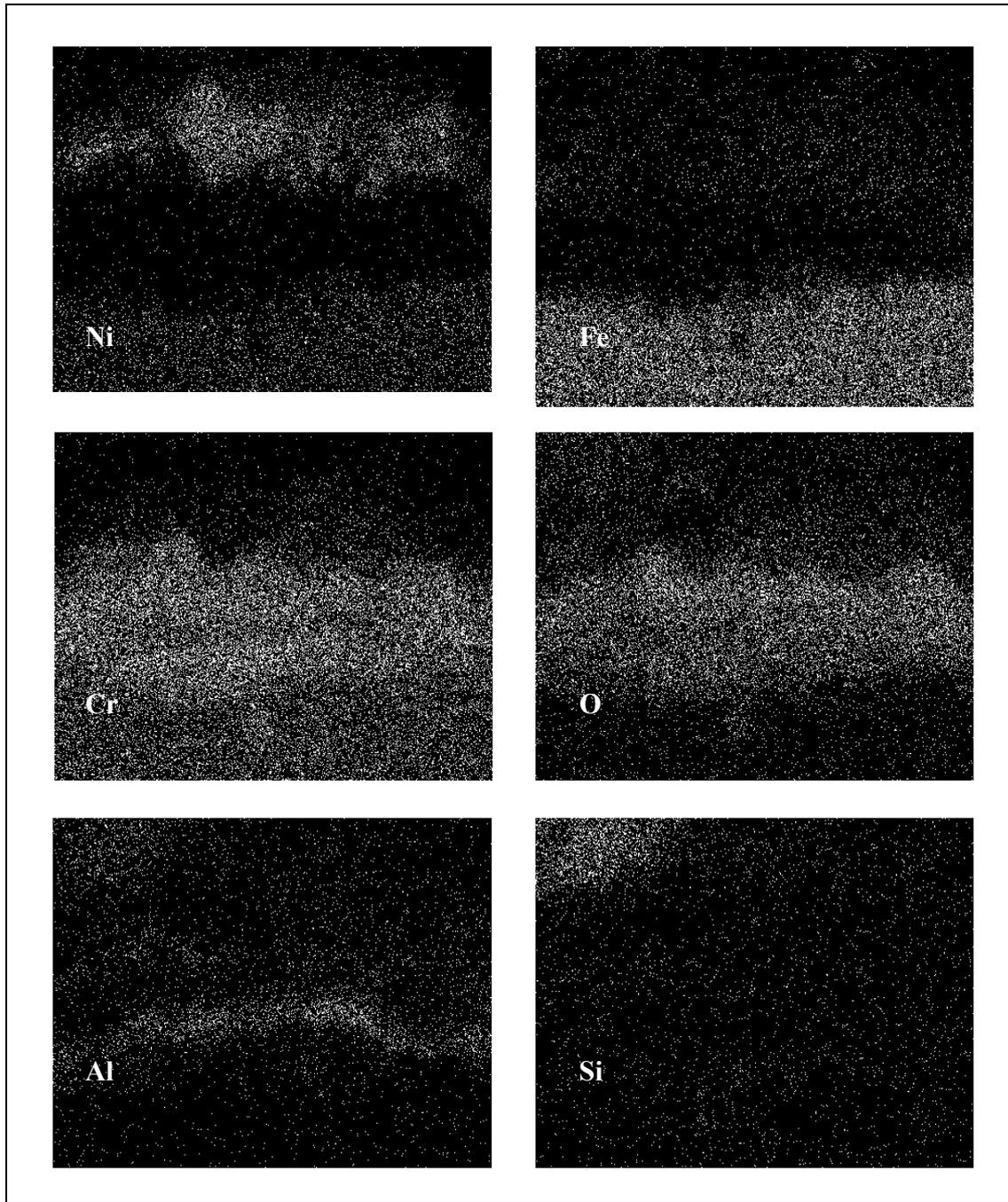


Figura 4.133.- “Mapping” del corte transversal de la muestra co-depositada en una etapa y posteriormente oxidada en vapor.

En cualquier caso y analizando estos resultados se podría decir que la temperatura de oxidación para la obtención de los óxidos precursores de la mullita (tanto en atmósfera de aire como en vapor) debe ser superior a 800°C. Y por otro lado, las capas de co-deposición que dan mejores resultados en las oxidaciones son las realizadas en dos

etapas y de forma “directa” si la oxidación se realiza en atmósfera de aire; no observándose diferencia de comportamiento de los diferentes recubrimientos oxidados (una etapa y dos etapas) cuando la oxidación se realiza en atmósfera de vapor.

