

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Departamento de Física de Materiales



**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A ELEVADAS
TEMPERATURAS DE RECUBRIMIENTOS DE AL, Si Y
DE A1 MODIFICADO CON Si Y Hf DEPOSITADOS
MEDIANTE CVD-FBR SOBRE ACEROS
FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS (9-12% Cr)**

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

Francisco Javier Bolívar Osorio

Bajo la dirección de los doctores:
Francisco Javier Pérez Trujillo, María Pilar Hierro de Bengoa, Juan
Antonio Trilleros Villaverde

Madrid, 2007

ISBN: 978-84-669-3115-1

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A ELEVADAS
TEMPERATURAS DE RECUBRIMIENTOS DE Al, Si Y DE Al
MODIFICADO CON Si Y Hf DEPOSITADOS MEDIANTE CVD-FBR
SOBRE ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS (9-12 %Cr).

TESIS DOCTORAL

FRANCISCO JAVIER BOLÍVAR OSORIO

MADRID, 2007

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales



EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO A ELEVADAS
TEMPERATURAS DE RECUBRIMIENTOS DE Al, Si Y DE Al
MODIFICADO CON Si Y Hf DEPOSITADOS MEDIANTE CVD-FBR
SOBRE ACEROS FERRÍTICO-MARTENSÍTICOS (9-12 %Cr).

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN
CIENCIAS FÍSICAS

TESIS DOCTORAL

DIRECTORES:

Dr. FRANCISCO JAVIER PÉREZ TRUJILLO
Dra. MARIA PILAR HIERRO de BENGUA
Dr. JUAN ANTONIO TRILLEROS VILLAVERDE

FRANCISCO JAVIER BOLÍVAR OSORIO

MADRID, 2007



Este trabajo ha sido realizado gracias a la beca doctoral concedida al autor por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” COLCIENCIAS.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud hacia los Doctores Francisco Javier Pérez Trujillo, María del Pilar Hierro de Bengoa y Juan Antonio Trilleros Valverde, mis directores de tesis, por todo el apoyo, enseñanzas y valiosas contribuciones aportadas para la realización de este trabajo de investigación.

A COLCIENCIAS por la beca otorgada a través de su programa de becas doctorales, así como el apoyo para la consecución de la misma por parte del Grupo de corrosión y protección de la Universidad de Antioquia y la Vicerrectoría de investigaciones de esta universidad.

A todos y cada uno de los compañeros y amigos del grupo de investigación de Ingeniería de superficies y materiales nanoestructurados, que me han acompañado y ayudado durante todos estos años a conseguir esta meta. Muchas gracias por todo el apoyo que me han dado: Carmela Carpintero, Lidia Martínez, Laura Sánchez, Juan Carlos, Juan Leal, Juan Nieto, Isabel Lasanta, Ana Milewska, Saúl Castañeda, Jean-Michel Brossard, Sophia Tsipas, Eugene N´ Dah, Sonia Mato, Germán Alcalá, Jesús Tirado, Randú Silveira, Jorge Valle.

A Consuelo Gómez y a Javier del Río por el cariño y colaboración prestada.

A mis amigos del Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica: Pedro, Segundo, Emilse, Mauricio, Elena, Miguel y Fernando.

A Belén y Miguel Ángel Guillén por toda la ayuda y la amistad que me han dado durante todos estos años.

A mis primas, Miriam, Valentina y en especial a Lina Andrea, que han sido un apoyo fundamental durante todos estos años.

A mi familia, por todo el cariño y apoyo prestado para alcanzar esta meta. En especial, a mis padres Oliva y Francisco, a mis hermanos Alonso, Alejandro, Patricia y Ángela, a mis sobrinos Johanna, Óscar, Sebastián y Camilo, y a mi amigo Álvaro.



ÍNDICE

1 INTRODUCCIÓN	1
2 FUNDAMENTO TEÓRICO	8
2.1 Recubrimientos	10
2.1.1 Recubrimientos de difusión	12
2.1.2 Recubrimientos sobre-capas (“overlay coating”)	13
2.1.3 Barreras térmicas (TBC)	14
2.1.3.1 Características de la capa metálica (“bond coat”)	16
2.1.3.2 Características de la capa cerámica (Top coat)	16
2.2 Obtención de recubrimientos protectores	17
2.2.1 Técnicas de deposición en fase vapor	18
2.2.1.1 Deposición física en fase vapor (PVD)	18
2.2.1.2 Deposición química en fase de vapor (CVD)	21
2.2.1.2.1 Ventajas y desventajas del CVD	23
2.2.1.2.2 Fundamentos del proceso de CVD	25
2.2.1.2.3 Termodinámica del proceso de CVD	26
2.2.1.2.4 Cinética del proceso de CVD	28
2.2.1.2.5 Nucleación y crecimiento de capas	31
2.2.1.2.6 Tipos de CVD	31
2.2.1.2.7 Instrumentos utilizados en un sistema de CVD	32
2.2.1.2.8 Clasificación de las técnicas de CVD de acuerdo al método empleado para su activación	34
2.3 Deposición química en fase vapor en reactores de lecho fluidizado (CVD-FBR).	39
2.3.1 Recubrimientos de Cr	44
2.3.2 Recubrimientos de Ti	46
2.3.3 Recubrimientos de B	47
2.3.4 Recubrimientos de Si	47
2.3.5 Recubrimientos de Al	49



2.4 Aceros ferríticos martensíticos con altos contenidos de Cr(9–12%)	51
2.5 Corrosión a altas temperaturas	56
2.5.1 Termodinámica de la oxidación a elevada temperatura	57
2.5.2 Cinética de la oxidación a elevada temperatura	58
2.5.2.1 Ley lineal	59
2.5.2.2 Ley parabólica	59
2.5.2.3 Ley logarítmica	60
2.6 Mecanismo del proceso de oxidación	61
2.7 Oxidación cíclica	63
2.8 Oxidación en vapor	65
2.8.1 Mecanismo de disociación	68
2.8.2 Mecanismo de penetración de gases oxidantes	70
2.8.3 Formación y volatilización de hidróxidos de hierro	71
2.8.4 Formación y volatilización de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$	72
2.9 Oxidación de las aleaciones Fe–Cr	73
2.10 Óxidos protectores	74
2.10.1 Óxido de aluminio, Al_2O_3	75
2.10.2 Óxido de cromo, Cr_2O_3	76
2.10.3 Dióxido de silicio, SiO_2	77
2.11 Intermetálicos	77
2.11.1 Aluminuros de hierro	78
2.11.2 Recubrimientos de Si	80
2.12 Efecto de los elementos reactivos	82
3 OBJETIVOS	85
4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	91
4.1 Materiales empleados	95
4.1.1 Preparación de muestras	96



4.2 Deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado	96
4.2.1 Condiciones de Fluidización	97
4.2.2 Simulación Termodinámica de los procesos de deposición de Al, Si, Al-Si y Al-Hf por CVD-FBR.	98
4.2.3 Recubrimientos	100
4.3 Tratamiento térmico de difusión efectuado sobre los recubrimientos.	101
4.4 Ensayos de oxidación	102
4.4.1 Oxidación cíclica	102
4.4.2 Oxidación en vapor	104
4.5 Técnicas de Análisis	105
4.5.1 Microscopía óptica	106
4.5.2 Microscopía electrónica con microanálisis (SEM/EDS)	106
4.5.3 Difracción de rayos X (XRD)	108
4.6 Programas de simulación	109
4.6.1 Thermocalc	109
4.6.2 COSP	111
5 RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS	112
5.1 Regímenes de fluidización	115
5.1.1 Optimización de las condiciones de fluidización	115
5.1.2 Curvas de fluidización a temperatura ambiente	115
5.2 Recubrimientos de Al	118
5.2.1 Simulación termodinámica	121
5.2.1.1 Simulación termodinámica de la formación de los precursores gaseosos, en función de la temperatura para el proceso de deposición de Al sobre en ambos aceros.	123
5.2.1.2 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura en el proceso de deposición de Al sobre los dos aceros P-91 y HCM-12A.	124



5.2.1.3 Simulación termodinámica de las fases solidas que se pueden formar en función de los moles de Al sobre los aceros P-91 y HCM-12A.	125
5.2.2 Estudio de la influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de deposición de Al	130
5.2.2.1 Efecto de la temperatura de operación	130
5.2.2.2 Efecto del tiempo de deposición	132
5.2.2.3 Estudio de la cinética de crecimiento de la capa de aluminio	135
5.2.2.4 Caracterización de los recubrimientos	141
5.2.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)	141
5.2.2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)	143
5.2.3 Obtención de los recubrimientos de Al y evaluación del efecto del tratamiento térmico	150
5.2.3.1 Recubrimientos de Al sin tratamiento térmico	150
5.2.3.1.1 Caracterización de Recubrimientos de Al sin tratamiento térmico mediante DRX.	151
5.2.3.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Al sin tratamientotérmico mediante SEM/EDS.	153
5.2.3.2 Recubrimientos de Al con tratamiento térmico	154
5.2.3.2.1 Caracterización de Recubrimientos de Al con tratamiento térmico mediante DRX.	155
5.2.3.2.2 Caracterización de Recubrimientos de Al con tratamiento térmico mediante SEM/EDS	157
5.2.4 Discusión	159
5.2.4.1 Análisis de la cinética de crecimiento de las capas de Aluminio	161
5.2.4.2 Posible mecanismo de crecimiento de la capa	162
5.2.4.3 Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras recubiertas	165
5.2.5 Conclusiones	166
5.3 Recubrimientos de Si	169
5.3.1 Simulación Termodinámica	171



5.3.1.1 Simulación termodinámica del proceso de deposición de Si sobre los dos aceros P-91 y HCM-12A.	172
5.3.1.2 Simulación termodinámica de las fases sólidas depositadas sobre los aceros P-91 y HCM-12A en función de los moles de Si	175
5.3.2 Estudio de la influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de deposición del Si.	178
5.3.2.1 Efecto de la temperatura de operación en el crecimiento de la capa de Si.	179
5.3.2.1.1 Caracterización de los recubrimientos	179
5.3.2.2 Efecto del tiempo de tratamiento en el crecimiento de la capa de Si	183
5.3.2.3 Análisis del efecto de la temperatura y el tiempo en el crecimiento de los recubrimientos de Si	187
5.3.3 Obtención del recubrimiento de Silicio	188
5.3.3.1 Recubrimientos de Silicio	188
5.3.3.1.1 Caracterización de los recubrimientos de Si mediante DRX	189
5.3.3.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Si mediante SEM/EDS	190
5.3.4 Discusión	192
5.3.5 Conclusiones	193
5.4 Recubrimientos de Al-Hf	194
5.4.1 Simulación termodinámica	197
5.4.1.1 Simulación termodinámica del sistema Al-Hf para la formación de precursores gaseosos, en función de la temperatura.	197
5.4.1.2 Simulación termodinámica del sistema Al-Hf para la formación de las fases sólidas en función de la temperatura en los dos aceros P-91 y HCM-12A.	198
5.4.1.3 Simulación termodinámica del efecto del Hf en la formación de las fases sólidas en función de los moles de Al para los dos aceros P-91 y HCM-12A.	199



5.4.2 Influencia del contenido de Hf en el crecimiento de la capa de Al	203
5.4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)	203
5.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)	204
5.4.3 Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de deposición de Al-Hf.	208
5.4.3.1 Caracterización de los recubrimientos	208
5.4.3.1.1 Difracción de rayos X	208
5.4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido	210
5.4.3.2 Efecto de la temperatura de operación en el crecimiento de las capas de Al-Hf.	216
5.4.4 Estudio de la cinética de crecimiento de la capa de Al-Hf	217
5.4.5 Obtención de los recubrimientos de Al-Hf y evaluación del efecto del tratamiento térmico	220
5.4.5.1 Recubrimientos de Al-Hf sin tratamiento térmico	221
5.4.5.1.1 Caracterización de los recubrimientos de Al-Hf sin tratamiento térmico mediante DRX.	222
5.4.5.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Hf sin tratamiento térmico mediante SEM/EDS	224
5.4.5.2 Recubrimientos de Al-Hf con tratamiento térmico	226
5.4.5.2.1 Caracterización de Recubrimientos de Al-Hf con tratamiento térmico mediante DRX.	226
5.4.5.2.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Hf con tratamientotérmico mediante SEM/EDS.	229
5.4.6 Discusión	231
5.4.6.1 Análisis de la cinética de crecimiento de las capas de Al-Hf	232
5.4.6.2 Posible mecanismo de crecimiento de la capa de Al-Hf	233
5.4.6.3 Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras recubiertas con Al-Hf.	234
5.4.7 Conclusiones	235



5.5 Recubrimientos de Al-Si	236
5.5.1 Simulación termodinámica	239
5.5.1.1 Simulación termodinámica de la formación de precursores gaseosos en función de la temperatura para la co-deposición de Al-Si.	240
5.5.1.2 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura en el proceso de co-deposición de Al-Si sobre los aceros P91 y HCM-12A.	241
5.5.1.3 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en función de los moles de aluminio sobre los aceros P-91 y HCM-12A.	242
5.5.2 Caracterización de los recubrimientos	247
5.5.2.1 Difracción de rayos X	247
5.5.2.2 Microscopía electrónica de barrido	249
5.5.3 Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de deposición de Al-Si	254
5.5.4 Estudio de la cinética de crecimiento de la capa de Al-Si.	255
5.5.5 Obtención de los recubrimientos de Al-Si y evaluación del efecto del tratamiento térmico	259
5.5.5.1 Recubrimientos de Al-Si sin tratamiento térmico	260
5.5.5.1.1 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si sin tratamiento térmico mediante DRX.	261
5.5.5.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si sin tratamiento térmico mediante SEM/EDS.	263
5.5.5.2 Recubrimientos con tratamiento térmico	264
5.5.5.2.1 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si con tratamiento térmico mediante DRX	265
5.5.5.2.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si con tratamiento térmico mediante SEM/EDS.	266



5.5.6	Discusión	268
5.5.6.1	Posible mecanismo de crecimiento de la capa Al-Si	270
5.5.6.2	Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras recubiertas con Al-Si	270
5.5.7	Conclusiones	272

6 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Al, Si, Al-Hf Y Al-Si EN OXIDACIÓN 274

6.1	Oxidación en vapor	276
6.1.1	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con Al, Si, Al-Hf y Al-Si.	276
6.1.1.1	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento.	277
6.1.1.2	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Al, Al-Hf, Al-Si.	280
6.1.1.3	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Si.	283
6.1.2	Ensayos de oxidación en vapor de los sustratos sin recubrimiento	284
6.1.2.1	Caracterización de los productos de la oxidación	286
6.1.2.1.1	Difracción de rayos X	287
6.1.2.1.2	Estudio metalográfico de la morfología de los óxidos	288
6.1.3	Ensayos de oxidación en vapor de los sustratos con recubrimiento	295
6.1.3.1	Caracterización de los productos de la oxidación formados sobre los sustratos recubiertos.	297
6.1.3.1.1	Difracción de rayos X	297
6.1.3.2.2	Estudio metalográfico de la morfología de los óxidos	300



6.1.4	Discusión	310
6.1.5	Conclusiones	315
6.2	Oxidación Cíclica	316
6.2.1	Simulación termodinámica del proceso de oxidación en aire de los aceros sin recubrimiento y recubrimientos con Al, Si, Al-Hf y Al-Si.	319
6.2.1.1	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento.	319
6.2.1.2	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Al, Al-Hf y Al-Si.	322
6.2.1.3	Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Si.	324
6.2.2	Oxidación Cíclica	325
6.2.2.1	Estudio de la variación de masa por unidad de superficie en una atmósfera de aire de los sustratos con recubrimientos	326
6.2.2.2	Caracterización de los productos de la oxidación formados sobre los sustratos recubiertos.	329
6.2.2.2.1	Difracción de rayos X	329
6.2.2.2.2	Estudio metalográfico de la morfología de los óxidos	332
6.2.3	Discusión	339
6.2.4	Conclusiones	344
7	CONCLUSIONES	345
8	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	351



1 INTRODUCCIÓN



La corrosión puede ser considerada como uno de los factores más importantes que produce un detrimento de las propiedades de los materiales metálicos y ocasiona cuantiosas pérdidas tanto materiales como económicas. Los daños económicos generados por la corrosión en un país como Estados Unidos han sido estimados en 300\$ mil millones de dólares al año (4,2 % PIB). Además, se estima que aproximadamente el 40% del total de la producción de acero en los Estados Unidos es reemplazada por el deterioro sufrido a causa de la corrosión (por piezas y productos). Aunque el problema de la corrosión no puede ser completamente evitado, los costos generados por la corrosión pueden ser reducidos en más de un 30% mediante el desarrollo y uso de tecnologías que permitan un mejor control de los fenómenos de corrosión. El mayor control consiste en aumentar la resistencia de los materiales a los medios agresivos por medio del uso de recubrimientos, mediante el desarrollo de aleaciones más resistentes por la incorporación de elementos de aleación o mediante la incorporación de inhibidores de corrosión, etc (1).