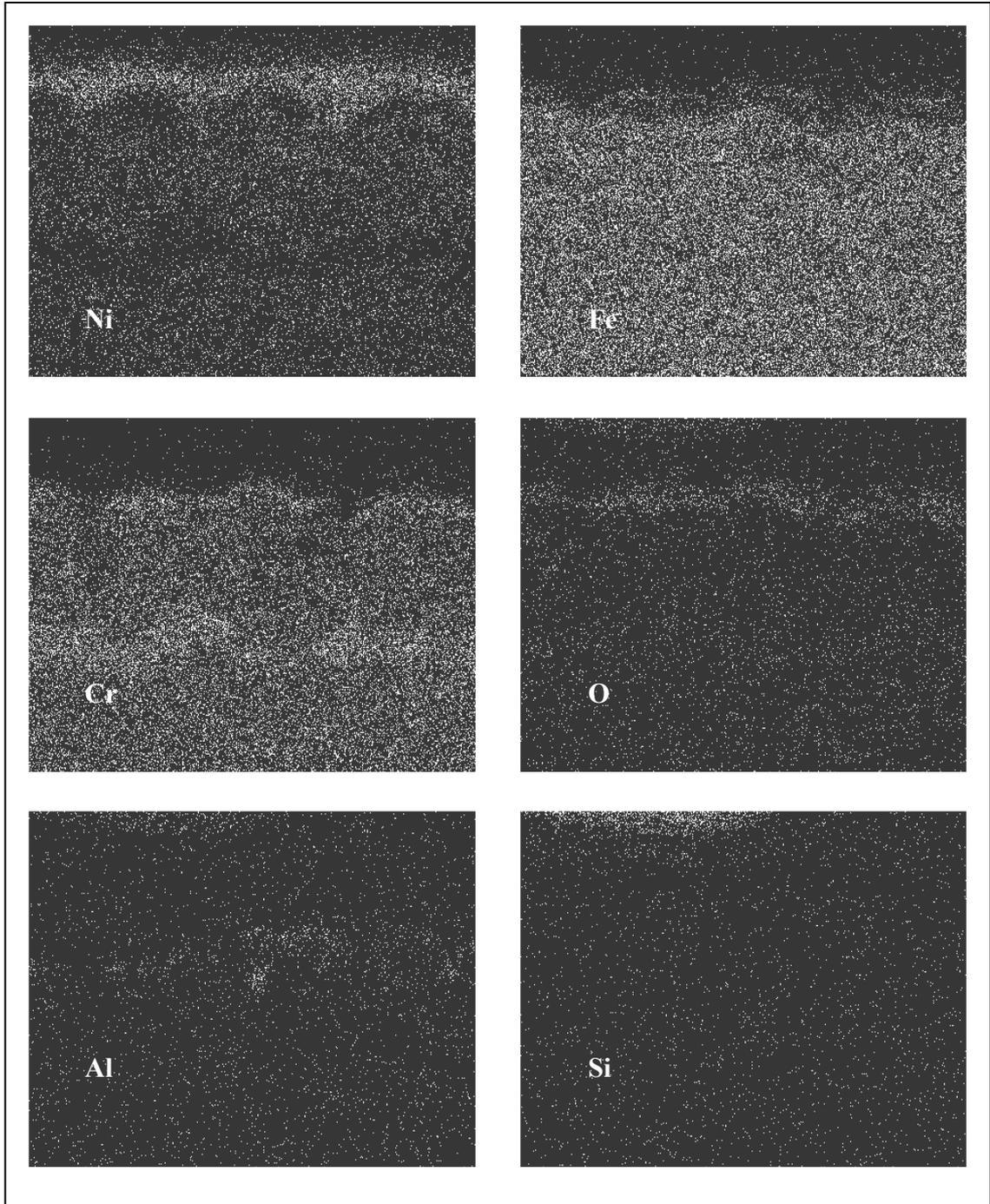


Figura 4.134.- “Mapping” del corte transversal de la muestra co-depositada en dos etapas y posteriormente oxidada en vapor.

5. CONCLUSIONES

A partir del estudio realizado sobre el desarrollo y la obtención de los recubrimientos de difusión de Si y Si/Al, empleando la técnica de deposición química en fase vapor en reactores de lecho fluidizado; y con objeto de mejorar la resistencia a la oxidación a elevada temperatura del acero inoxidable AISI 304, se pueden extraer como principales conclusiones las que se exponen a continuación.

Termodinámica del proceso CVD-FBR.

1. Los cálculos teóricos de simulación termodinámica permiten establecer cuales son las posibles reacciones precursoras en el equilibrio, y a partir de éstas, poder establecer que las posibles reacciones de generación de precursores en el proceso de depósito mediante CVD son:

Para los recubrimientos de Si:



Y para los recubrimientos de Al/Si:



2. La generación conjunta de los precursores de las diferentes especies para la obtención de recubrimientos de Al y Si es posible en un intervalo amplio de temperaturas. En los ensayos de co-deposición, fijada una temperatura, se favorecen termodinámicamente algunas reacciones que permiten la generación selectiva de los precursores, y por lo tanto influyen de forma directa en la naturaleza del recubrimiento que se forme.

Proceso CVD-FBR

3. La CVD en reactor de lecho fluidizado es un proceso mediante el cual, se favorecen los fenómenos de transferencia de calor y masa. Mediante la CVD-FBR se pueden realizar recubrimientos protectores de Si y de Al/Si sobre el acero inoxidable AISI 304 controlando las reacciones químicas, y empleando temperaturas relativamente bajas. El empleo de temperaturas bajas impide que se vean alteradas sustancialmente, entre otras, las propiedades mecánicas del propio sustrato.
4. En la reacción CVD para generar recubrimientos protectores de Si y/o Al/Si, influyen de forma importante tres variables:
 - Relación de gases activadores: Responsable de la formación de los diferentes gases precursores.
 - Temperatura: Acelera y favorece las reacciones que se producen en el proceso.
 - Tiempo: Influye en el espesor de recubrimiento.
5. Mediante el empleo de la CVD en reactor en lecho fluidizado pueden conseguirse de forma simultánea y efectiva depósitos de diferentes especies como son el aluminio y el silicio, así como de sus co-deposiciones en una o varias etapas.

Recubrimientos de Si:

6. Se han desarrollado depósitos de Si sobre el acero inoxidable AISI 304, empleando la técnica de CVD-FBR y controlando distintas variables del proceso. De todos los ensayos realizados la relación volumétrica de gases activadores $\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}$ ha sido la correspondiente a 3/15 %vol, la que ha dado resultados más óptimos; ya que por reacción directa con el polvo de Si, genera la suficiente cantidad de gases precursores ($\text{SiHCl}_3_{(g)}$ y $\text{SiCl}_4_{(g)}$), responsables de la deposición de Si sobre el sustrato.
7. De todas las temperaturas ensayadas y para la relación óptima indicada (3/15 %vol), aunque es posible realizar recubrimientos de Si mediante CVD-FBR a partir de 350 °C, se considera como óptima la temperatura de 500°C; ya que los recubrimientos de Si obtenidos en estas condiciones alcanzan un espesor de 8-10µm en un tiempo de 60 min. Estos recubrimientos están formados por Fe_3Si y FeSi.
8. De todos los tiempos ensayados y bajo las condiciones optimizadas de relación de gases activadores (3/15 %vol) y temperatura (500°C) se concluye que es necesario realizar los depósitos durante tiempos de al menos 60 minutos para conseguir espesores óptimos de recubrimiento sobre el sustrato.