En el caso particular de la corrosión a elevadas temperaturas es importante hacer una selección correcta del material según la aplicación industrial que se le haya de dar. Cuando este material aun presentando una resistencia mecánica adecuada no resista la acción del medio agresivo en el que trabaje, tendría que modificarse superficialmente para ello. Los principales procesos de corrosión a altas temperaturas se han representado en la figura 1.1.

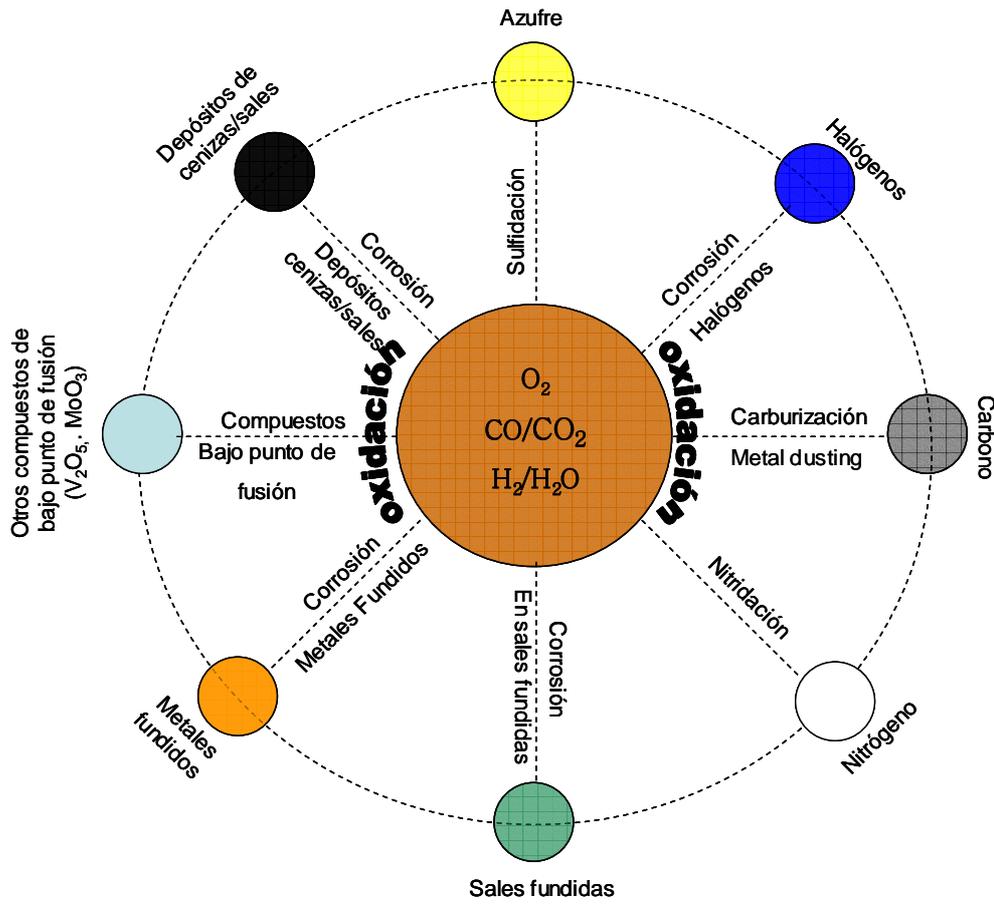


Figura 1.1. Diagrama esquemático de los principales procesos de corrosión a elevada temperatura en ambientes industriales (2).

La oxidación a elevada temperatura es uno de los tipos de corrosión más importantes e implica la reacción directa del metal o aleación con el oxígeno o con otros medios agresivos, como por ejemplo, el vapor de agua (2). Puede localizarse en industrias tan importantes como:

- La aeroespacial.
- Refinerías y petroquímica.
- La industria del papel.
- Incineradoras de residuos.
- Plantas de generación de energía.
- Nuclear.



Donde se requiere la utilización de materiales con una alta resistencia a la fluencia en caliente a elevadas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación. Estas características son muy difíciles de conseguir en un metal o aleación. Por estas razones, se hace necesario buscar alternativas que permitan mejorar la resistencia a la oxidación de los materiales metálicos estructurales que se encuentran expuestos a elevadas temperaturas.

Un importante número de estas industrias presentan una gran cantidad de procesos a elevadas temperaturas (usualmente a temperaturas superiores a los 550 °C) y en especial en las plantas de generación de energía, las cuales son consideradas como una de las industrias que presentan mayores problemas generados por la oxidación a altas temperaturas.

Durante los últimos 50 años se está tratando de incrementar continuamente la eficiencia térmica de las plantas de generación de energía. Por lo que, para mejorar la eficiencia térmica, se requiere aumentar la temperatura y la presión del vapor en estas plantas. Estas mejoras en las condiciones de operación han sido la respuesta a las demandas sociales para proteger el medio ambiente, y las fuentes de energía (3).

Con el diseño de las nuevas plantas de generación de energía se quiere reducir el consumo de combustibles con lo que se estaría logrando disminuir así, las emisiones de CO_2 , SO_2 y NO_x . Para lograr estas mejoras en la eficiencia, se requiere incrementar las temperaturas máximas de operación, particularmente de los intercambiadores de calor, los cuales trabajan en el rango de temperaturas de 600–630°C, en las modernas plantas de generación de energía a base de carbón. Este incremento en la temperatura de operación implica que se necesitan mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales estructurales (4).

El desarrollo de las nuevas plantas de generación de energía con alta eficiencia térmica y que operan a altas temperaturas en atmósferas de vapor, requiere que los materiales usados para su construcción, sean mucho más resistentes y tengan un buen comportamiento frente a la fluencia en caliente, a la erosión y a la corrosión a altas temperaturas. El incremento en la eficiencia térmica de éstas, como



se mencionaba anteriormente, se ha logrado con el aumento de la temperatura y presión de vapor. Esto ha servido como incentivo para el desarrollo de los aceros con contenidos de 9% en *Cr*, con el propósito de mejorar la resistencia a la fluencia en caliente y la resistencia a la oxidación de estos aceros en dichos sistemas. En los últimos años, se ha logrado el desarrollo de aceros con contenidos de 9% en *Cr* y una gran resistencia a la fluencia en caliente, que son capaces de operar hasta los 600⁰C como es el caso de los aceros P-91, P-92 entre otros. Los aceros con contenidos de 12% en *Cr* como el HCM y el HCM-12A, pueden operar a temperaturas superiores a 600⁰C (5). Además, poseen una mayor resistencia a la oxidación, debido a su mayor contenido en cromo. Sin embargo, en atmósferas con altos contenidos de vapor de agua y a temperaturas superiores a 600⁰C y para contenidos de *Cr* menores del 10 % en peso como es el caso del P-91 y el P-92, se ha encontrado que estos aceros se ven fuertemente afectados por el vapor de agua y bajo estas condiciones, se forman unas capas de óxidos, las cuales se encuentran constituidas, generalmente, por dos capas. La capa exterior está compuesta por magnetita y la capa interior por una espinela de $(Fe,Cr)_3O_4$ (6, 7). Estas capas de óxidos, pueden ocasionar grandes problemas en la planta, ya que, debido al desprendimiento de las mismas se pueden generar problemas serios tales como: reducción del diámetro de las tuberías, taponamientos y erosión de componentes. Además, actúan como aislante térmico, provocando así un sobrecalentamiento en los componentes de la planta.

Estos problemas pueden ser solucionados con la ayuda de la ingeniería de superficies, la cual se ha convertido en una importante herramienta para el desarrollo de materiales recubiertos que cumplan con ambos requisitos: una alta resistencia mecánica y un buen comportamiento frente a la corrosión. Se han desarrollado un gran número de técnicas con el propósito de obtener recubrimientos que permitan la formación de capas de óxidos protectores principalmente de Al_2O_3 , Cr_2O_3 y SiO_2 . Algunas de estas técnicas son: “Pack cementation”, “plasma spray”, “slurry coatings” “thermal spray coatings” y tratamientos superficiales con láser entre otros (8).

Con la intención de mejorar el comportamiento en condiciones de oxidación en vapor de los aceros P-91 y HCM-12A se ha planteado el trabajo de investigación



que aquí se presenta, el cual ha estado orientado en primer lugar, al desarrollo de recubrimientos protectores a base de *Al*, *Al-Si*, *Al-Hf* y *Si* por Deposición Química en Fase Vapor en Lecho Fluidizado (CVD-FBR). El CVD-FBR tiene como ventaja fundamental que permite recubrir aceros ferríticos con *Al* a temperaturas inferiores a los 600⁰C y a presión atmosférica. Esto garantiza que las propiedades microestructurales de los aceros no se vean afectadas, lo que ocurriría en este caso para temperaturas de recubrimiento superiores a los 714⁰C. La segunda parte del estudio pretende evaluar el comportamiento de los recubrimientos obtenidos en condiciones de oxidación en vapor a una temperatura de 650⁰C. Adicionalmente mediante los ensayos de oxidación cíclica se ha intentado evaluar el deterioro mecánico y químico que sufren los recubrimientos cuando son sometidos a ciclos térmicos a una temperatura de 650⁰C.



2 FUNDAMENTO TEÓRICO



2 FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Recubrimientos

En las turbinas de gas y otras aplicaciones similares, las temperaturas de operación son elevadas, y esto puede provocar su deterioro por fenómenos de oxidación y “hot corrosion” (9). El daño ocasionado por estos fenómenos de corrosión hace imprescindible la búsqueda de mecanismos que permitan aumentar la vida en servicio de estos materiales. Aunque los problemas producidos por la corrosión no pueden ser evitados, si se ha logrado controlarlos por ejemplo, con el desarrollo de nuevas aleaciones con una mayor resistencia a la corrosión y con mejores propiedades (10) o mediante la modificación de las superficies por medio de recubrimientos protectores (11). Estos nuevos desarrollos permitirían disminuir la degradación de los sustratos y aumentar así la vida útil de los componentes, ya que se estaría retardando el proceso de oxidación mediante el control de la cinética de las reacciones producidas por la interacción entre el medio agresivo y la superficie del material.

El objetivo fundamental de los recubrimientos es la modificación de las superficies de los sustratos, ya que como es sabido, muchas de las utilidades de los materiales dependen de las características y propiedades de su superficie, tales como: el desgaste, la fricción y su resistencia a la oxidación/corrosión. Por ejemplo en el caso de los aceros inoxidable, la formación de una pequeña monocapa de óxido es capaz de proteger el material frente a la corrosión en ciertos ambientes agresivos (12).

El uso de recubrimientos permite mejorar las propiedades del material al darle propiedades adicionales al sistema formado por la capa-sustrato. Cada uno de los componentes de este nuevo sistema aporta unas propiedades al conjunto. Es decir, el material base o sustrato, puede actuar como un simple soporte mecánico o aportar unas características específicas (resistencia mecánica, propiedades térmicas, polarización magnética); mientras que el recubrimiento ofrece propiedades



diferentes y por lo general superiores al sustrato sobre el cual se encuentra depositado (13).

El auge de los recubrimientos para altas temperaturas comenzó en la década de los 50, debido al incremento de las temperaturas de operación en algunos sistemas. Esto ocasionó que se produjera también un aumento de la oxidación/corrosión de componentes tales como los álabes de turbinas, los cuales son fabricados principalmente de superaleaciones base níquel y cobalto. Debido al deterioro producido por los procesos de corrosión, se propició el desarrollo de los recubrimientos por difusión de *Al* y posteriormente, se desarrollaron los recubrimientos superpuestos o más conocidos como “overlay coating” (13).

A partir de aquí, se ha continuado desarrollando nuevos recubrimientos para materiales que se encuentran expuestos a altas temperaturas, en función de los diferentes tipos de ataque que han de resistir. Estos tipos de ataque han sido clasificados de acuerdo a las condiciones del medio agresivo al cual se encuentra expuesto el material y a la temperatura de trabajo del mismo. Estos son: oxidación a altas temperaturas, corrosión catastrófica tipo I y corrosión catastrófica tipo II (13). El ataque producido por estos tipos de oxidación ocasiona la pérdida de algunas propiedades en el material que van desde el desprendimiento de material y rotura de las capas de óxido hasta la pérdida de algunas propiedades mecánicas ocasionadas por los fenómenos de interdifusión. Mediante la utilización de los recubrimientos se ha logrado proteger los materiales y de esta forma prolongar la vida en servicio de las piezas metálicas.

El desarrollo de estos recubrimientos se ha fundamentado en la formación de capas de óxidos sobre las superficies metálicas con características protectoras (densas, finas y adherentes) que se encargan de evitar la interacción entre el medio agresivo y el sustrato metálico y al mismo tiempo evitar la difusión de especies agresivas como el oxígeno, nitrógeno, azufre hacia el sustrato y desde el sustrato hacia el exterior. Los recubrimientos se han diseñado principalmente a base de *Al*, *Cr*, y *Si*, que son elementos que permiten la formación de capas de óxidos protectores (9, 10, 14).



Los tipos de recubrimientos usados para la protección a altas temperaturas se pueden clasificar en tres categorías principales que son:

- Difusión.
- “Overlay” o sobrecapa.
- Barreras Térmicas (TBC).

2.1.1 Recubrimientos de difusión

Los recubrimientos por difusión se pueden formar cuando se produce la interdifusión entre el material del recubrimiento y el sustrato. Dichas capas se forman, debido a que se producen fenómenos de difusión, ya sea del material del recubrimiento hacia el interior del sustrato o por la difusión desde el material base hacia el recubrimiento. Por lo tanto, la difusión hacia el interior se presenta cuando las actividades del material del recubrimiento son relativamente más altas con respecto a la actividad del sustrato. Por ejemplo, en el caso de la deposición de *Al* sobre níquel, el aluminio difunde más rápidamente hacia el metal base que el níquel hacia el recubrimiento, siempre que haya una alta actividad de aluminio. En este caso, la formación de la capa de aluminio es atribuida a la difusión de *Al* hacia el interior del sustrato de *Ni*. Sin embargo, el proceso de difusión desde el sustrato hacia la superficie se produce cuando la actividad del material del recubrimiento es menor con respecto a la del sustrato. En el mismo ejemplo anterior, este fenómeno se produce cuando la actividad del *Al* sea menor con respecto a la del *Ni*. En esta situación el *Ni* difunde hacia el recubrimiento más rápidamente que el *Al* hacia el sustrato (4, 13).