Recubrimientos de co-deposición Al/Si:

9. Se han desarrollado recubrimientos de co-deposición de Al y Si sobre acero inoxidable AISI 304 empleando la técnica de CVD-FBR. De todas las posibilidades analizadas los ensayos de co-deposición “directa” en dos etapas son los que producen mejores resultados.
10. De los todos ensayos realizados de co-deposición en un una etapa, durante 60 minutos y para la relación de gases activadores ensayada ($\text{HCl}_{(g)}/\text{H}_2_{(g)}$ de 7/25 % vol) se considera como óptima la temperatura de 550°C, porque se logra el depósito conjunto de Al y Si sobre el sustrato, obteniéndose en este caso un recubrimiento constituido por Al_5Fe_2 y Fe_3Si , cuyo espesor corresponde a 3-4 μm . Cuando la temperatura es superior puede formarse el siliciuro mixto $\text{Al}_{0,7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0,3}$, junto con las fases anteriores. Además se concluye que deben realizarse co-deposiciones en una etapa durante tiempos largos, superiores a 1h, para obtener recubrimientos de espesores superiores a 4 μm .
11. De todos los ensayos de co-deposición en dos etapas de forma “directa” se consideran como óptimos aquellos que se realizan empleando las temperaturas de 550°C en la primera etapa y 450°C en la segunda etapa. Estas temperaturas permiten la formación de un recubrimiento constituido fundamentalmente por Al_5Fe_2 y Fe_3Si . En este caso se consiguen recubrimientos de espesores medios de 10 μm , superiores a los obtenidos en el caso de la co-deposición en una etapa, para ello hay que emplear al menos 60 minutos en cada parte del ensayo.
12. Los ensayos de co-deposición en dos etapas “inversa”, correspondientes a los ensayos realizados primero a 450°C y posteriormente a 550°C se consiguen recubrimientos de menor espesor que para el caso de co-deposición “directa” (3-4 μm) y en los que apenas se incorpora Si a la capa.

Oxidación de recubrimientos de co-deposición.

13. Cuando se oxidan las muestras recubiertas con Al/Si bajo las condiciones experimentales de oxidación al aire se forman el Cr_2O_3 y la espinela de Fe/Cr tanto a 700°C como a 900°C. La formación de la alúmina en la oxidación al aire sólo se forma cuando la temperatura es superior a 900°C.
14. Cuando se oxidan los recubrimientos de co-deposición Al/Si en atmósfera de vapor, se forma una capa de oxidación constituida en la zona más interna por espinelas de

Cr/Mn, y en la zona más externa por una fina capa de α - Al_2O_3 de elevado carácter protector.

15. Los recubrimientos desarrollados permiten por lo tanto, en las condiciones de oxidación ensayadas, la formación de una capa protectora de Al_2O_3 . Si bien no se ha conseguido directamente por el proceso de oxidación la mullita, la capa de Al_2O_3 puede actuar como capa previa y como base de una posible CVD de mullita.

A la vista de lo anteriormente expuesto, se puede concluir de forma general, que el presente trabajo constituye un avance significativo en la generación de recubrimientos protectores Al/Si mediante el empleo de la CVD-FBR.

Mediante la aplicación de estos recubrimientos sobre el acero inoxidable AISI 304 a temperaturas bajas, se consigue mejorar las características del material para operar a elevada temperatura.

Mediante los tratamientos de oxidación empleados sobre los recubrimientos de co-deposición, se consigue la formación de alúmina sobre la superficie. La formación de la mullita requiere otros tratamientos de oxidación a mayor temperatura; lo que se traduce en una posible modificación microestructural del sustrato, que afecta de forma importante a las propiedades del sistema sustrato/recubrimiento.

6 PROPUESTAS FUTURAS

A la vista de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación se plantean las siguientes líneas de trabajo futuras.

1.- Mejora y perfeccionamiento del sistema CVD-FBR para desarrollar un equipo que permita la formación de los gases precursores evitando el contacto directo de los gases activadores con el sustrato. Con ello se pretende evitar el efecto que producen los agentes altamente agresivos empleados.

2.- Estudio de nuevos sistemas de especies químicas que permitan la obtención de nuevos precursores para la obtención de recubrimientos de Si.

3.- Es interesante la ampliación en el conocimiento de los sistemas multicapa generado en los procesos de co-deposición Al/Si, dado que estos sistemas pueden proporcionar una protección importante a aquellas estructuras que operan a elevada temperatura. Este sistema de capa multiestratificada permitiría una protección efectiva con un importante efecto de alivio de tensiones que evite su desprendimiento.

4.- Por último deben mejorarse los estudios del comportamiento de las capas obtenidas frente a atmósferas oxidantes. Por ello resulta interesante seguir estudiando el sistema de oxidación, tanto en atmósferas libres de vapor de agua como en aquellas donde está presente.

5.- El estudio termoquímico del sistema de generación de la mullita es una de las vías más importantes de investigación que quedan abiertas, puesto que las capacidades potenciales de este cerámico son ampliamente conocidas.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Stringer J.** “*Surface and Coatings Technol.*” (1998) p. 1.
- [2] **Battelle Memorial Intitute**, “*Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States*”, Research Report (1996).
- [3] **Pryhantha N. Jayaweera P. Sanjurjo A. Lau K.** “*Surface and Coatings Technol.*” 163-164 (2003) p. 31.
- [4] **Gasparac R. Martín C.R.** “*J. Electrochem. Soc.*” 148 (2001).
- [5] **Aramaki K.** “*Corrosion Science*”. 56 (2000) p 901.
- [6] **Williams G. McMurray H.N.** “*J. Elctrochem. Soc.*” 148 (2001) B377.
- [7] **Sanjurjo A. Mackubre M.C.H. Craig D.G.** “*Surface and Coatings Technol.*” 39-40 (1989) p.691.
- [8] **Kessler O.H. Hoffmann F.T.** “*Surface and Coatings Technol.*” 86-87 (1996) p. 366.
- [9] **Cheon J. Gozum J.E. Girolami G.S.** “*Chem. Mater.*” 9 (1997) p. 1847.
- [10] **Tortorelli P.F. Natesan K.** “*Materials Science and Engineering*” 258 (1998) p. 115.
- [11] **Castle A.R. Gabe D.R.** “*International Materials Reviews*” 44. 2 (1999) p.37.
- [12] **Hirvonen J.K. Sartwell B.D.** “*ASM Handbook*” 5, ASM Intnal. Ohio (1995) p. 605.
- [13] **Goward G.W.** “*Surface and Coatings Technol.*” 108-109 (1998) p.73.
- [14] **Van aller T.** US Patent 1, 155, 974 (1915).
- [15] **Allison H.B.C. Howkins L.A.** “*General Electric Rev.*” 17 (1914) p. 947.
- [16] **Wilson E.G.** US Patent 1, 091,057 (1914).
- [17] **Ruder E** “*Trans. Am. Electrochem. Soc.*” 21 (1915) p. 253.
- [18] **Kelley F.D.** “*Trans. Am. Electrochem. Soc.*” 43 (1923) p. 351.
- [19] **Meher. Homji C.B.** “*Mechanical Eng.*” (1997) p. 88.
- [20] **Seelig R.P. Steuber R.J.** “*High Temp-High Press.*” 10 (1978) p. 207.
- [21] **Nichols E.S. Burguer J.A. Hanink D.K.** “*Mech. Eng.*” (1965) p. 52.
- [22] **Joseph A.D.** US Patent 3,102,044 (1960).
- [23] **Gibson T.** US Patent 2,809,127 (1957).
- [24] **Barners B.M. Punola D.C.** “*Surface and Coatings Technol.*” 95 (1997) p.1.

- [25] **Galmiche P.M.** US Patent 3,900,613 (1975).
- [26] **Parzuchowsky R.B. Benden R.B.** US Patent 4,148,275 (1979).
- [27] **Burgel R.** “*Material Sci. Technol.*” 2 (1986) p. 302.
- [28] **Brill-Edwards H.W.** US Patent 3,801,353 (1974).
- [29] **Bauer R. Grundling H.** “*Thin Solid Films*” 1 (1982) p. 3.
- [30] **Lehnard G. Meindhart H.** “*Electrodepos. Surf. Treat.*” 1 (1972) p.189.
- [31] **Strangman T.E.** US Patent 5,514,482 (1996).
- [32] **Goward G.W. Cannon L.** “*J. Eng. Gas Turbine Power*” 110 (1998) p. 150.
- [33] **Bianco R. Rapp R.A.** “*Metallurgical and Ceramic Coatings*” Cap.9 (1993).
- [34] **Kandeboo S.W.** “*Aviation Week*” 148 (1998) p. 34.
- [35] **Griffits W.T. Pfeil L.B.** UK Patent 459 (1937) p. 848.
- [36] **Wukusik C.S. Collins J.F.** “*Mater. Res. Standards*” 4 (1964) p. 637.
- [37] **Talboom F.P. Grafwallner J.** US Patent 3,542,5330 (1970).
- [38] **Evans D.J. Elam R.C.** US Patent 3,676,085 (1972).
- [39] **Hecht R.J. Goward G.W. Elam R.C.** US Patent 3,928,026 (1975).
- [40] **Gupta D.K. Duval D.S.** US Patent 4,585,481 (1986).
- [41] **Taylor T.A.** ASM Handbook, Vol. 5, ASM Intl., Ohio (1994) p.654.
- [42] **Sims C.T. Stoloff N.S.** “*Willey-Interscience Publication*” (1987) ISBN: 0-471-01147-9.
- [43] **Meier S.M. Gupta D.K.** “*Trans. AIME*” 116 (1994) p.250.
- [44] **Ruckle D.L.** “*Thin Solid Films*” 64 (1979) p. 327.
- [45] **Buergel R.** “*Materials Science and Technology*” 2 (1986) p. 302.
- [46] **Khor K.A. Dong Z.L. Gu Y.W.** “*Thin solid Film*”368 (2000) p. 86.
- [47] **Wortman D. Nagaraj B.A.** “*Materials Science and Engineering*” A121 (1989) p. 433-440.
- [48] **Yang C. Schumann E. Levin I.** “*Acta Materielia*” 46-6 (1998) p. 2195.
- [49] **F. Pedraza.** UCM Tesis Doctoral (2000).
- [50] **Quadackers W.J. Holzbrecher H. Breifs K.G. Beske H.** “*Oxid. Met.*” 32 (1989) p. 67.
- [51] **Hindam H. Smeltzer W.W.** “*J. Electrochem. Soc.*” 127 (1980) p. 1630.
- [52] **Wallwork G.R. Hed A.Z.** “*Oxidation of Metal*” 3-2 (1971) p. 171.
- [53] **Howes V.R.** “*Corros. Sci.*” 10 (1970) p. 99.
- [54] **Shütze M.** “*Protective Oxide Scales and Their Breakdown*” D.R. Holmes, Ed., John Wiley & Sons, Chichester (1991) p. 20.