Estos recubrimientos son depositados, mediante el calentamiento de las piezas a tratar, las cuales se encuentran en contacto con el material del recubrimiento que puede estar en forma pulverulenta, o bien en una atmósfera constituida por un compuesto del material del recubrimiento. En la actualidad existen varios métodos que permiten la obtención de recubrimientos por difusión. La cementación en caja (“pack cementation”) es un método de difusión en estado sólido y una de las técnicas más utilizadas para obtención de recubrimientos de *Al*. El “*Slurry*”, consiste en



preparar una suspensión de partículas en un medio líquido, por lo general agua, y un aglutinante inorgánico. Los más utilizados son los de aluminio (15-17). La aluminización mediante baños de Al fundido (“*hot dip aluminization process*”) consiste en sumergir el objeto que va ser recubierto dentro de un baño de aluminio fundido a una temperatura aproximada de 700 °C (18-20). La nitruración permite endurecer la superficie, por la incorporación de nitrógeno sobre la superficie del acero, en una atmósfera nitrurante y a temperaturas entre 500 y 550 °C. La carbonitruración es un proceso que involucra la difusión tanto del carbono como del nitrógeno en la fase ferrítica con la formación de una pequeña capa de carbonitruros (21). La incorporación de nitrógeno en solución sólida en los aceros mejora la resistencia a la fatiga del acero. Estos son sólo algunos de los procesos en los cuales se usan los tratamientos de difusión para aumentar las propiedades superficiales de los aceros. Los recubrimientos más importantes para aplicaciones a altas temperaturas son: el aluminio, el cromo y el silicio que son depositados sobre diferentes sustratos tales como las superaleaciones de base níquel y de cobalto, los aceros al carbono, aceros aleados y aceros inoxidable.

Aunque el aluminizado ha encontrado una extensa aplicación en aceros y superaleaciones para mejorar su resistencia a la oxidación a elevada temperatura, así como también a la sulfidización, los aluminizados simples presentan una resistencia muy baja frente a la corrosión catastrófica. Para mejorar este tipo de carencia, se ha tratado de mejorar la adherencia y otras propiedades de las capas de aluminio mediante la modificación de los recubrimientos por la incorporación de otros elementos tales como *Cr*, *Si*, *Pt* y algunos elementos reactivos como *Y* y *Hf*. La co-deposición de *Al-Cr* es una técnica que ha sido muy utilizada en la protección de aceros y aleaciones base níquel contra la oxidación y la corrosión a elevadas temperaturas (9).

2.1.2 Recubrimientos sobre-capas (“*overlay coating*”)

Estas capas, generalmente, se les conoce como recubrimientos *MCrAl* o *MCrAlY*, en donde “*M*” puede corresponder a hierro, níquel, cobalto o una combinación de níquel y cobalto. Estos tipos de recubrimientos tuvieron su origen



directamente de los procesos de deposición con vapor y se diferencian de los recubrimientos por difusión en que no es necesaria una interdifusión entre el material del recubrimiento y el sustrato. Con una pre-aleación del material aplicado sobre el sustrato se pueden lograr diferentes composiciones de recubrimientos y también de microestructuras. La adhesión del recubrimiento al sustrato se realiza por una interdifusión elemental (9, 13).

El desarrollo de nuevas técnicas de deposición ha permitido la obtención de capas con composiciones totalmente independientes del sustrato. Estos recubrimientos poseen una buena adherencia al material y su principal ventaja radica en el hecho de que es posible depositar capas con gran variedad de composiciones. De hecho los recubrimientos *MCrAlY* han surgido gracias a las nuevas técnicas de aplicación de recubrimientos así como a la gran cantidad de composiciones existentes en el mercado (13).

Los equipos requeridos para depositar recubrimientos tipo “overlay” son aplicados, principalmente, por dos métodos: *spray* Plasma (plasma spray PS) y deposición en fase vapor por haz de electrones (“*electron beam physical vapour deposition. EB-PVD*”). También se utilizan otros métodos como: la técnica de llama a alta velocidad (“*high velocity oxygen fuel, HVOF*”) (9, 13), deposición física en fase de vapor (PVD), el “sputtering” (SD), o el plasma “spray” (14).

2.1.3 Barreras térmicas (TBC)

Las barreras térmicas (TBC) comenzaron a ser usadas experimentalmente en el campo de la ingeniería a partir de la década de los sesenta y su utilización en algunos componentes de las turbinas de gas se produjo en la década de los años ochenta. Las TBC ofrecen algunos beneficios en cuanto a desempeño y eficiencia de las turbinas de gas, debido a que este tipo de sistema de recubrimientos, permite disminuir las temperaturas del material del sustrato, reducir los requerimientos de los sistemas de enfriamiento, aumentar la resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas de algunos componentes metálicos usados para la construcción de dichas turbinas. La resistencia a la oxidación y a la corrosión a elevadas



temperaturas de los componentes con que son construidas estas centrales, puede ser mejorada mediante la aplicación de este tipo de capas, ya que como se había mencionado anteriormente, permiten disminuir la temperatura de los componentes metálicos y de esta forma prolongar su tiempo de vida en servicio. Las TBC se caracterizan por ser delgadas, por tener una baja conductividad térmica, una elevada resistencia al choque térmico y una alta concentración de poros internos que reducen la conductividad térmica a valores por debajo de los del material que constituye el cuerpo de la TBC (22).

Las TBC más comunes generalmente consisten en un sistema dúplex como el mostrado en la figura 2.1. Este sistema está constituido por una capa exterior, formada por un recubrimiento cerámico que actúa como aislante térmico y cuya función principal es la de reducir la transferencia de calor al sustrato metálico, y una capa interna metálica que sirve de unión entre el cerámico y el metal, cuya función principal es proporcionar al metal una buena resistencia frente a la corrosión. La superaleación u otro material que sea usado como sustrato le dan el soporte estructural al sistema formado por la TBC y el material base (9, 22).

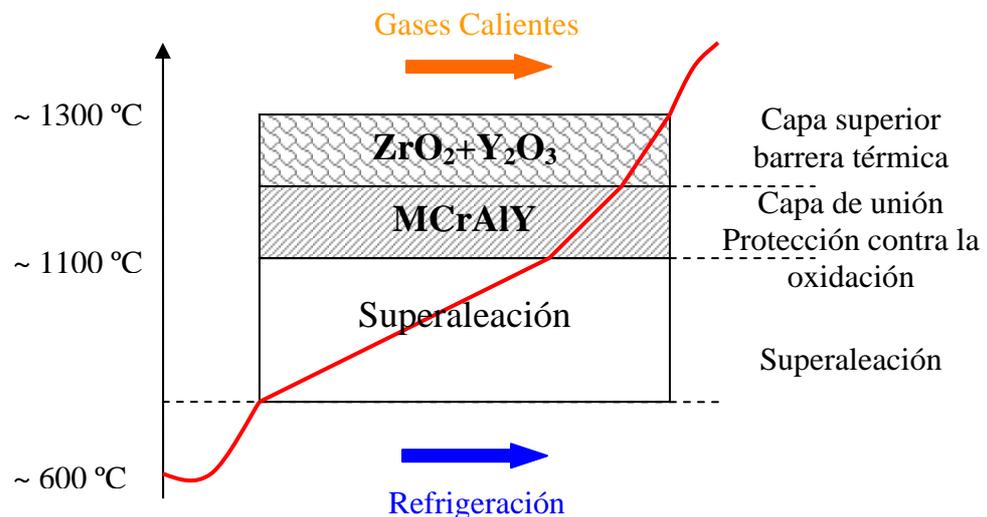


Figura 2.1. Esquema típico de una TBC y el gradiente de temperatura cualitativo creado en un sistema TBC (22).



2.1.3.1 Características de la capa metálica (“*bond coat*”)

La capa metálica protege al sustrato de la oxidación y además, ayuda a mejorar la adhesión entre el metal y la capa cerámica. El proceso de oxidación en esta capa ocurre debido a la difusión del oxígeno a través de la capa superior y a la permeabilidad a través de los poros (23).

Las capas metálicas comúnmente usadas en las TBC se dividen en dos categorías: la primera es $MCrAlY$ donde M puede ser *Co* o *Ni* o ambos, y la segunda es la de aluminuros modificados con platino. Este tipo de recubrimiento fue desarrollado para la protección de los materiales metálicos expuestos a altas temperaturas contra la oxidación y a la “*hot corrosion*”. En ambientes oxidantes, este tipo de recubrimientos es capaz de formar una capa estable de alúmina que posee un carácter protector, ya que, ésta permite la protección del sustrato metálico, debido a la baja difusividad del oxígeno y a su buena adherencia (22).

2.1.3.2 Características de la capa cerámica (*Top coat*)

La capa cerámica actúa como barrera térmica para el sustrato. Las especificaciones que debe poseer esta capa es la de ser un material que combine una baja conductividad térmica y un coeficiente de expansión térmica que sea lo más similar posible al del sustrato, de modo que la generación de esfuerzos durante los ciclos térmicos pueda ser minimizada al máximo. El material usado de forma preferencial en este tipo de aplicaciones es la circonia (ZrO_2). Este material se caracteriza por poseer tres estructuras cristalinas diferentes con una variación importante de volumen durante las transiciones de las fases en función de la temperatura: monoclinica/tetragonal/cúbica. Hasta 1200 °C la fase estable es la monoclinica (m), si se incrementa la temperatura por encima de 1200 °C se presenta la transformación de monoclinica (m) a tetragonal (t), y por encima de 2370 °C la fase más estable es la cúbica (c). En el caso del cambio de fase de (m)→(t) la circonia experimenta una disminución de volumen de aproximadamente un 4-6%. Esto podría ocasionar el desprendimiento del material cerámico (24). Por esta razón se hace indispensable la adición de algunos óxidos como Y_2O_3 , CeO_2 o MgO , que permitan



estabilizar ya sea parcial o totalmente la circonia, y así, evitar las transformaciones de fase (25). Esto impediría que se produjese el agrietamiento catastrófico como producto de los cambios acompañados por la transformación de tetragonal a monoclinica (t) \rightarrow (m), que podrían ocurrir en el rango de temperaturas en que trabajan dichas turbinas (22).

La capa cerámica y el MCrAlY se depositan sobre el sustrato por “*Spray plasma*” y por deposición física en fase de vapor (PVD) (13). La estructura de las TBC obtenidas mediante “*Spray plasma*” presenta una morfología lamelar y un alto contenido de porosidad entre 10–20 % (24) y además su superficie es rugosa.

Una TBC típica depositada mediante PVD está constituida por MCrAlY como capa de unión con un espesor entre 75 y 125 μm y un cerámico de 8% Y_2O_3 ZrO_2 depositado mediante EB-PVD. El recubrimiento cerámico depositado mediante EB-PVD se caracteriza por poseer una estructura columnar a diferencia de los recubrimientos depositados mediante “*Spray plasma*”. Además este tipo de TBC se caracterizan por tener una superficie lisa y la naturaleza de la unión entre las capas es de tipo químico (13).

2.2 Obtención de recubrimientos protectores

Los recubrimientos en las últimas décadas han tomado una gran importancia en el desarrollo de los materiales, debido a que con el uso de éstos se ha logrado la modificación de las características superficiales de un material, lo cual está encaminado a mejorar las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos, para realizar una función específica (recubrimientos funcionales). Se obtiene, así, un material compuesto en el que el material base o sustrato aporta unas características básicas, bien sea como simple soporte mecánico, o bien con unas propiedades específicas (resistencia mecánica, polarización magnética etc., según sea el caso), mientras que la capa ofrece unas propiedades diferentes, y en ocasiones, muy superiores a las del propio sustrato sobre el que están depositadas. Es importante señalar que en muchas de las aplicaciones, la pequeña cantidad de masa contenida en



el recubrimiento es suficiente para determinar todas las propiedades del conjunto substrato recubrimiento (12).

2.2.1 Técnicas de deposición en fase vapor

Los procesos de deposición en fase vapor se puede dividir en dos grupos: 1) deposición física en fase de vapor (PVD) y 2) deposición química en fase de vapor (CVD). Los procesos de PVD son procesos de deposición de naturaleza atomística que generalmente implican la evaporación del material que va a ser depositado (por evaporación, “*sputtering*”, o láser) y su condensación sobre el sustrato para formar el recubrimiento (26). Los procesos de CVD son, generalmente, definidos como la deposición de un material sólido, debido a la interacción de los precursores gaseosos con un sustrato caliente y como resultado de esta interacción se producen unas reacciones químicas que conllevan a la formación del recubrimiento (27).

Las tecnologías para la obtención de recubrimientos en fase vapor, han ocupado un lugar muy importante en muchos sectores de la industria tales como: la fabricación de componentes electrónicos, la óptica, industria aeronáutica, en el campo de las herramientas con altas durezas, catalizadores, implantes e instrumental y en el campo de la medicina entre otros.

2.2.1.1 Deposición física en fase vapor (PVD)

El PVD es un término genérico empleado para un amplio conjunto de técnicas que engloban procesos de crecimiento de películas delgadas o capas que involucran la deposición de moléculas o átomos sobre un sustrato mediante el empleo de medios físicos para obtener un recubrimiento en fase de vapor. Generalmente, los procesos de PVD son usados para depositar películas con espesores en el rango de pocos nanómetros a cientos de nanómetros. Además, estos procesos también pueden ser usados para depositar multicapas (26). En la actualidad existen una gran variedad de procesos de PVD que tienen mucho en común en sus requerimientos y que incluyen: 1) sistemas de alto vacío con bajos niveles de impurezas y con la capacidad de controlar el flujo de gases o la presión parcial de los gases, 2) un material para



promover la formación de la capa con un buen control y monitorización del flujo de vapor 3) las superficies de los sustratos deben ser cuidadosamente preparadas y de manera reproducible, 4) la temperatura del sustrato debe ser controlada y las muestras deben ser posicionadas de tal forma que se encuentren a una distancia y orientación adecuadas con respecto a la fuente.

Las técnicas de PVD más usadas se podrían agrupar en dos categorías:

- Técnicas de evaporación.
- Técnicas de pulverización o “*sputtering*”

Las primeras se caracterizan por la evaporación del material de partida, normalmente un material metálico, mediante un calentamiento muy intenso producido por resistencias eléctricas o corrientes inducidas, láseres, o por el bombardeo de un haz de electrones (EB-PVD, *electrón “beam”-PVD*). Entre estas técnicas suelen distinguirse la evaporación propiamente dicha (como EB-PVD) y la llamada “*ion-plating*” cuya principal diferencia es que la superficie a recubrir es bombardeada por los iones del gas residual. Esto permite una mayor limpieza del sustrato, por lo tanto se logra una mayor adhesión de la capa y además se obtienen capas con mejores propiedades mecánicas (28).

El segundo grupo importante dentro de las técnicas de PVD está formado por los procesos de pulverización o “*sputtering*” que, a diferencia de los primeros, los átomos que constituyen el recubrimiento se obtienen mediante el bombardeo de unos blancos metálicos o cerámicos con iones de un gas inerte (argón) a baja energía (500-1000eV). Estos átomos que se desprenden del blanco viajan hasta la superficie de la muestra y se depositan sobre la misma en proporciones similares a la del blanco. Este proceso también permite la deposición simultánea de dos o más materiales, mediante la pulverización simultánea de los mismos, permitiendo de esta manera la obtención de recubrimientos binarios o ternarios (29).

Los procesos de “*sputtering*” presentan el inconveniente de que son más lentos que los procesos de evaporación, pero tienen la ventaja de ser más limpios,



versátiles, tienen un mejor control, y además permiten trabajar a bajas temperaturas. Sin embargo, en la actualidad existen procesos alternativos como el de “unbalanced magnetron sputtering”, en el cual se consiguen unas velocidades de recubrimiento próximas a los procesos de evaporación, debido a que con este método se puede prescindir de las fuentes de iones, permitiendo así alcanzar unas velocidades de recubrimiento más altas. Algunos de los procesos de deposición por *sputtering son* (29, 30):

- Diodo planar. En esta configuración, el ánodo y el cátodo se encuentran el uno en frente del otro y los sustratos se hallan entre ellos. En esta disposición, el mantenimiento de la descarga exige la aplicación de una diferencia de potencial entre los electrodos relativamente alta, superior a los 1000 V. En estos procesos, la velocidad de deposición puede ser incrementada por el aumento de la densidad de potencia, pero para lograrlo se hace indispensable el enfriamiento de los sustratos para evitar el agrietamiento, sublimación o fusión. Sin embargo, a pesar de ser una técnica sencilla presenta algunas desventajas como son: una baja velocidad de deposición y calentamiento del sustrato.