- [55] **Evans H. E. Hilton D.A. Holm R.A. Webster S.J.** “*Oxid. Met.*” 19 (1983) p. 1.
- [56] **Sherwood W. Shatynski S. R.** “*Surface Technology*” 21 (1984) p. 39.
- [57] **Wood G.C.** “*Corrsion Science*” 6 (1966) p. 129.
- [58] **Kang S.B, Kim Y.G.** “*Mater. Sci. Eng.*” 83 (1986) p. 75.
- [59] **Goward G.W.** “*J. Met.*” (1970) p. 1.
- [60] **Czech N, Schmitz F, Stamm W.** “*Surf. and Coat. Technol.*” 76 (1995) p. 28.
- [61] **Taylor T.A, Betteridge D.F.** “*Surf. and Coat. Tecnol.*” 87-88 (1996) p. 9.
- [62] www.nemo.univalle.edu.com
- [63] **Hochking M.C. Vasantasrre V. Sidky P.S.** “*Metallic and Ceramic Coatings*” Longman Scientific and Technical. Cap.7
- [64] **Tomsia P. Loehman R.** “*Surface Modification Technologies*” VII (1994) p. 327.
- [65] **Lira J.** “*Handbook of Metallurgical Design*” (2002).
- [66] **Pearson H.O.** “*Thin Solid Film*” 72 (1980) p. 511.
- [67] **Higachi G.S. Fleming C.G.** “*App.Phys.Lett.*” 48/16 (1987) 1051.
- [68] **Hocking M.G. Vasantastree V.** “*Metallic and Ceramic Coatings*” (1989).
- [69] **Spear K.E.** Proc. 5th Eur. Conf. On CVD (1985).
- [70] **De Lodyguine J.S.** Illuminant for incandescent lamps. U.S. pastent 575002 (1893).
- [71] **Pearson H.O** “*Handbookof Chemical Vapour Deposition*” Park Ridge. (1987).
- [72] **Choy K.L. Nalwa H.S.** “*Hanbook of nanostructured materials and nanotechnology*” vol. 1: synthesis and processing. Academic Press, 2000, p. 533.
- [73] **Xie S. Li W. Pan Z. and Sun L.** “*Mater. Sci. Eng.*” (2000) A 286, 11.
- [74] **Day H. Frankiln N. Han** “*J. Apply Phys. Lett.* “ 73 8 (1998) p. 1508.
- [75] **Cotton F.A. Wilkinson G** “*Avanced Inorganic Chemistry*” Interscience Publisher. (1972).
- [76] **Cranmer D.C.** “*Ceram. Bull.*” 68 (1989) p. 415.
- [77] **Toy D.A.** “*Semiconductor Internacional*” 6 (1990) p. 64.
- [78] www.icmm.csic.es

- [79] **Kern W. Shuergraf K.K.** “*Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*” Park Ridge (NJ) Noyes (1998).
- [80] **CRC** “*Handbook of Chemical Data*” (1987).
- [81] **Spear K.E. Wang M.S.** “*Solid State Technology*” 23 (1980) p. 63.
- [82] **Bessmann T.M. Spear K.E.** “*J Electrochem. Soc.*” (1977) p. 124.
- [83] **Carlson J.O. Boman M.** “*J. Vac. Scie. Technol.*” 3 (1985) p. 2298.
- [84] **Ekvicalc E.K.V.** “*IBASE.Svensk Energy Dat*” S-74022 Balengi, Sweden.
- [85] **Rouch H, Pons M, Benezech A, Bernard C, Madar R.** “*J. Pysique*” 3 (1993) p. 17.
- [86] **Rebenn H, Pollard R.** “*J. Electrochem Soc.*” 34 (1985) p. 553.
- [87] **Jensen K.F.** “*Chem. Eng. Sci.*” 42(1987) 923.
- [88] **Gates S.M.** “*Surf. Sci.*” 37 (1988) 307.
- [89] **Larsen C.A, Buhan N.I. Li S.H.** “*Stringfellow GB. Appl. Phys. Lett.*” 52 (1988) p. 480.
- [90] **Somorjai G.A.** “*Chemistry in Two Dimensions. Cornell University Press*” Ithaka (1984).
- [91] **Buss R.F. Ho P. Breinland W.G. Coltrin M.E.** “*Mat. Res. Soc.*” 198 (1990) p. 341.
- [92] **Otero Gándara J.L.** “*Fenómenos de Transporte en Metalurgia Extractiva*” E. Alambra (1989).
- [93] **Hua B. Li. C.** “*Mater. Chem. Phys.*” 59 (1999) p. 130.
- [94] **Suvanto S. Pakkanen T.A.** “*Surface and Coatings Techonology*” 125 (1997) p. 91.
- [95] **Kamins T.I.** “*Journal Electrochemical*” 2555-9 (1986) p. 133.
- [96] **Movchan M.** “*Fisika Metall.*” 28 (1959) p. 653.
- [97] **Kessler O.H. Hoffmann F.T. Mayr P.** “*Surface and Coatings Technol.*” 120-121 (1999) p. 366.
- [98] **Dearnely P.A.** “*Heat Treat. Metals*” 14 (1987) p. 83.
- [99] **Keßler O. Mayr P. Hoffmann F.** “*Surface and Coatings Technol.*” 89 (1997) p. 299.
- [100] **Pérez F.J. Hierro P, Carpintero M.C. Pedraza F.** “*Surface and Coatings Technol.*” 140 (2001) 93.
- [101] **Meyerson B.S.** “*Apply Phys. Lett.*” 48 (1986) p. 797.
- [102] **Jasinki J.M. Gates S.M.** “*Solid State Technology*” 3 (1993) p. 49.

- [103] **Van de Brekel C.H.J. Bollen L.J.M.** “*J. Crystal Growth*” 54 (1981) p. 310.
- [104] **Venkatesan M. Beinglass I.** “*Solid State Technol.*” 3 (1993) p. 49.
- [105] **Hendriks M. Werkhoben C.J. Usen F. Granneman E.** “*Int. Conf. Electron. Mat.*” (1992).
- [106] **Liaw H.M. Rose J.W.** “*Epitaxial Silicon Deposition*” Academia Press (1996) p. 1.
- [107] **Hitchman M.L.** “*Prog. Cryst. Growth Charact.*” 4 (1981) p. 249.
- [108] **Sherman A.** “*Chemical Vapour Deposition for Microelectronics*” Noyes, Park Ridge (NJ) (1987).
- [109] **Rosi R.C.** “*Hanbook of thin films deposition processes and techniques*” Noyes. Park Ridge (1988) p. 80.
- [110] **KwaKman L.F.T and col.** “*Apply. Surf. Sci.*” 70/71 (2002) p. 629.
- [111] **Galasso F.S.** “*Chemical Vapour Deposited Materials*” CRC Boca Raton (1991).
- [112] **Schintlmeister W.** “*Metall.*” 40(1982) p. 97.
- [113] **Merrigan M. Dunwoody W. Lundberg L.** “*Heat Recovery Syst.*” 2 (1982) p. 125.
- [114] **Campbell I. Sherwood E.** “*High Temperature Materials Technology*” (1987) p. 720.
- [115] **Bennett M.J. Houlton M.R. Hawes R.W.** “*Corrosion Science*” 22 (1989) p. 111.
- [116] **Roos J.R. Celis J.P.** “*Metal.*” 11 (1982) p.557.
- [117] **Wahl G.** “*Thin Solid Film*” 63 (1983) p. 417.
- [118] **Hirai T, Goto T.** “*Materials Sience*” 107 (1986) p. 165.
- [119] **Mattox D.M.** “*Thin Solid Film*” 63 (1979) p. 213.
- [120] **Awasthi S. Wood J.** “*Ceram. Eng. Sci. Proc.*” 9 (1988) p. 553.
- [121] **Pochet L.F. Howard P. Safaie S.** “*Surface and Coating Technology*” 94-95 (1997) p. 70.
- [122] **Alperine S. Steiunmetz P. Friant-Constantini A. Josso P.** “*Surf. and Coatings Technol.*” 43/44 (1997) p. 347.
- [123] **Ketron L.A.** “*Ceram Bull.*” 87 (1987) p. 571.
- [124] **Mah T. Mendiratta M. Katz A.** “*Ceram. Bull.*” 66 (1987) p. 304.
- [125] **Das G.** “*Metallurg. Trans.*” A (1993) 21A: 1571.

- [126] **Stanieaszek N.** “*Mat World*” 1 (1993) p. 13.
- [127] **Gundel D.B. Wawner F.E.** “*Scripta Metallurg. Material*”. 25 (1991) p. 437.
- [128] **Choy K.L.** “*Scripta et Material*” 34 (1996) p. 1753.
- [129] **Johnson D.W. Curry D.M.** “*Structural Design and Materials Conference*” San Antonio (TX), May. AIAA paper N° 86-0949-CP. (1986).
- [130] **Oosterhout J.C.** “*Protective Coating of C-C Composites*” Neth, Appl. NL 8402171 3 (1986).
- [131] **Hess DW, Graves DB.** CVD Principles and Applications. San Diego. (1993) 387.
- [132] **Smith D.L. Alimonda A.S. Chen C.C. Ready S.E. Wacker B.** “*J Electrochemical Soc.*” 137 (1990) p. 614.
- [133] **Rie K.T. Gebauer A. Wohele J.** “*Surface Coatings Techno.*” 86/87 (1996) p. 498.
- [134] **Jansen F.** “*Hanbook of Thin Process Technology*” Bristol (UK) IOP 1995.
- [135] **Hopwood J.** “*Hanbook of Nano phase Materials*” Marcel Dekker. NY. 1997.
- [136] **Reif R. Kern W. Vossen J.L. Kern W.** “*Thin Film Processes*” Boston. Academic Presss. (1991) p. 525.
- [137] **Livengood E.E. Petrich M.A. Hess D.W. Reiner J.A.** “*J. Appl. Phys.*” 63 (1988) 2651.
- [138] **Wang W.L. Liao K.J. Zhang R.Q.** “*Mater. Lett.*” 44 (2000) p. 336.
- [139] **Park K.J. Chin E.I.** “*Polym. Degra. Stab.*” 68 (1) (2000) p. 93.
- [140] **Asmann M. Heberlein J. Pfender E.** “*Diamomnd Rel. Mat.*” 8 (1999) p. 1.
- [141] **Wu Y. Lee Y.M. Luckovsky G.** “*Electrón Device Lett.*” 21 (3) (2000) p. 116.
- [142] **MacCrary V.R. Donnelly V.M.** “*Chemical Vapour Deposition*” London Academic Press. (1993).
- [143] **Abraham E. Halley J.M.** “*Appl. Phys. A.*” 42 (1987) p. 279.
- [144] **Lau J.E. Barth K.W. Peterson G.G. Hendís D. Topol A. Kaloueros A.E.** “*J. Electrochem. Soc.*” 145 (1998) p. 4271.
- [145] **Parks H.S. Min J.S. Lim J.W. Kang S.W.** “*Appl. Surf. Sci.*” 158 (2000) p. 81.
- [146] **Park W. Jones T.C. Wagner B.K.** “*Appl. Phys.*” 74 (1999) p. 2860.

- [147] **Strignfellow G.B.** “*Organometalic Vapour Phase Epitaxy, Theory and Practice. Academic*”. San Diego (CA) (1989).
- [148] **Egawa T. Ishikawa H. Jimbo T.** “*Bull. Mater. Scie.*” 22 (2000) p. 363.
- [149] **Choy K.L. She H.K.** “*Mater Sci. Eng.*” 281 (2000) p. 253.
- [150] **Akhtar M.K. Pratsinis S.E.** “*J.Am. Ceram. Soc.*” 75 (1992) 3408.
- [151] **Isenber A.O.** “*Electrochem Soc.*” (1977) p. 572.
- [152] **Starr T.L.** “*Ceram. Eng. Sci. Proc.*” 9 (1988) p. 803.
- [153] **USA Patent** 3,304,249.
- [154] **Lau K. H. Sanjurjo A. Wood B. J.** “*Surface and Coating Technology*” 54-55 (1992) p. 234.
- [155] **Pérez F. J. Hierro M. P. Pedraza F. Gómez C. Carpintero M. C. Trilleros J. A.** “*Surface and Coating Technology*” 122 (1999) p. 281.
- [156] **Moropka S. Okubo T. Kusakabe K.** “*Power Technol.*” 63 (1990) p. 105.
- [157] **Mori S. Haruta T. Yamamoto A.** “*Power Technol.*” 53 (1989) p. 211.
- [158] **Kaae J.L.** “*Ceram. Sci. Eng.*” 9 (9-19) (1988) p. 1159.
- [159] **Kimura I. Hotta N. Niwano J. Tanaka M.** “*Powder Technol.*” 68 (1991) p. 153.
- [160] **Hanabusa T. Uemiya S. Kojima T.** “*Surf. Coat. Technol.*” 88 (1996) p. 226.
- [161] **Tsipas D.N. Flitris Y.** “*Surface Treatments in Fluidized Bed Reactors*” CIMTEC98, 9th Intnal. Conference on Modern Materials & Technologies, World Ceramic Congress and Forum on New Materials, SIII-1: L16, Florencia (Italia) 14-19 June (1998).
- [162] **Benaben P. Popakul J.** “*Galvano-Organo-Trait. Surf.*” 67 (686)(1998) p. 471.
- [163] **Reynoldson R.W.** “*Heat Treatment 81, Intnal. Congress on Metals Engineering*” 42-46, Birmingham 15-15 Sept 1981; K.A. Beecroft Ed., The Metals Society, Londres (1983).
- [164] **Nagatani T. Saito S. Sato M. Yamada M.** “*Scanning Microscopy*” 1 (1987) p. 901.
- [165] **Golman B. Ishino S. Shinohara K.** “*J Chem. Eng. Japan*” 30, No. 6 (1997) p. 1138.
- [166] **Shinohara K. Golman B. Watanabe K. Chiba S.** “*J. Chem Eng. Japan*” 30, No. 3 (1997) p. 514.