- Magnetron “*sputtering*”. Como es sabido, la presencia de un campo magnético afecta la trayectoria de las partículas cargadas produciendo un giro alrededor de las líneas de campo. Esta técnica, consiste en la aplicación de un campo magnético débil, que afecta más a los electrones que a los iones de la descarga. De este modo, los electrones del plasma describen trayectorias helicoidales alrededor del campo magnético incrementando la longitud de su trayectoria hacia el ánodo, y con ello, el número de colisiones con los iones positivos de la descarga. El efecto final es un incremento en la eficiencia de ionización y una mayor corriente de descarga del plasma ($20\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$). Todo esto hace posible obtener velocidades de deposición más elevadas ($1\text{-}3\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$) y alcanzar los espesores de capa requeridos en las aplicaciones tecnológicas.



- “*Sputtering*” en corriente alterna (RF). Una de las dificultades de la técnica de “*sputtering*” en corriente continua está relacionada con la dificultad de pulverizar materiales aislantes, debido a la acumulación de cargas positivas por el bombardeo del blanco. Sin embargo, este problema se ha solucionado con el uso de corriente alterna a alta frecuencia, en la técnica denominada “*sputtering* RF”, en la cual la carga positiva acumulada por el bombardeo de iones desaparece al invertir la polaridad del semiciclo. Así, mediante el uso de estos procedimientos, es posible pulverizar tanto materiales aislantes como conductores y semiconductores.
- “*Ion Beam sputter deposition*”. Una alta energía de “*ion beam*” es dirigida hacia el blanco, y el sustrato está colocado de tal forma que pueda coleccionar las especies pulverizadas. La presión de trabajo es de 0,1mtorr. Esta técnica permite una mejor adhesión, alta pureza del recubrimiento y un bajo calentamiento del sustrato.

2.2.1.2 Deposición química en fase de vapor (CVD)

La deposición química en fase de vapor (CVD) es un proceso muy versátil para la fabricación de recubrimientos, polvos, fibras, y componentes monolíticos (31). Esta técnica ha alcanzado su esplendor en la década de los años 70, debido a la gran variedad de posibilidades que ofrece, por ejemplo en el campo de la microelectrónica. Ha sido aplicado tradicionalmente, con el objetivo de producir gran número de capas de diferentes tipos de materiales conductores, semiconductores y aislantes. En la actualidad, existe una gran diversidad de elementos y compuestos que pueden ser depositados mediante esta técnica. En la tabla 2.1 se han recopilado algunos materiales que son depositados mediante CVD en función de su aplicación (12).

El CVD se podría definir como un proceso mediante el cual se deposita un sólido, como producto de las reacciones químicas entre los reactivos en estado gaseoso sobre una superficie que se encuentra a una elevada temperatura. Este tipo de reacciones pueden activarse por diferentes vías (calor, luz, plasma etc), lo que



conlleva a la formación de un producto sólido estable. Las reacciones que tienen lugar pueden ser de carácter homogéneo, en fase gaseosa, y/o heterogéneo, si se producen cerca de la superficie caliente, conduciendo la formación de polvos o películas respectivamente (27, 32).

El CVD ha tomado mucha importancia porque es una técnica muy versátil, lo que la ha llevado a convertirse en una de las más importantes técnicas de deposición de capas y películas delgadas de amorfos, monocristales y policristales para un amplio rango de aplicaciones.

Frente a otros métodos de deposición, el CVD tiene como ventaja el poder controlar con relativa facilidad la composición del material depositado, permitiendo, incluso, la preparación de materiales compuestos. Sin embargo, en muchos casos es difícil fijar la estequiometría del compuesto, ya que no es posible evitar que alguno de los subproductos quede incluido en el producto final (33).



Tabla 2.1. Aplicación de recubrimientos obtenidos por CVD (12).

Aplicaciones		Materiales típicos
Mecánicas	Resistencia al desgaste	C (diamante y cuasi-diamante) Nitruros, carburos de <i>B</i> , <i>Si</i> y de metales (<i>Al</i> , <i>Ti</i> , <i>Mo</i> ...) Óxidos metálicos (<i>Al</i> , <i>Zr</i> , <i>Be</i>)
	Baja fricción	<i>MoS₂</i> , <i>BN</i> , <i>Si₃N₄</i> , <i>SiO₂</i> , <i>C</i> (cuasi diamante)
	Protección contra la corrosión	óxidos metálicos (<i>Cr</i> , <i>Al</i> , <i>Zr</i> , <i>Mg</i> ...) <i>MgAl₂O₄</i>
	Barrera térmica	<i>ZrO₂</i> (estabilizado, <i>Mg</i> o <i>Ca</i>)
Eléctricas y magnéticas	Ferro – y piezo eléctricos	<i>BaTiO₃</i> , <i>PbTiO₃</i> , <i>LiNbO₃</i>
	Ferromagnéticos	óxidos de <i>Fe</i> y <i>Cr</i>
Ópticas	Absorción selectiva	<i>BaF₂/ZnS</i> , <i>CeO₂</i> , <i>CdS</i> , <i>SnO₂</i>
	Antirreflexión	Nitruro de <i>Si</i> y óxidos de <i>Si</i> , <i>Al</i> y <i>Ta</i>
	Guías de onda y fibra óptica	<i>SiO₂</i>
Electrónicas	Semiconductores	Grupo IV (<i>Si</i> , <i>Ge</i>), compuestos del grupo III y V (<i>GaAs</i> , <i>GaP</i>)
	Aislantes	Óxidos y nitruros de silicio
	Conductores	Metales (<i>Al</i> , <i>Cu</i> , <i>Au</i> , <i>W</i>) y siliciuros
Otras	Sensores	<i>SiO₂</i> , <i>SnO₂</i> , <i>ZrO₂</i>

2.2.1.2.1 Ventajas y desventajas del CVD.

a) Ventajas del CVD

El CVD es un sistema complejo que ofrece las siguientes ventajas (32):

- se pueden producir materiales altamente densos y puros.
- Películas uniformes con buena reproducibilidad y adhesión
- Es posible mediante el estudio de los parámetros del proceso controlar la estructura cristalina, la morfología de la superficie y la orientación de los productos del CVD.



- La velocidad de deposición puede ser controlada fácilmente. Una velocidad de deposición baja está favorecida por el crecimiento epitaxial de películas delgadas para aplicaciones en microelectrónica. Sin embargo, para la deposición de capas protectoras, se prefiere una alta velocidad de deposición y puede alcanzarse hasta 10 μm por hora. El CVD sólo es superado en este aspecto por la proyección térmica por plasma.
- Un coste razonable del proceso por la técnica convencional de CVD.
- La flexibilidad y uso de un amplio rango de precursores químicos tales como haluros, hidruros, organometálicos, los cuales posibilitan la deposición de un amplio espectro de materiales que incluyen, metales, carburos, nitruros, óxidos y sulfuros entre otros.
- Relativamente bajas temperaturas de deposición, y las especies pueden ser depositadas in situ, a bajas energías a través de reacciones en fase vapor y procesos de nucleación y crecimiento sobre la superficie del sustrato. Este hecho, posibilita la deposición de materiales refractarios tales como carburo de Silicio.

b) Desventajas del CVD.

- Los precursores utilizados suelen ser, tóxicos, corrosivos, inflamables, y/o explosivos. Sin embargo, éstos han sido minimizados usando variantes en el CVD tales como el spray electroestático asistido por deposición de vapor (ESAVD) *combustión “chemical vapour deposition”* (CCVD) métodos que emplean precursores menos contaminantes.
- Dificultad para depositar materiales multicomponentes con una estequiometría bien controlada usando precursores multi-fuente, porque los diferentes precursores tienen diferentes velocidades de evaporación. Sin embargo, esta limitación puede ser superada utilizando una sola fuente de precursores químicos.
- El uso de reactores y/o sistemas de vacío más sofisticados, para variantes del proceso de CVD, tal como ocurre en el CVD a baja presión y en el CVD de ultra alto vacío, o en los procesos de CVD asistido por plasma o el CVD asistido por foto-emisión. Por lo que, dada la complejidad de estos sistemas,



se incrementan los costos del proceso. Sin embargo, existen otras variantes del proceso de CVD que pueden ser una buena alternativa para la aplicación de recubrimientos con costos de producción más bajos que los producidos con los sistemas anteriores. Este tipo de procesos de CVD como es el caso del “*Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition (AACVD)*” y “*Flame Assisted Chemical Vapor Deposition (FACVD)*”, son procesos que no usan reactores y/o sistemas de vacío tan complejos y por lo tanto permiten obtener recubrimientos a un menor costo (32).

2.2.1.2.2 Fundamentos del proceso de CVD

El CVD es una síntesis de procesos en el cual los constituyentes químicos reaccionan en la fase vapor cerca de una superficie caliente para formar un depósito sólido. En el proceso de CVD se combina varias disciplinas de la ciencia y la ingeniería, algunas de las más importantes son: la termodinámica, la física de plasma, la cinética, la fluidodinámica y la química.

En los procesos de CVD puede ocurrir una gran variedad de reacciones (27, 31). En la tabla 2.2 se muestran algunos ejemplos de dichas reacciones (12).

Tabla 2.2. Reacciones por CVD

Reacción	Ejemplo
Pirólisis	$\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$
Reducción	$\text{WF}_{6(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{W}_{(s)} + 6\text{HF}$
Oxidación	$\text{SiH}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{SiO}_{2(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$
Hidrólisis	$2\text{AlCl}_{3(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(s)} + 6\text{HCl}_{(g)}$
Formación de un nitruro	$3\text{SiH}_{4(g)} + 4\text{NH}_{3(g)} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_{4(s)} + 12\text{H}_{2(g)}$
Formación de un carburo	$\text{TiCl}_{4(g)} + \text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{TiC}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)}$
Dismutación	$2\text{GeI}_{2(g)} \rightarrow \text{Ge}_{(s)} + \text{GeI}_{4(g)}$
Reac. Organometálicos	$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}_{(g)} + \text{AsH}_{3(g)} \rightarrow \text{GaAs}_{(s)} + 3\text{CH}_4_{(g)}$



Estas reacciones pueden ser activadas por varios métodos, los más importantes son los siguientes:

- Activación térmica, tiene lugar a temperaturas superiores a los 700 °C, aunque la temperatura se puede reducir considerablemente cuando los precursores son metalorgánicos (MOCVD).
- Activación por plasma, en este caso las reacciones se dan a temperaturas mucho más bajas, es decir en el rango de 300–500 °C.
- Activación por fotones, normalmente con radiación ultravioleta, la cual puede ocurrir por la activación directa del reactante o por la activación de un intermediario.

2.2.1.2.3 Termodinámica del proceso de CVD

El estudio de la termodinámica en un proceso de CVD nos da información de las fases que se forman en el equilibrio, lo que permite tener un entendimiento previo de los procesos y de esta forma, realizar un diseño adecuado de los experimentos que permita la deposición y que además sirvan de guía para seleccionar las mejores condiciones a las cuales se pueda llevar a cabo el proceso de deposición. Antes de efectuar cualquier experimento de deposición mediante CVD es muy importante conocer la viabilidad de las reacciones, la naturaleza y cantidad de las especies sólidas y gaseosas presentes en el sistema. Estas pueden lograrse a partir de los cálculos de los equilibrios termodinámicos a determinadas condiciones del proceso tales como temperatura de deposición, presión y concentración de reactivos (27, 32).

Una primera aproximación termodinámica de las reacciones puede ser determinada mediante el cálculo de la energía libre de Gibbs de la reacción ΔG_r (Ecuación 2.1) para una temperatura y presión dadas, a partir del cálculo de la energía libre de formación tanto de los productos como de los reactivos. Mediante la ecuación 2.2, si se considera la entalpía (H^0_f y la entropía estándar S^0 de formación



a 298 K y C_p que es el calor específico a presión constante de cada sustancia, se puede conocer la energía libre de Gibbs (27,32).

$$\Delta G_r = \Delta G_f(\text{productos}) - \Delta G_f(\text{reactivos}) \quad (2.1)$$

$$\Delta G_f(T) = \Delta H^0_{f(298)} + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T\Delta S^0_{(298)} - \int_{298}^T (\Delta C_p / T) dT \quad (2.2)$$

Se considera que una reacción puede estar favorecida si su valor de energía libre es negativo mientras que si éste es positivo la reacción no ocurre. Sin embargo, en el caso de los procesos de CVD muchos sub-haluros se pueden formar, pero no considerando los cálculos simples de la energía libre de Gibbs de la reacción. Mediante el uso de la constante de equilibrio y la ley de acción de masas, se pueden determinar las presiones parciales de los diferentes precursores gaseosos, para conocer la composición del sistema en equilibrio.

Por lo tanto, el método de minimización de la energía libre de Gibbs es un método generalmente más apropiado para sistemas químicos complejos y es independiente de los pasos de la reacción. Para una determinada temperatura y presión, la energía libre de Gibbs total viene dada por (ecuación 2.3) (34).

$$G = \sum_{i=1}^m \left(n_{i(g)} \Delta G_{fi(g)}^0 + RT \ln P + RT \ln \frac{n_{i(g)}}{N_{(g)}} \right) + \sum_{i=1}^s n_i \Delta G_{fi(s)}^0 \quad (2.3)$$

Donde:

m , s son el número de especies sólidas y gaseosas en el sistema respectivamente,

$n_{i(s)}$ y $n_{i(g)}$ son el número de moles de especies “i” sólidas y gaseosas,

$N_{(g)}$ número total de moles en fase gaseosa,

$\Delta G_{fi}^0(s)$ y $\Delta G_{fi}^0(g)$, energía libre estándar de formación de las especies “i” sólidas y gaseosas,

R es la constante de los gases.

Conociendo el número de moles de cada una de las especies $n(i)$, se puede obtener el valor de la mínima energía libre de Gibbs del sistema. Este valor



determinado debe satisfacer la ley de acción de masas y además se debe conservar o mantener constante el número de átomos de cada elemento.

Existen varias técnicas numéricas que son viables para encontrar el valor de n_i para la cual es mínima la energía libre (G) con respecto a las ecuaciones de la ley de acción de masas. Existen diferentes programas informáticos tales como “*Gemmini minimization code*”, “Chemsage Software”, “Solgamix” (27, 32), HSC o “Thermocalc” (35) que han sido creados a partir de fiables bases de datos termodinámicas como “*scientific group thermodata Europa*”. Una correcta simulación de los procesos termodinámicos que pueden ocurrir en un sistema de CVD mediante estos programas puede suministrar información fundamental sobre la composición de los gases (presión parcial en el equilibrio) o la naturaleza de las fases sólidas teóricamente depositadas para un conjunto predeterminado de parámetros experimentales (la presión total, temperatura, presión parcial de entrada de los reactantes). Los resultados obtenidos en dichas simulaciones proporcionan una guía útil para obtener las condiciones de deposición. Sin embargo, estos deben ser analizados cuidadosamente en los procesos de CVD ya que, éste es un proceso en el que no se alcanzan las condiciones de equilibrio (36, 37).

2.2.1.2.4 Cinética del proceso de CVD

En los procesos de CVD tienen lugar una secuencia de eventos que se pueden resumir de la siguiente forma y que se muestran en la figura 2.2 (27):

- Los reactivos gaseosos son introducidos dentro del reactor mediante un flujo forzado.
- los gases difunden a través de la capa límite.
- los gases entran en contacto con la superficie del sustrato.
- las reacciones de deposición tienen lugar sobre la superficie del sustrato.
- los subproductos de la reacción difunden desde la superficie, hacia el exterior a través de la capa límite.

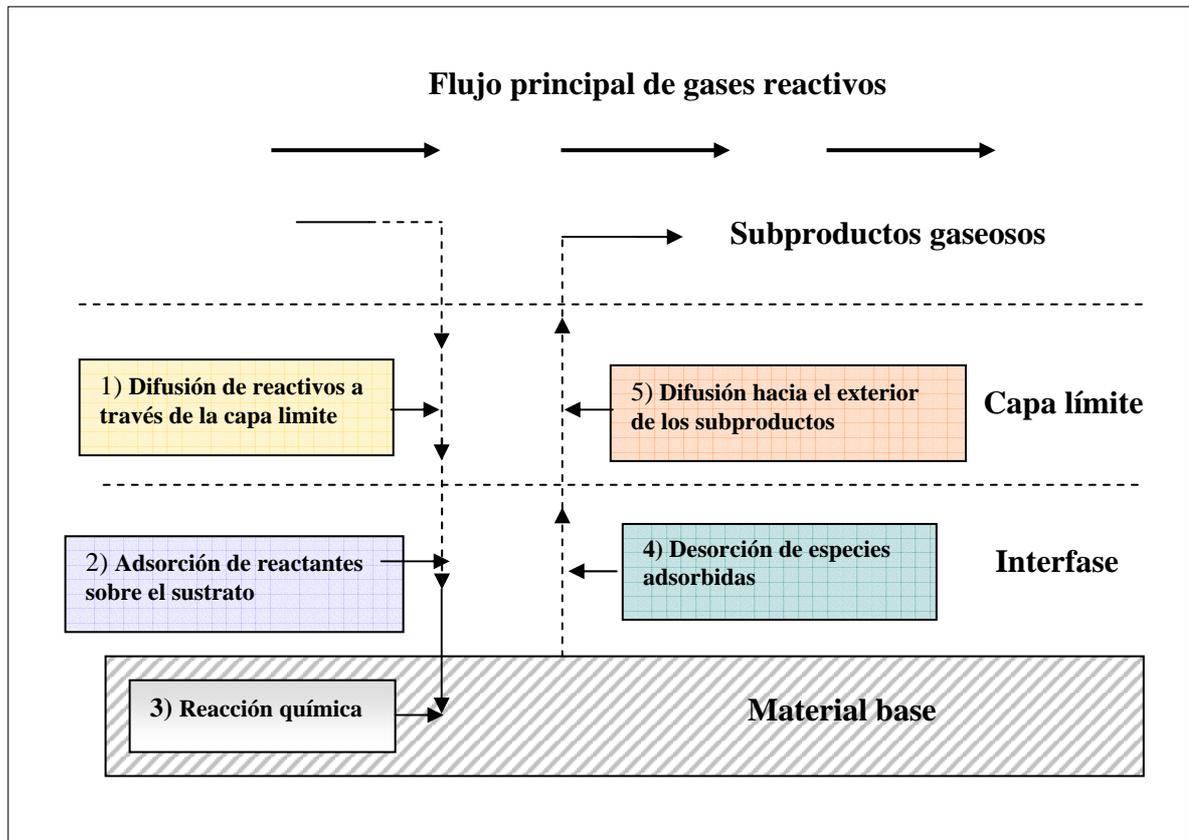


Figura 2.2. Diagrama esquemático de los procesos que ocurren durante la deposición por CVD (27).

Estas etapas pueden ocurrir según se observa en la figura 2.2 y la etapa más lenta será la que determine la velocidad de deposición. Estas reglas de la capa límite pueden ser aplicadas a la mayoría de los procesos de deposición mediante CVD en el rango de flujo viscoso donde la presión es relativamente alta. En los casos donde la presión es muy baja (rango de m Torr) estas reglas no son aplicables (27).

Los pasos que podrían determinar la cinética de crecimiento en los procesos de CVD están generalmente determinados por la cinética de las reacciones superficiales o por el transporte de masa. Es decir, en el caso de que el proceso sea controlado por la cinética de las reacciones superficiales, la velocidad es dependiente de la cantidad de reactivos gaseosos disponibles. Un ejemplo del caso anterior podría ser en un sistema de CVD cuando la temperatura y la presión son bajas. Esto significaría que la reacción ocurriría lentamente como consecuencia de las bajas temperaturas y al exceso de reactivos sobre la superficie debido a las bajas

presiones, por lo tanto, la capa límite sería muy delgada y los coeficientes de difusión grandes. Esto permitiría a los gases reactivos alcanzar la superficie de deposición con mucha facilidad como se muestra en la figura 2.3 a). El otro caso que se podría producir sería cuando el proceso de deposición es controlado por los fenómenos de transporte de masa, los factores que controlarían el proceso serían la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa límite y la difusión de los subproductos gaseosos a través de dicha capa límite. Este caso, generalmente, ocurre cuando la temperatura y la presión son altas. Como resultado de esto, la velocidad del gas sería baja, y la capa límite tendría un espesor mayor, lo que haría mucho más difícil que los gases reactivos llegaran a la superficie de deposición. Además, bajo estas condiciones las reacciones de descomposición ocurren más rápidamente a altas temperaturas y algunas de las moléculas que llegan hasta la superficie reaccionan inmediatamente. Por lo tanto, la velocidad de difusión a través de la capa límite comienza a ser el paso limitante del proceso de deposición. Esta situación se puede observar en el esquema de la figura 2.3 b).

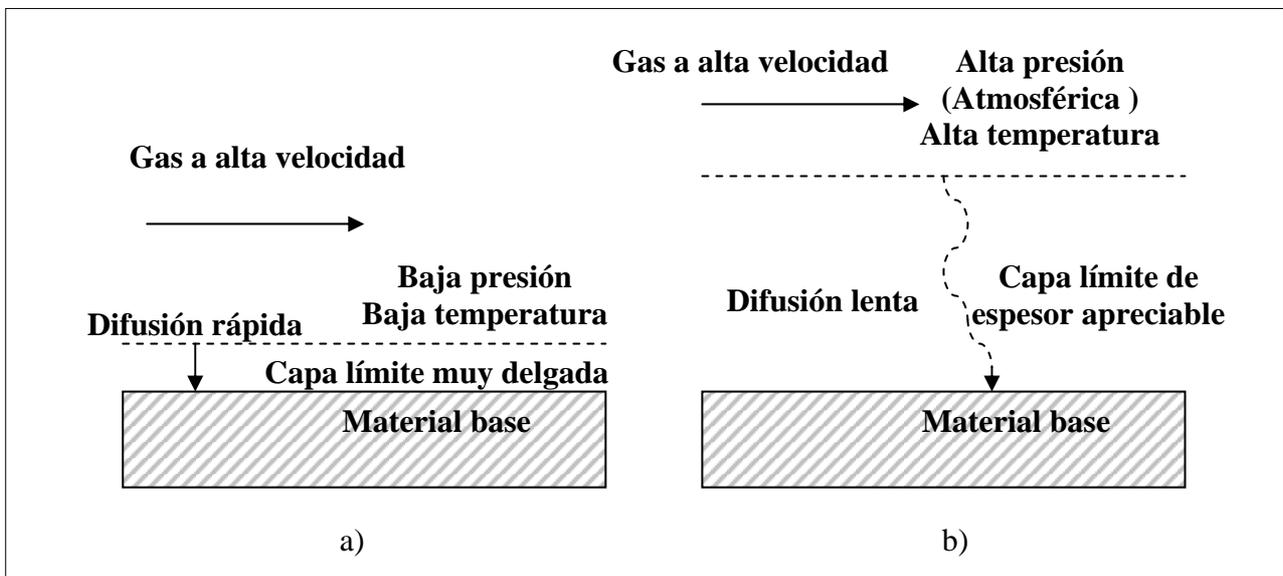


Figura 2.3. Pasos que limitan las reacciones en un proceso de CVD: a) cinética de la reacción superficial y b) control por difusión (27).



2.2.1.2.5 Nucleación y crecimiento de capas

Para analizar los fenómenos de nucleación y crecimiento de las capas se deben tener muy en cuenta que a lo largo de las superficies de los sustratos, existen zonas con diferentes características para formar enlaces con el material que se va a depositar. En los puntos donde se forman los enlaces más fuertes, es donde se encuentra más favorecida la formación de núcleos. Una vez que los núcleos alcanzan cierto tamaño crítico resulta energéticamente más favorable su crecimiento que su reevaporación. Estos núcleos que se están formando en diferentes zonas de la muestra, llegan a ponerse en contacto, coalescen y finalmente forman una capa continua de depósito. La estructura del depósito (amorfa o policristalina), habitualmente obtenida en los procesos de CVD, se encuentra determinada por la velocidad de aporte de masa y por la temperatura del proceso. Generalmente, para altas temperaturas y bajas concentraciones, la movilidad de los átomos adsorbidos es baja, pero la velocidad de suministro de masa es alta y se forman numerosos núcleos con orientaciones diferentes. La coalescencia de dichos núcleos da como resultado la formación de una estructura policristalina. Sin embargo, si las temperaturas son bajas y se aumenta la concentración de reactivos, se forma una mayor cantidad de núcleos y finalmente la estructura del depósito puede llegar a presentar una estructura amorfa (12, 27, 38).

2.2.1.2.6 Tipos de CVD

El CVD puede ser realizado en dos tipos de sistemas básicos que son: un sistema abierto o un sistema cerrado (27, 32). Dichos sistemas van a ser descritos a continuación.

a) Sistemas cerrados

En los sistemas cerrados, tanto los reactivos como los productos, pueden ser reciclados. Este proceso normalmente se usa cuando las reacciones químicas son reversibles y el desplazamiento en uno u otro sentido en el equilibrio depende de la temperatura o donde hay diferencias en la actividad química en un sistema isotérmico



como por ejemplo el proceso de aluminizado “*pack cementation*” (cementación en caja, etc).

b) Sistemas abiertos

En estos dispositivos los reactivos son introducidos de forma continua manteniendo el flujo de gases a través del reactor, después de la deposición los reactivos químicos residuales son eliminados del reactor o en algunos casos pueden ser recuperados, dependiendo del costo de dicho proceso.

2.2.1.2.7 Instrumentos utilizados en un sistema de CVD

En todos los sistemas de CVD se pueden diferenciar de manera general, tres componentes principales como los mostrados en la figura 2.4.

- a) sistema de suministro de precursores gaseosos.
- b) reactor de CVD.
- c) sistema de tratamiento de gases y subproductos residuales.

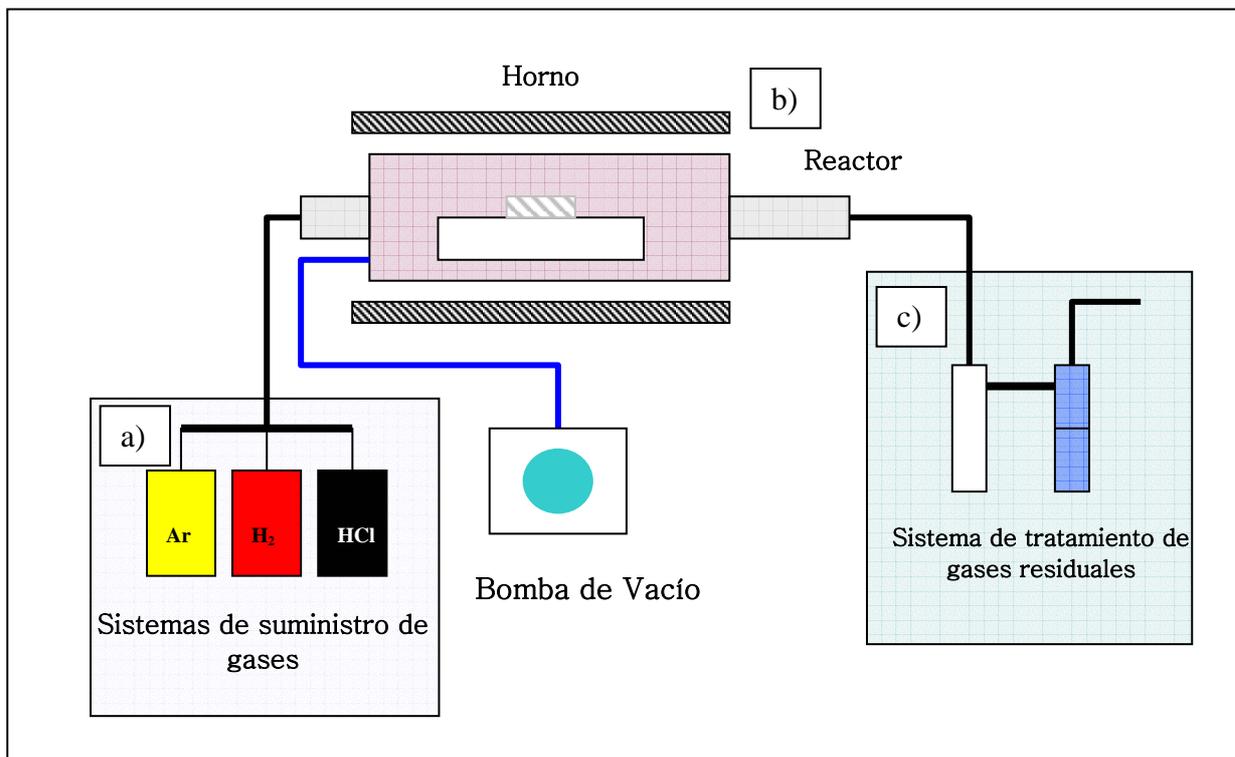


Figura 2.4. Diagrama esquemático de un reactor de laboratorio de CVD.



a) Sistema de suministro de precursores.

El sistema de suministro de precursores cumple la función de proveer las sustancias en fase gaseosa que contienen el elemento o los elementos que se van a depositar sobre el sustrato. Los compuestos más usados como precursores son los hidruros, haluros de metales y compuestos organometálicos. El desarrollo de los compuestos organometálicos ha permitido la obtención de recubrimientos a unas temperaturas de deposición menores en comparación con los hidruros y los haluros metálicos. Este tipo de compuestos son especialmente usados en los procesos de deposición de materiales semiconductores. Sin embargo, es importante tener en cuenta que muchos de estos compuestos son líquidos volátiles, y requieren de un control cuidadoso de la presión de deposición (32).

Los precursores que son utilizados en los procesos de deposición mediante CVD deben cumplir ciertos requerimientos (27):

- deben ser estables a temperatura ambiente.
- tener una baja temperatura de evaporación.
- una alta presión de vapor, adecuada a la velocidad de deposición.
- la reacción química de deposición debe producirse a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión y transformación del sustrato.
- no deben ser ni inflamables, ni explosivos, ni tóxicos.
- deben tener bajo costo y estar disponibles en una alta pureza.

b) Reactores de CVD

La función principal del reactor es permitir el calentamiento del sustrato a la temperatura de deposición. Estos pueden ser de pared fría o pared caliente. En los primeros, el calentamiento de la muestra se realiza directamente bien sea mediante un horno alojado dentro del reactor, o por medio de un sistema de inducción. La ventaja de estos sistemas es que permiten que la reacción de deposición tenga lugar preferentemente sobre el sustrato, con un consumo menor de energía y de reactantes, con lo que se consigue mayor control en la cinética de la deposición (32).



En el caso de los reactores de pared caliente, el calentamiento se efectúa generalmente, mediante un horno que rodea al reactor. Estos sistemas tienen como ventajas una gran facilidad de diseño y además, la homogenización de la temperatura en una amplia zona del reactor que permite la deposición sobre un gran número de muestras.

c) Sistema de manejo de gases residuales

Este componente consiste en un dispositivo para la neutralización de los gases de salida y/o un sistema de vacío para obtener el vacío requerido para los procesos de CVD que requieren baja presión o ultra alto vacío. La principal función del sistema de tratamiento de gases residuales es eliminar los subproductos tóxicos y peligrosos que se generen en la cámara de reacción (32).

2.2.1.2.8 Clasificación de las técnicas de CVD de acuerdo al método empleado para su activación

El método usado para la activación de las moléculas para producir los diferentes tipos de reacciones en los procesos de CVD es lo que permite clasificar los distintos procesos de deposición mediante CVD que existen. Cada uno de estos métodos de activación presenta unas características, las cuales tienen una gran influencia en el tipo de producto formado y que son diferentes cuando el depósito es obtenido por uno u otro método de activación. Así, de acuerdo al modo en que se obtiene la activación, se pueden distinguir las siguientes técnicas de CVD (12, 31).