- [167] **Baron T. Briens C.L Galtier P. Bergougnou M.A.** “*Powder Technol.*” 63 (1990) p. 149.
- [168] **Karches M. Morstein M. Giombi J.** “*Power Technol.*” 72 (2002) p. 267.
- [169] **Karches M. Morstein M. Rudolf P.** “*Surface and Coatings Tecnology*”. 169-170 (2003) p. 544.
- [170] **Anthymidis K.G. Maragodakis N. Tsipas D.N.** “*Materials Letters*” 57 (2003) p. 2399.
- [171] **Kinkel S. Angelopoulos G.N. Dahl W** “*Surf. Coatings Technol.*” 64 (1994) p. 119.
- [172] **Universidad Aristóteles de Tesalónica** (Grecia) (Dpto. Ingeniería Mecánica), Universidad de Tesalía (Escuela de Ingeniería Industrial), Volos (Grecia) (Nov. 1993). Informe interno.
- [173] **Flinn R.A. Trojan P.K.** “*Materiales de Ingeniería y sus Aplicaciones*” McGraw Hill. (1989).
- [174] **Lessing P.A. Gordon R.S.** “*Journal American Ceramic Society*” 58 (1975) p. 149.
- [175] **Docko P.C. Pask J.A.** “*Journal American Ceramic Socceity*” 60 (1977) p. 150.
- [176] **Mullite 2000** Refereed reports. “*J. Eur. Ceram. Soc.*” 21 (2001).
- [177] **Hou P. Basu S.N. Sarin V.K.** “*Internacional Journal of Refractory Metals and Hard Materials*”. 19 (2001) p. 467.
- [178] **Yang S. Gibson R.F. Crosbie G.M.** “*J. Eng. Gas Turbine Power*” 119(1997) p. 799.
- [179] **Itatani K. Kubozono T. Howell F.S.** “*Journal Materials Science*” 30 (1995) p. 1158.
- [180] **Camerucci M.A. Urretavizcaya G. Cavalieri A.L.** “*Materials Research*” 3:4 (2000) p. 124.
- [181] **Doppalapudi D. Basu S.N.** “*Materials Science and Engineering*” A231 (1997) p. 48.
- [182] **Mulpuri R. P. Sarin V.K.** “*J. Materials Research*” 11:6 (1996) p. 1315.
- [183] **Sing Y.M** “*Acta Materia*” 148 (2000) p. 2157.
- [184] **Clegg W.J. Kelly A. Pitchford J.E.** “*Key Engineering Materials*” 161-163 (1999) p. 315.
- [185] **Scheinle J. Smyth J.** “*Final Report*” ORNL/Sub/ 84(1987).

- [186] **Auger M.L. Sarin V.K** “*Surface and Coating Technology*” 94-94 (1997) p. 46.
- [187] **Sung Y.H.** “*Acta Mater.*” 48 (2000)p. 2157.
- [188] **Torrecillas R. J.** “*European Ceramic Society*” 19 (1999) p. 2519.
- [189] **She J.H Ohji T.** “*Materials Chemistry and Physics*” 9864 (2003) p. 1.
- [190] **Davies C.K. Guiu L. Torrecillas R.** “*Journal European Ceramic Socceity*” 18 (1998) p. 221.
- [191] **Reynolds W.C.** “*Interactive Computer Programs for Chemical Equilibrium Analysis*” Dept. of Mech. Eng., Stanford University (1991).
- [192] **Roine A.** “*HSC Chemistry for Windows*” Outokompu Research Oy, Pori, Finlandia (1994).
- [193] **Pérez F.J. Ghoniem N.M.** “*Fusion Eng. Design.*” 22 (1993) p. 415.
- [194] **Thermocalc Software. AB.** “*Fundation of Computacional Thermodynamics*” (1995-2003) Stckholm. Sweden.
- [195] **Stringer J.** “*Mat. Sci. Eng.*” 87, (1987) p. 1.
- [196] Acerin del Grupo de Exportadores Tecnoled. Resistencia a la Corrosión de los Aceros Inoxidables. (**www. Inoxidable.com**).
- [197] Technical Data. Blue Sheet. Allegheny Ludium Corporation. Pittsburg, PA (**www. Alleghenyludium.com**).
- [198] **Navai F, Debbouz O.** “*Journal of Mat. Sci.*” 34 (1999) p. 1073.
- [199] **France W.D.** “*J. Corrosion*” NACE 26 (1970) p. 189.
- [200] **Grabke H.J. Reese E. Spiegel M.** “*Corrosion Science*” 37 (1995) p. 1023.
- [201] **Campillo B. González C. Hernández-Duque G.** “*Journal of Mat. Eng. Perform*” 9 (2000) p. 88.
- [202] **Stellwag B.** “*Corrosion Science*” 40 (1998) p. 337.
- [203] **Asakura Y.** “*Corrosion NACE*” 45 (1989) p. 119.
- [204] **Grabke H.J.** “*Materials and Corrosion*” 49 (1998) p. 303.
- [205] **Szkalos P, Petterson R, Hertzman S.** “*Corrosion Science*” 44 (2002) p. 2253.
- [206] “**Hanbook, Heat Resistant Materials**” (1997).
- [207] **Kunii D. Levenspiel A.** “*Fluidization Engineering*” Ed. Wiley & Sons, Nueva York (1969).
- [208] **J. Stringer,** “*Mat. Sci. Eng*”, 87, (1987), 1-10.
- [209] **Wahlberg P. Højslet Christensen L.** “*Dansk Kemi*” 80, nr. 9 (1999) p. 6.