- Activación térmica. Consiste en realizar un calentamiento directo de los reactivos. Dicho calentamiento puede ser llevado a cabo bien sea mediante una resistencia externa, o por inducción de radiofrecuencia, o por radiación de infrarrojo.
- Activación por plasma. En este caso la activación se obtiene mediante una descarga eléctrica o plasma producido por dos electrodos o una bobina situada en la zona de reacción.



- Activación por fotones. La excitación en este caso se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por la iluminación con fotones de alta energía (luz ultravioleta) o de intensidad elevada (radiación láser).

a) CVD de organometálicos (MOCVD).

“*Metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD)*” es una variante del proceso de CVD, en el que son usados como precursores los compuestos organometálicos. Estos son compuestos orgánicos que se caracterizan por tener átomos metálicos que se encuentran acoplados a radicales orgánicos. Este tipo de compuestos generalmente experimentan reacciones de descomposición o pirólisis. Estos precursores tienen la peculiaridad de tener temperaturas de descomposición o pirólisis mucho más bajas que las de los haluros e hidruros. Necesitan una menor temperatura para descomponer las moléculas de los compuestos organometálicos, y por este motivo la temperatura de operación es menor que las del CVD térmico. En estos CVD térmicos, fundamentalmente, se usan como precursores haluros e hidruros metálicos. En general, esta técnica ha sido desarrollada para depositar elementos de los grupos III y V de la tabla periódica. Las películas obtenidas mediante esta técnica son utilizadas principalmente en la industria de semiconductores (12, 27, 31, 33).

b) CVD a baja presión (LPCVD)

Este proceso está enmarcado dentro de los procesos que son activados térmicamente. En ellos la activación se efectúa únicamente por el calentamiento de los gases reactivos. Por otro lado, la presión de los gases en los procesos de LPCVD se sitúa alrededor de 1 torr o menor.

En los procesos de CVD a presión atmosférica, el proceso de deposición se produce mediante reacciones no homogéneas. En este caso la velocidad de crecimiento de la capa está limitada fundamentalmente por la difusión a través de la capa límite y por las reacciones superficiales. Esto se debe a que en este tipo de CVD, la velocidad de cada uno de estos dos procesos es del mismo orden de magnitud. A bajas presiones, dentro del reactor de CVD y para una temperatura dada,



se produce un aumento importante de la velocidad de difusión. En este caso la velocidad de transferencia de masa es más alta que la velocidad de reacción en la superficie, por lo que, el sistema se encuentra bajo el control de la cinética superficial. En estas condiciones se obtiene una mejora en la uniformidad y el espesor de los recubrimientos, consiguiéndose al mismo tiempo velocidades de deposición relativamente elevadas. Esta técnica de LPCVD permite además, recubrir un número elevado de muestras por experimento, lo que lo hace un proceso económico (12, 27, 31, 33).

c) CVD asistida por plasma (PACVD)

El CVD asistida por plasma emplea plasmas generados en la cámara de deposición para activar las reacciones dentro del reactor. En este caso las moléculas del medio son llevadas a un estado más reactivo, mediante una descarga producida por un campo eléctrico intenso en el interior del reactor. El plasma que se produce dentro de la cámara contiene una gran variedad de átomos y/o moléculas en estado excitado, así como radicales libres, presentando todos ellos una elevada reactividad, la cual es mucho más elevada que la de los átomos o moléculas del gas en su estado normal. Por este motivo los plasmas no sólo se utilizan en las reacciones de síntesis de materiales sino también en el ataque de superficies. Con su uso se ha logrado incrementar la velocidad de deposición a una temperatura dada, lo que permite la deposición de recubrimientos a temperaturas más bajas (12, 27, 31, 33).

d) Láser CVD

Este proceso está enmarcado dentro de los procesos, en los que la activación es efectuada mediante fotones. En estos procesos las moléculas son excitadas mediante radiaciones electromagnéticas con una energía suficientemente elevada. 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 el láser CVD.



En el láser CVD, las reacciones químicas son activadas con la ayuda de un láser. Dicha activación puede ser realizada mediante dos formas: la térmica-láser y la foto-láser. En la térmica-láser la energía emitida es absorbida calentando la superficie de la muestra y además produce un aumento de la temperatura del gas que se encuentra en contacto con el sustrato. De esta manera, se logran velocidades de deposición elevadas. También es posible realizar una deposición preferencial dependiendo de las zonas de la muestra que estén en contacto con el láser. En foto-láser, la reacción química es inducida por la acción de la radiación ultravioleta (UV), capaz de romper los enlaces químicos de los componentes reactantes. La radiación excita las moléculas de los gases reactivos lo que incrementa de forma considerable la velocidad de deposición (12, 27, 31, 33).

e) Cementación en caja (*"Pack cementation"*)

La cementación en caja es un método de CVD en el cual el sustrato que se va a recubrir se introduce en un contenedor y se rodea por una mezcla de polvos (*pack*). Esta mezcla está compuesta por la aleación fuente que contiene el elemento o elementos con los que se desea recubrir, un activador que puede ser una sal de haluros ($NaCl$, NH_4Cl , NaF , etc.) y un diluyente inerte que puede ser alúmina o sílice. El contenedor es sellado y se somete a un calentamiento a la temperatura deseada, generalmente en una atmósfera inerte o reductora. Bajo estas condiciones, la aleación fuente reacciona con los activadores formando los precursores gaseosos. Estos precursores, una vez formados, difunden a través de la mezcla de polvos hacia la superficie del sustrato donde se produce su descomposición, permitiendo de esta manera la deposición del elemento metálico y a continuación, dicho elemento penetra dentro del sustrato por difusión en estado sólido. Este proceso involucra altas temperaturas y largos tiempos de deposición. Las principales ventajas de la cementación en caja son su bajo costo y la posibilidad de recubrir sustratos que tengan formas complejas (4, 27, 32, 39).



f) Deposición química en fase vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR)

La deposición química en fase vapor en reactores de lecho fluidizado (“*chemical vapour deposition in fluidized bed reactors, CVD-FBR*”) fue desarrollada a finales de 1950s principalmente para el recubrimiento de partículas de combustibles nucleares para reactores de altas temperaturas enfriados con gas (40). Sin embargo, la evolución de esta técnica como proceso de deposición de recubrimientos se ha producido especialmente en los últimos 15 años como una alternativa a los procesos de formación de recubrimientos de difusión convencionales (41-43). El CVD-FBR es una técnica de CVD que consiste en introducir la pieza que se desea recubrir dentro de un lecho fluidizado (figura 2.5), el cual es muy similar al que se emplea en la cementación en caja. Esta mezcla de polvos está formada por un polvo metálico o una “*masteralloy*” y un lecho inerte (alúmina o sílice). La fluidización se logra mediante la introducción de un gas inerte normalmente *Ar*. El activador usualmente utilizado es un haluro de hidrógeno (*HCl*) gaseoso. No obstante, el activador también podría ser adicionado en la mezcla de polvo o por el calentamiento de un líquido que al evaporarse se haría fluir hacia el reactor.

Debido a las ventajas que ofrece el CVD-FBR ha sido el método de CVD usado en este estudio para la obtención de recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Si* y *Al-Hf*. A continuación se describe de manera más detallada el proceso de deposición mediante CVD-FBR.

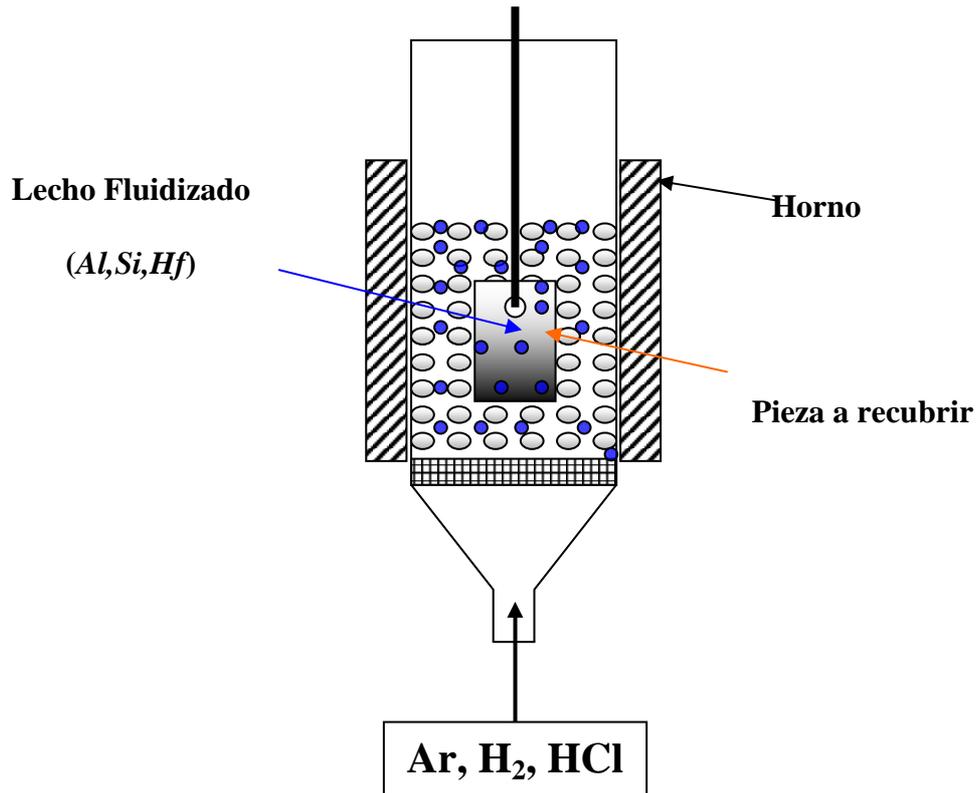


Figura 2.5. Reactor de lecho fluidizado

2.3 Deposición química en fase vapor en reactores de lecho fluidizado (CVD-FBR).

La técnica de CVD en lecho fluidizado CVD-FBR es un proceso que combina las principales ventajas de calentamiento en un lecho fluidizado y el método de deposición en un reactor de CVD. En otras palabras, en este proceso se aprovechan todas las ventajas que ofrecen los lechos fluidizados como son: una buena transferencia de masa y de calor, una gran uniformidad en la temperatura, y un alto grado de mezcla de los gases con las partículas fluidizadas, que permiten un alto grado de reacción de todas las especies activas en el lecho y adicionalmente combina todo esto con la química de los procesos de CVD (42-46). El aprovechamiento de las anteriores propiedades permite disminuir las temperaturas y tiempos de operación frente a otros procesos como la cementación en caja (41). Por lo tanto, a continuación se van a explicar los principios básicos del proceso de fluidización de sólidos.



En el caso del CVD-FBR, un lecho de partículas sólidas se hace fluidizar mediante la introducción de un flujo gaseoso. El proceso de fluidización se presenta cuando el gas que atraviesa el lecho de partículas sólidas con una velocidad determinada, ejerce sobre éstas una fuerza de empuje tal que se hace igual a la que experimentan estas por la acción de su propio peso. En ese momento las partículas comienzan a moverse libremente y a mezclarse unas con otras. La velocidad del fluido para la cual se igualan estas fuerzas es conocida como velocidad mínima de fluidización (V_{mf}) y cuando el lecho de partículas alcanza ese estado se dice que se encuentra en régimen de fluidización. Esta velocidad se puede determinar de manera experimental mediante la determinación de la pérdida de presión en el lecho como una función del flujo de gas (*figura 2.6*) (47).

En la figura 2.6 se puede apreciar el comportamiento del lecho como una función del flujo de gas que circula a través del lecho. Es así como, de acuerdo con el flujo de gas de fluidización que sea introducido dentro del lecho, se pueden generar diferentes regímenes de fluidización como se puede observar en la figura 2.6. Es decir, en la condición de lecho fijo la velocidad del gas no es lo suficientemente alta como para vencer la acción del peso ejercido por las partículas del lecho. A mayores velocidades de gas, se llega a la situación en la que las partículas dejan de estar en contacto, se individualizan y presentan un comportamiento de fluido o sea que se produce la condición de fluidización. Si se incrementa aún más la velocidad del fluido, se produce un movimiento desordenado con un considerable incremento en el volumen respecto al inicial. Las partículas se mueven en el lecho de manera turbulenta y además, se produce el arrastre del sólido fuera del reactor (V_a) (48, 49).

En la condición de fluidización existe un excelente contacto entre las partículas sólidas y el medio de fluidización gaseoso. Hay una distribución uniforme de la temperatura y una alta transferencia de masa y de calor entre el gas, el lecho y las muestras inmersas dentro del lecho. Estas características han permitido que los lechos fluidizados se conviertan en un proceso muy importante para varias aplicaciones industriales, tales como: en la industria química en procesos de secado y enfriamiento de polvos de polímeros, polimerizaciones catalíticas, calcinación de



productos inorgánicos como alúmina, sílice etc, un amplio rango de reacciones en estado gas sólido (50) y recubrimientos mediante CVD-FBR (44, 51, 52).

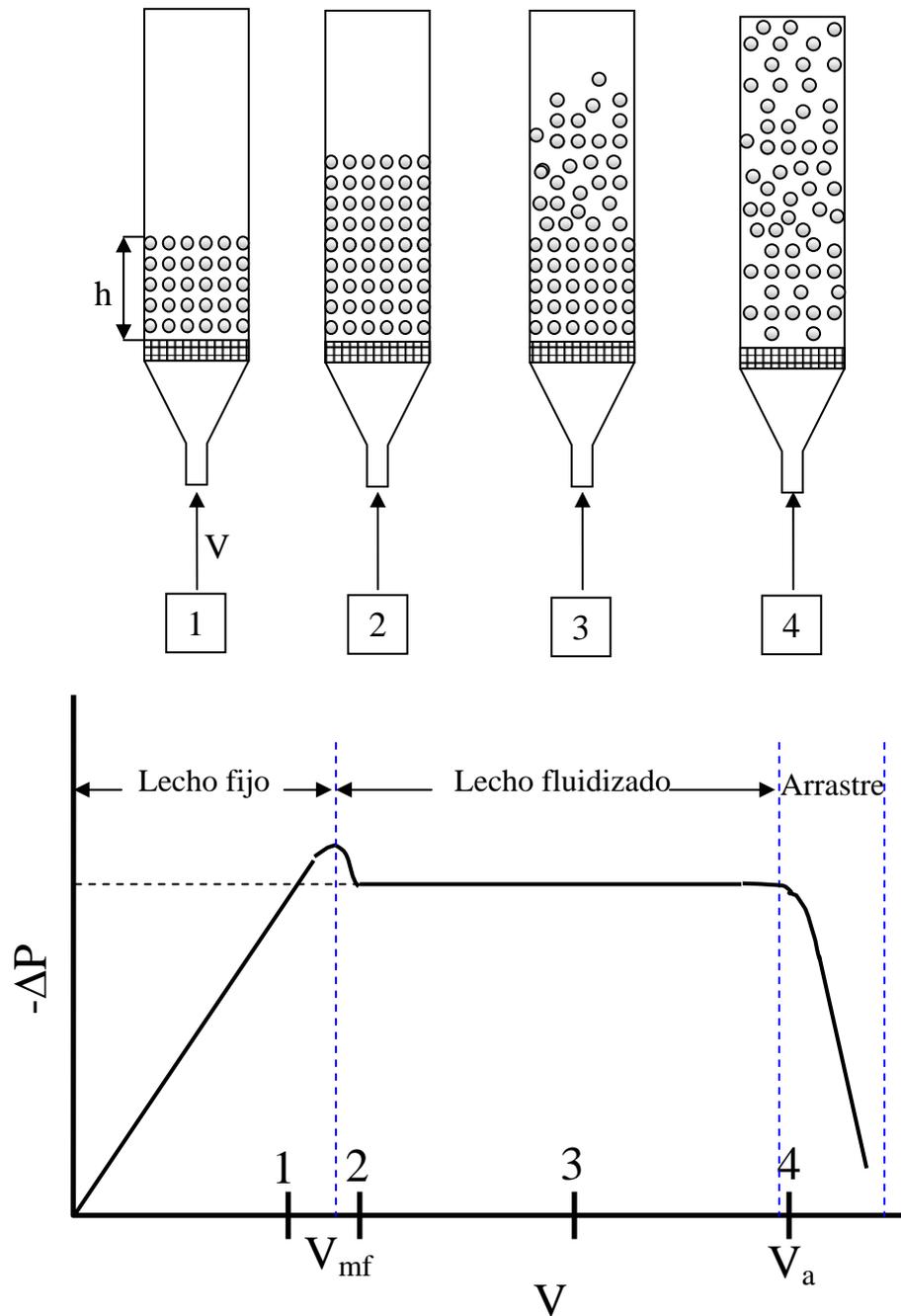


Figura 2.6. Esquema del proceso de fluidización, y representación de la variación de la altura del lecho en función de la velocidad del gas de fluidización (48).



Desde el punto de vista químico las reacciones involucradas en este tipo de procesos son muy similares a las que ocurren en el proceso de cementación en caja. Sin embargo, para una temperatura de deposición equivalente, el CVD-FBR permite unas altas transferencias de calor debido a la dinámica del proceso. El movimiento de las moléculas de los precursores gaseosos en el lecho fluidizado, permite que se logre una mayor velocidad de transferencia de masa en comparación con la cementación en caja, donde las moléculas tienen que difundir a través de la porosidad del “*pack*”. Por lo tanto, la influencia que tiene la difusión gaseosa en la velocidad de deposición es menor y la etapa que limita la velocidad de deposición es la difusión en estado sólido. Por consiguiente, si hay un equilibrio entre la capa superficial y la “*masteralloy*”, implica que al contrario a lo que ocurre en el “*pack cementation*”, la actividad de la superficie de la capa es igual a la de la “*masteralloy*” (4). Esto fue observado de manera experimental para la aluminización de hierro por Christoglou (53) a 1000 °C usando polvos de *FeAl* como “donadores”. El crecimiento de las capas fue perfectamente descrito por un modelo de difusión en estado sólido.

La deposición química en fase vapor mediante CVD-FBR, es una técnica muy importante para la modificación de las propiedades superficiales de los polvos que son usados como materiales sólidos en diferentes aplicaciones industriales. Las propiedades superficiales de estos polvos son modificadas mediante la deposición de películas y recubrimientos, esta es un área de la ciencia y la tecnología que tiene un gran interés para diferentes campos tales como: la fabricación de monolitos, “composites”, catálisis, producción de energía, microelectrónica y opto-electrónica, etc. Por otro lado, los materiales estructurales empleadas en ingeniería deben presentar una elevada resistencia frente a la corrosión, oxidación, desgaste, una alta tenacidad y buena adhesión, etc (54).

La técnica de CVD-FBR ha sido usada para realizar tratamientos superficiales a fibras, partículas (55), polvos (56, 57) y es además una técnica potencialmente aplicable a una gran variedad de sistemas capa / sustrato. La gran mayoría de trabajos que han sido publicados están relacionados con la protección de polvos y materiales metálicos frente a la corrosión y la oxidación a altas temperaturas.



La combinación de los procesos convencionales de fluidización con los procesos de CVD ha resultado ser un método efectivo para la formación de capas sobre sustratos metálicos resistentes al desgaste y a la corrosión. La combinación de estas dos técnicas ha permitido obtener tanto ventajas económicas como prácticas frente a otros procesos equivalentes realizados a presión atmosférica. Estas ventajas son (58):

- Reducción del tiempo del ciclo para conseguir la microestructura y la calidad de la superficie requerida.
- Los costos de capital y operacionales son relativamente bajos.
- Rápido ajuste de la atmósfera del horno para las condiciones requeridas.
- Una alta y uniforme transferencia de calor.
- Capas uniformes.

Históricamente, el desarrollo del proceso de CVD-FBR fue realizado a principios de los años 1960, y nació debido a la necesidad que había de recubrir las partículas esféricas de combustible nuclear con recubrimientos de carbón pirolítico y carburo de silicio (40). El objetivo de recubrir dichas partículas era obtener una capa que pudiera contener la fisión de productos generados durante la operación del reactor a temperaturas superiores a los 1500 °C y proteger así de la erosión. Por otra parte, en estudios más recientes dicha técnica está siendo usada para recubrir partículas en reactores de lecho fluidizados modificados con chorros de plasma (59).

En los años 70 y a principios de los 80 esta técnica no tuvo grandes desarrollos. Sin embargo, a finales de los años 80 despertó de nuevo el interés de los investigadores. El renovado interés fue motivado por la aplicación de esta técnica en la obtención de recubrimientos sobre sustratos metálicos que van a ser usados en diferentes procesos industriales. Sanjurjo y otros usaron el CVD-FBR para recubrir metales y de estos trabajos surgieron varias patentes y publicaciones (60-64). En el caso de los reactores de CVD convencionales existen dos zonas bien diferenciadas: una zona donde se produce la vaporización y la otra donde se produce la deposición. En el sistema diseñado por Sanjurjo y otros, uno de los aportes más significativos de su trabajo, ha sido el desarrollo de un sistema en el cual tanto los precursores de



haluros metálicos, generados por la reacción del HCl con las partículas metálicas del lecho como la posterior reducción por H_2 para la adsorción sobre el sustrato se realizaron in situ en un único reactor (41, 60, 65). De esta forma se logra obtener una buena transferencia de masa y de calor aprovechando una de las principales ventajas de los lechos fluidizados, las cuales permiten mejorar la uniformidad de las capas. Los estudios realizados por estos autores no han estado sólo enfocados al desarrollo de la técnica sino también a la obtención de recubrimientos principalmente de Al , Ti y Si sobre diferentes tipos de sustratos (41, 51, 66, 67).

El proceso de CVD-FBR ha sido usado también en la obtención de capas de cementación resistentes al desgaste de C , N , CN , Ti , V , Cr , Nb , Ta , Mn , W y Mo sobre varios tipos de metales tales como Fe , Ni , Co y sus aleaciones (68-75). También se han obtenido recubrimientos de Al , Cr , Si , B y Ti aplicados con el propósito de mejorar tanto el comportamiento contra la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas como frente al desgaste. En las últimas décadas se han dado pasos importantes en el desarrollo de diferentes tipos de recubrimientos mediante este proceso de deposición. A continuación, se va a realizar una breve mención de algunos de los principales trabajos que se encuentran en la literatura en este campo.

2.3.1 Recubrimientos de Cr .

Arai y otros (76) han usado esta técnica para modificar superficialmente hierro y aceros, utilizando un lecho formado por polvos de Al_2O_3 y Cr y como activador el NH_4Cl , a una temperatura de deposición comprendida en el rango entre 800-1000 °C y un tiempo de 2 horas. En estas condiciones se favoreció la formación de densas capas uniformes de soluciones sólidas de $Fe-Cr$ y carburos de Cr sobre la superficie de Fe y el acero respectivamente. Tsipias y otros (77) han utilizado esta técnica para la obtención de diferentes recubrimientos sobre distintos sustratos metálicos en un rango de temperaturas entre 1000 y 1200 °C. Los datos de dicho trabajo se encuentran recopilados en la tabla 2.3.



Tabla 2.3. Materiales del sustrato y recubrimientos depositados por CVD-FBR (77).

Material	Recubrimiento	Espesor (μm)	Observaciones
Acero H13	Carburos $Cr(Hf)$	25-30	Buena adherencia
100 CrMo910	$CrYt$	150-200	-
Acero H13	$CrYt$	150-200	-
100 CrMo910	$CrAlYt$	150-200	Recubrimiento uniforme y con buena adherencia
RENE 80	$CrAl$	150-200	-
Inconel 718	$CrHf$	15-20	-
Aleaciones de Ni-Al-Ti	Cr/Hf	10-15	Deposición no uniforme
Aleaciones de Ti-Al-V	$Cr(\text{trazas } Hf)$	20-25	Deposición no uniforme

King y otros (78) depositaron recubrimientos de Cr y carbonitruro (N,C) a $570\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre un acero de herramientas H13 en dos etapas. En la primera etapa se depositó una capa de carbonitruro y en una segunda etapa se incorporó el Cr a partir del polvo de Cr por reacción directa con el HCl gaseoso. La aportación más importante de este trabajo fue el efecto de la adición de H_2 sobre la microestructura final del recubrimiento.

La aplicación de la CVD-FBR para formar capas de carburos con el objetivo de aumentar el tiempo de vida de los aceros usados para la fabricación de herramientas (AISI M2, H13 y D2 modificado) ha sido estudiada por Chen y otros (79). Ellos usaron un sistema formado por un lecho de Al_2O_3 y polvos con diferentes contenidos de Cr . El objetivo de este estudio fue evaluar la incidencia de los distintos contenidos de Cr en la velocidad de formación de las capas de carburo de Cr en el rango de temperaturas de $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 4 horas.

Por otro lado Pérez y otros encontraron que la formación de recubrimientos de Cr sobre el acero inoxidable AISI-304 no era posible a temperaturas de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, para un tiempo de deposición de 30 minutos bajo una atmósfera de gas que contenía un 10 % H_2 , 0,5 y 1% de HCl y 89 % de Ar (44, 80, 81). Esto probablemente se debió a la reacción del Fe con el HCl , lo que ocasiona la formación de picaduras en la superficie



del acero, como consecuencia de un proceso de clorinación, lo que produce la pérdida de Fe por la formación de $FeCl_2$ gaseoso. Sin embargo, en la superaleación IN-100 sí se formó una capa de Cr incluso para tiempos cortos de deposición.

2.3.2 Recubrimientos de Ti

Son muchos los trabajos que han sido realizados para la obtención de recubrimientos de Ti mediante CVD-FBR. Sanjurjo y otros han realizado recubrimientos de Ti , TiN y TiO_x , sobre Cu , aleaciones $Cu-Ni$, Si y aceros (51, 82). En este caso los precursores para formar los recubrimientos se formaron dentro del reactor de CVD-FBR, por la reacción entre los gases reactivos (HBr) con las partículas de polvos donadores del lecho (Ti). Los resultados obtenidos utilizando temperaturas entre $750\text{ }^{\circ}C$ y $850\text{ }^{\circ}C$ se muestran en la tabla 2.4. Para la obtención de nitruro de Ti se utilizó un gas precursor con NH_3 .

Tabla 2.4. Recubrimientos de Ti depositados por CVD-FBR (51).

Material	Lecho	Temperatura ($^{\circ}C$)	Tiempo (min)	Observaciones
Tubo de Cu	Ti	750	45	Capa homogénea de 3-5 μm
Barra de acero	Ti	750	45	Capa con una interfase de $Ti\ C$ (1 μm)
Tubo de silicio	Ti	750	45	Recubrimiento con características especulares
Barra de acero	Ti/NH_3	850	75	Capa homogénea de TiN (3 μm)
Tubo de silicio	Ti/NH_3	850	75	Recubrimiento de TiN con color oro y características especulares

Kinkel y otros lograron depositar capas uniformes con un espesor aproximado de 16 μm sobre barras de acero C70 a una temperatura de $900\text{ }^{\circ}C$, durante 6 horas, usando como donador polvos de $FeTi$ y como activador NH_4Cl (43).

Por otro lado Voudouris y otros han desarrollado un modelo matemático para la predicción del crecimiento de las capas de TiC sobre carbono y aceros aleados



para el proceso de CVD-FBR sin la presencia de precursores de carbono en la fase gas (83). La comparación de los datos numéricos con los resultados experimentales indica que el modelo propuesto predice la velocidad de deposición de las capas de TiC sobre aceros al carbono aleados a una temperatura de 1000 °C.

Pérez-Mariano y otros han logrado la formación de multicapas de TiN/TaN y TiN/W , depositadas sobre aceros inoxidable mediante CVD-FBR a presión atmosférica para el rango de temperaturas comprendido entre 750 °C-950 °C (84). Estos autores también han obtenido recubrimiento de nanocompuestos de $TiSiN$ sobre aceros inoxidables AISI 316 a una temperatura de 850 °C con formación de una capa cristalina de TiN y una amorfa de SiN_x .

2.3.3 Recubrimientos de B

Anthymidis y otros (85-88) han desarrollado recubrimientos de boro sobre diferentes materiales mediante CVD-FBR usando un lecho compuesto por polvos de B_4C y Al_2O_3 y como activadores utilizaron el NH_4Cl y el NH_4F , sobre sustratos de Ni , Cr y Ti . La formación de las capas de boro se produce por la reacción entre los precursores con la superficie del sustrato, produciéndose la formación de una fina capa de boro. Posteriormente, se produce un proceso de difusión que está controlado por el boro. El mecanismo de formación de estas capas es dependiente del tipo de sustrato usado.

2.3.4 Recubrimientos de Si

Sanjurjo y otros obtuvieron recubrimientos de Si a bajas y altas temperaturas sobre cobre, acero y fibras de grafito, depositados en un rango de temperaturas entre 500 °C y 750 °C (42, 51). En todos los casos, se usó un lecho de polvos de silicio fluidizado por Ar y HBr cuyos resultados se muestran en la tabla 2.5. Por la reacción de dismutación de los sub-haluros de Si , se logra la deposición de Si sobre la superficie de los sustratos de acuerdo con la siguiente reacción.

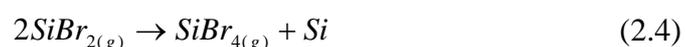




Tabla 2.5. Recubrimientos de Si depositados por CVD-FBR (42, 51).

Material	Lecho	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Observaciones
Alambre de Cu	Si	750	120	Alambre dentro del lecho totalmente recubierto
Tubo de cobre	Si	600	15	Capa muy delgada (<1µm)
Tubo de cobre	Si	600	37	Capa homogénea (2-3 µm)
Fibras de grafito	Si	600	150	Capa amorfa de Si_3N_4
Barra de acero	Si	500	-	Capa de Si < 14% at Recubrimiento protector

Sanjurjo y otros (67) también han logrado obtener recubrimientos de Si sobre barras de acero utilizando un lecho de Si, fluidizado por Ar y el $HCl_{(g)}$ como gas activador, en un rango de temperaturas comprendido entre 400 °C y 750 °C y tiempos de deposición relativamente cortos. En el rango de temperaturas de 450 °C -500 °C se obtuvieron capas adherentes y con un espesor menor a 1 µm. A temperaturas entre de 500 °C y 600 °C y para un tiempo de deposición entre 10-60 minutos, consiguieron recubrimientos que estaban formados principalmente por Fe_3Si con unos espesores comprendidos entre 1-10 µm. Para temperaturas de 650 °C-750 °C las capas obtenidas estaban formadas por dos subcapas con un espesor aproximado entre 20-30 µm. La capa interior estaba principalmente formada por Fe_3Si y la exterior por $FeSi$. Estas capas tenían una mala adherencia y se desprendían fácilmente.

Recubrimientos de Si también han sido depositados sobre el acero inoxidable AISI 304 a bajas temperaturas mediante CVD-FBR por Pérez y otros (89, 90) usando un lecho de polvos de Si fluidizado con Ar y como activadores una mezcla de HCl y H_2 . Ellos encontraron que dependiendo de la temperatura de deposición se podían obtener capas formadas por fases ricas en Fe tales como el Fe_3Si y el Fe_5Si_3 , que tenían una buena adherencia y capas formadas por fases con altos contenidos de Si ($FeSi$, $FeSi_2$) que se desprendían fácilmente. De esta forma concluyeron que el rango



de temperaturas entre 450°C – 500°C era el rango óptimo para depositar recubrimientos de *Si* con una buena adherencia al sustrato.