- [210] **Yoon K. Kim G. H. Byun J.Y. Lee J.K. Kim J.S.** “*Surface and Coating Technology*” 165 (2003) p. 81.
- [211] **Nishizawa J. Saito M.** “*Journal of Crystal Growth*” 52 (1981) p. 213.
- [212] **Sanjurjo A. Lau K. Wood B.** “*Surface and Coating Technology*” 54-55 (1992) p. 219.
- [213] **Bloem J. Claassen W. A. P. Valkenburg W. G. J. N.** “*Journal of Crystal Growth*” 57 (1982) p. 177.
- [214] **Kubashevsky O.** “*M. Metallurgycal*” (1985) p. 183.
- [215] **Rebhan M. Rohwerder M. Statmann M.** “*Applied Surface Science*” 140 (1999) p. 99.
- [216] **Jyrkas J. Lajunen L.H.J.** “*J. Metall.*” 19 (1990) p. 288.
- [217] **Sanjurjo A. Word B. Lau K. Krishnan G.** “*Scripta Metalurgical et Materialia*” 31 (8) (1994) p. 1019.
- [218] **Murarka S.P.** “*Academia Press. Inc.*” N.Y. (1983).
- [219] **Klam C. Millet J.P Mazille H.** “*J. Mater. Sci.*” 26 (1991) p. 4945.
- [220] **Rugy H. Viehhaus H.** “*Surf. Sci.*” 173 (1986) p. 418.
- [221] **Michel E.G.** “*Appl. Surf. Sci.*” 117/118 (1997) p. 294.
- [222] **Goluvkova G.V. Lomovsky O.I. Vlasov A.A.** “*Journal of Alloy and Compounds*” 307 (2000) p. 131.
- [223] **Gaffet E. Malhouroux N. Abdelaoui M.** “*Journal of Alloy and Compounds*”. 194 (1993) p. 339.
- [224] **Dycke J.M. Lee E.P.F. Morrays A.** “*J. Material*” 19 (2001) p. 479
- [225] **Elsukov E.P.** “*Fiz. Metal. Metal.*” 76 (1993) p. 5.
- [226] **Pauling L. Soldate A.M.** “*Acta Crystallogr.*” 1(1948) p. 212.
- [227] **Sheneeweiss O. Pizúrová N.** “*J Magnetism and Magnetic Materials*” 215-216 (2000) p. 115.
- [228] **Million B.** “*Czech J. Phys.*” 27 (1977) p. 928.
- [229] **Sepiol B. Meyer A. Vogl G. Rüffer R.** “*Physical Review Letters*” 76-17 (1996) p. 3220.
- [230] **Salamon M. Mehrer H.** “*Philosophical Magazine*” A. 79-9 (1999) p. 2137.
- [231] **Woo S. Cheong, Duk Y. Yoon, Doh-Y Kim, Nong M. Hwang.** “*Journal of Crystal Growth*” 218 (200) p. 27.
- [232] **Hwang N.M. Cheong W.S. Yoon D.Y.** “*Journal Crystal Growth*” 206 (1999) p. 177.

- [233] **Kodas T.T. Hampden-Smith M.J.** “*Verlagsgesellschaft mbH (VCH) Weinheim*” (1994) p. 530.
- [234] **Hwang N.M.** “*Journal Crystal Growth*” 198-199 (1999) p. 945.
- [235] **Hwang N.M.** “*Journal Crystal Growth*” 205 (1999) p. 59.
- [236] **Kumomi H. Yonehara T.** “*Appl. Surface Science*” 41/42 (1991) p 83.
- [237] **Shi F.G. Seinfeld J.H.** “*J. Mater. Res.*” 7 (1992) p. 1809.
- [238] **Goulding M.R.** “*J. Phys.*” C2 (1991) p. 745.
- [239] **Carlsson J.O.** “*Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*” 16 (1990) p. 161.
- [240] **Dove D.B.** “*J. Appl. Phys.*” 35 (1964) p.2785.
- [241] **Rebhan M.** “*Applied Surface Science*” 178 (2001) p. 194.
- [242] **John J.T. Kale G.B. Bharadwaj S.R. Srinivasa R.S. De P.K.** “*Thin Solid Film*” 466 (2004) p 331.
- [243] **Perera D.Y.** “*Stress Phenomena*” Chapter 49 Ed J.V. Koleske (1995)
- [244] **Kobayashi S. Yakan T.** “*Materials Science and Engineering*” A338 (2002) p.44.
- [245] **Kim W.Y. Hanada S.** “*Alloys and Compounds*” 347 (2002) 219.
- [246] **Xiang Z.D. Datta P.K.** “*Materials Science and Engineering*” A356 (2003) p. 136.
- [247] **Swadzba L. Maciejny A. Mendala B. Moskal G. Jarczyk G.** “*Surface and Coating Technology*” 165 (2003) p. 273.
- [248] **Masón A.D. Aglietti E.F.** “*Materials Chemistry Physics*” 48 (1997) p. 41.
- [249] **Kleebe H.J. Siegeling F. Staubinger T.** “*J. European Ceramic Society*” 21 (2001) p. 2521.
- [250] **Itani K. Kubozono T.** “*J. Materials Science*” 30 (1995) p. 1158.
- [251] **Armas B. Sibieude F. Mazel A.** “*Surface and Coating Technology*” 141 (2001) p. 88.
- [252] **Sotirchos S.V. Nitodas S.F.** “*J. of Cristal Growth*” 234 (2002) p. 569.251-278