Por otro lado, Kinkel y otros obtuvieron recubrimientos de *Si* sobre hierro Armco (43), usando un lecho formado por Al_2O_3 y polvos de FeSi y *Si* y una mezcla de N_2 y H_2 para fluidizar el lecho; como gas activador se utilizó el NH_4Cl . En estas condiciones se logra obtener un recubrimiento formado por una solución sólida de 3,5% at de *Si* en el $\alpha\text{-Fe}$.

Pérez–Mariano y otros (91, 92) han logrado obtener recubrimientos de *Si* y nitruro de *Si* sobre el acero inoxidable AISI 316 por medio de CVD–FBR. Para obtener estos recubrimientos utilizaron varios tipos de lechos: Se usaron un lecho de polvo de *Si* y un doble lecho formado por un lecho fijo de *Si* para generar los precursores y un lecho inerte de Al_2O_3 que se encontraba en la condición de fluidización. Estos autores obtuvieron capas de 30 % at *Si* a una temperatura de 500°C y para un tiempo de 30 minutos.

2.3.5 Recubrimientos de *Al*

Los recubrimientos de *Al* mediante CVD–FBR sobre diferentes tipos de sustratos tales como *Fe*, *Ni*, *Cu* y sus aleaciones han sido los más ampliamente estudiados debido a la importancia de este tipo de capas contra la corrosión, la oxidación y para aplicaciones a altas temperaturas.

Lau y otros han estudiado las reacciones del lecho de *Al* y los gases activadores $\text{HCl}_{(g)} + \text{H}_2$ en el rango de temperaturas entre 127°C – 627°C , utilizando un espectrómetro de masas, para obtener información del proceso de crecimiento de las capas de *Al* sobre *Cu* mediante CVD–FBR (41). A partir de los resultados obtenidos, se puede comprobar que los precursores formados eran el $\text{Al}_3\text{Cl}_{(g)}$ y el $\text{AlCl}_{(g)}$, con unos valores de presión parcial muy similares a los resultados obtenidos con la simulación termodinámica en el rango de temperaturas entre 377°C – 623°C . Observaron que el $\text{AlCl}_{(g)}$ era el gas precursor más importante en el mecanismo de



formación de la capa de *Al*. Estos autores consiguieron depositar una fina capa de *Al* sobre alambres de cobre utilizando una mezcla de *Ar* con 0,12 % *HCl* y 7% de *H₂*.

Kinkel y otros (43) depositaron *Al* mediante CVD-FBR sobre *Ni*, *Fe* Armco y aleaciones base *Ni* a una temperatura de 1000 °C, utilizando como donador *FeAl*, como gas fluidificador *Ar* y como activador *NH₄Cl(g)*. De esta forma, lograron un recubrimiento formado por dos subcapas: una capa exterior de *FeAl* con un espesor aproximado de 36 a 25 μm y una capa interior de *Fe₃Al* con un espesor entre 155 a 203 μm para un tiempo de deposición de 2 y 6 horas respectivamente.

La formación de recubrimientos de *Al* mediante CVD-FBR sobre otros tipos de sustratos tales como *Fe* Armco, *Ni*, Inconel 738, *NiCr23Fe*, SS304 y *Mg* ha sido ampliamente estudiada por Christoglou y otros (93-95). Para ello han usado un lecho formado por polvos de *Al₂O₃* y (*Al* y *Al-Cr*). Como activadores del proceso usaron compuestos de haluro tales como (*NaCl*, *NH₄Cl*, *NH₄Cl-NaCl* y *HCl*) en una atmósfera de *Ar*. Los precursores del elemento a depositar se formaron dentro del reactor, por la reacción directa entre los polvos donadores y los gases activadores, con la ayuda de este sistema lograron obtener capas de *Al* y *Al-Cr* en cortos períodos de tiempo. En esta misma dirección, la formación de recubrimientos de *Al* por CVD-FBR sobre *Fe*, *Ni* y *NiCr23Fe* ha sido igualmente estudiada por Voudouris y otros (96), logrando obtener recubrimientos de *Al* sobre estos materiales con bajos costos.

Por otra parte, Voudouris y otros (52) y Christoglou y otros (53) basándose en la hipótesis de que la muestra se encontraba en equilibrio termodinámico con el polvo donador, elaboraron un modelo para el proceso de deposición de *Al* mediante CVD-FBR sobre *Ni* y *Fe* respectivamente. Los modelos presentados por estos autores estaban basados en las ecuaciones de difusión y balance de masa. Con la ayuda de estos modelos lograron predecir de manera satisfactoria la velocidad de crecimiento de la capa, la morfología y el perfil de concentración. Los resultados obtenidos mediante estos modelos fueron verificados experimentalmente con resultados satisfactorios.



Por otro lado, Pérez y otros han estado trabajando en la obtención de recubrimientos de *Al* a temperaturas inferiores a 600 °C mediante CVD-FBR (44, 80, 97-100). Para ello utilizaron un lecho formado por *Al* en polvo el cual se hizo fluidizar con *Ar* y como activador utilizaron una mezcla de *HCl/H₂*. Estos experimentos fueron realizados en el rango de temperaturas de 500 °C-600 °C sobre diferentes tipos de sustratos tales como aceros ferríticos, aceros inoxidable y superaleaciones base *Ni*. Con este sistema lograron obtener recubrimientos homogéneos formados por los compuestos intermetálicos *Fe₂Al₅* y *FeAl₃*, para las aleaciones de *Fe* y mientras que para las aleaciones de *Ni*, se determinó que las capas estaban formadas principalmente por *Ni₂Al₃* y *NiAl*. Además, estos mismos autores han estado estudiado la co-deposición de recubrimientos de *Al-Si* sobre sustratos de acero AISI 304 (101-104). De acuerdo a sus resultados encontraron que las capas depositadas se encontraban principalmente formadas por el compuesto intermetálico *Fe₂Al₅*, donde el *Si* se incorporaba dentro de la estructura de este compuesto intermetálico.

Finalmente, como conclusión a esta parte se puede decir que la combinación de los procesos de fluidización con la deposición química en fase vapor CVD ha resultado ser un método efectivo para la formación de recubrimientos resistentes tanto a la corrosión como frente al desgaste para diferentes tipos de materiales metálicos. Por otro lado, gracias a las ventajas que ofrece esta técnica se han logrado obtener recubrimientos de diferentes tipos de elementos tales como *Al*, *Ti*, *Cr*, *B*, *Si* etc, en el rango de temperaturas de 450 °C a 1000 °C.

2.4 Aceros ferríticos martensíticos con altos contenidos de Cr(9-12%)

El desarrollo de los aceros con altos contenidos de *Cr* (9-12%) se inició a comienzos del siglo XX con la producción de aceros con 12% en *Cr* y 2-5% en *Mo* para la fabricación de álabes de turbinas de vapor fabricados por la *Krupp Mannesmann* en Alemania. Sin embargo, en 1912 en la Brearkey en el Reino Unido, mientras estaban desarrollando aceros para altas temperaturas, descubrieron por



accidente, que los aceros martensíticos con contenidos en Cr del 13% y 0,2% de C presentaban un excelente comportamiento frente a la oxidación debido a que no se observaba en ellos la formación de herrumbre (105).

El desarrollo posterior de este tipo de aceros con contenidos de Cr entre 9-12%, con bajos contenidos de C (0,1%), ha continuado con la incorporación de otros elementos de aleación, con el propósito de mejorar su resistencia mecánica a altas temperaturas. La incorporación de elementos de aleación tales como Mo , W , V , Nb y N entre otros elementos, les proporcionan a este tipo de aceros un aumento de su resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas (5, 106, 107). Por tal motivo, estos aceros han sido usados con éxito en diferentes aplicaciones industriales tales como la industria petroquímica, en plantas químicas, en turbinas de gas, en plantas de generación de electricidad y en componentes de reactores de fusión nuclear entre otros. Sin embargo, su principal aplicación ha sido para la fabricación de algunos componentes usados en la construcción de turbinas de gas, calderas, turbinas de vapor, plantas de generación de energía y en la construcción de rotores para las turbinas de vapor (105). Estos aceros son tratados térmicamente con el propósito de obtener la estructura martensítica. Dicho tratamiento térmico consiste en un calentamiento para austenizar el material, seguido de un enfriamiento por temple, para producir la transformación martensítica y posteriormente un tratamiento de revenido para favorecer la transformación de la martensita a martensita revenida y adicionalmente, permitir la precipitación de carburos de forma homogénea dentro de la martensita (108). De esta forma, se obtiene un material con una combinación de propiedades muy adecuadas a las aplicaciones donde se requiere una buena resistencia a altas temperaturas, gran tenacidad, y elevada resistencia a la fluencia en caliente (4).

En la tabla 2.5 se muestra la evolución que han sufrido estos aceros en las últimas décadas con el propósito de mejorar su resistencia a la fluencia en caliente, a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas y de esta forma permitir incrementar la temperatura de operación de las centrales de generación de energía a temperaturas superiores a los 600 °C. El desarrollo de estos nuevos aceros 9-12% Cr , ha consistido principalmente en la adición de elementos que permitan



mejorar su resistencia y su comportamiento frente a la fluencia en caliente. Se han realizado numerosos estudios desde 1960 sobre el efecto que tienen los elementos de aleación en la resistencia a la fluencia en caliente en los aceros de 9-12% *Cr*. Los elementos de aleación adicionados en los aceros de 9-12% *Cr*, se pueden agrupar en función del efecto que producen en las propiedades, en 5 categorías:

- El cromo es un elemento de aleación básico para los materiales que van a ser expuestos a altas temperaturas, ya que altos contenidos de *Cr* mejoran la resistencia a la corrosión y a la oxidación.
- El *Mo*, *W* y *Re* son elementos que aumentan la resistencia mecánica. El *Mo* y el *W* son elementos de aleación de los aceros resistentes al calor, porque dichos elementos mejoran la resistencia a la fluencia en caliente. Sin embargo, las cantidades de cada elemento ha de cuidarse para no superar cierto límite ya que en cantidades adecuadas se favorece la precipitación de ferrita delta cuya presencia provoca la fragilización del acero.
- El *V*, *Nb*, *Ti*, y *Ta* son elementos que tienen una gran afinidad química para combinarse con el *C* y/o *N* produciendo carburos, nitruros y/o carbonitruros, los cuales precipitan dentro de la matriz ferrítica produciendo un marcado efecto de endurecimiento por precipitación.
- Como el *C* y el Nitrógeno favorecen la formación de la austenita, se añaden al acero para inhibir la formación de la ferrita delta que produce fragilización. Además, su contenido está relacionado con la precipitación de carburos y nitruros de cromo. Si la adición de *C* en el acero excede el 0,1 %, se produce en este una disminución de la resistencia a la fluencia en caliente. El *N* se considera un elemento esencial en este tipo de aceros, ya que, al adicionar este elemento, se aumenta la resistencia a la fluencia en caliente en este tipo de aceros con 9% *Cr*.



- El *Si* y *Mn* presentan un comportamiento contradictorio cuando son usados como elementos de aleación en estos aceros. Ambos, permiten aumentar la resistencia a la fluencia en caliente de estos aceros, sin embargo, el efecto producido por estos elementos es diferente. El silicio favorece la formación de la ferrita y disminuye la tenacidad, mientras que el manganeso favorece la formación de la austenita y mejora la tenacidad.

- El *Ni*, *Cu* y *Co* son elementos de aleación que favorecen la formación de la austenita. Estos elementos son adicionados en los aceros con 9% *Cr*, con el propósito de inhibir la formación de ferrita delta (por la disminución del cromo equivalente) (5). En el caso del níquel y el cobalto se considera que aumentan la tenacidad de los aceros ferríticos martensíticos, mientras que el cobre aunque también estabiliza la austenita tiene más baja solubilidad en la ferrita delta.



Tabla 2.6. Desarrollo y progreso de los aceros ferríticos (5, 105)

10 ⁵ Esfuerzo de ruptura a la fluencia en caliente a 600 ^o C				
35 MPa	60 MPa	100 MPa	140 MPa	180 MPa
	-C + V + Mo + Nb			
2,25Cr-1Mo	2,25Cr-1MoV	2,25Cr-1.6MoVNb		
	9Cr-2Mo			
	+ Mo + Nb			
9Cr-1Mo (ASME T9)	9Cr - 2MoVNb [EM12]			
	+ V + Nb	V.Nb optimizado		
	9Cr - 1MoVNb [F9]	9Cr - 1MoVNb 9Cr - 2MoVNb [ASME T91]	9Cr - 0,5Mo- 1,8WVNb [NF616 ; ASME T92]	
	+ Mo		+ Cr	+ W + Co
12Cr [AISI 410]	12Cr-0,5Mo		12Cr-0,5Mo- 1,8WVNb [TB12]	12Cr-WCo- NiVNb [NF12]
	+ Mo			
	+ V			
	12Cr-1MoV [HT91;DIN X20CrMoV12 1]			
	+ W			
		-C + Nb + W	-Mo + W + Cu	+ Co
	12Cr-1MoVW [HT9; DINX20CrMoVW12 1]	12Cr -1Mo 1WVNb [HCM12]	12Cr -0.5Mo 2WVNbCu [HCM12A; ASME T122]	12Cr -WCo VNb [SAVE 12]



2.5 Corrosión a altas temperaturas

Los materiales que van a estar expuestos a elevadas temperaturas deben cumplir con ciertos requerimientos, para obtener un buen comportamiento bajo condiciones extremas de corrosión y oxidación. Algunos de los aspectos más importantes que deben ser considerados para un material que va a ser sometido a altas temperaturas son su resistencia química, el ambiente al que se encuentra expuesto, el comportamiento mecánico, y las propiedades físicas. En la mayoría de las aplicaciones industriales donde se requiere que los materiales operen a elevadas temperaturas se necesita que los componentes tengan una larga vida útil. Sin embargo, la integridad de dichos componentes puede estar comprometida por los problemas de corrosión que podrían reducir de forma significativa la vida en servicio de dichos materiales y en muchos casos, se podría producir la degradación total de la pieza con las consiguientes pérdidas económicas ocasionadas por la pérdida de los materiales y por la interrupción de los procesos de producción. No obstante, el estudio de los procesos de corrosión en estos sistemas es complejo de tratar y dependen del medio agresivo.

Los procesos de corrosión encontrados en la industria incluyen: la oxidación, carburación, sulfidización, nitruración, corrosión por depósitos de cenizas o sales fundidas y la oxidación en vapor. En la mayoría de los casos, la actividad del oxígeno es lo suficientemente alta para que la oxidación esté involucrada en los procesos de corrosión. Un ambiente fuertemente oxidante involucra altas actividades de oxígeno. Un ambiente reductor involucra bajas actividades de oxígeno, y están controladas por las relaciones entre CO/CO_2 o H_2/H_2O en el medio agresivo (2). Los medios reductores son, generalmente, más corrosivos que los oxidantes, porque generan más lentamente las capas de óxido protectoras. En el caso de la sulfidización la severidad del medio viene determinada por la actividad del azufre y el oxígeno. En la carburación y la nitruración también es la actividad del carbono y el nitrógeno el factor que controla el proceso.

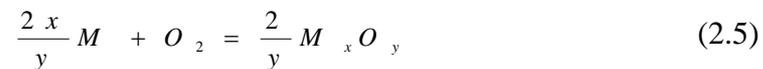
Los factores básicos que implican la predicción de la oxidación tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas son los termodinámicos y



cinéticos. La termodinámica permite predecir en los fenómenos de corrosión que compuestos se pueden formar en condiciones de equilibrio mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica. A continuación, se va a tratar de una manera más detallada ambos factores.

2.5.1 Termodinámica de la oxidación a elevada temperatura

La formación de un óxido M_xO_y se produce en un metal si la reacción de la energía libre de Gibbs de formación ΔG^0 de la siguiente reacción es negativa:



La presión parcial del oxígeno en el equilibrio para la siguiente reacción se puede expresar como:

$$pO_2 = \frac{a_{M_xO_y}^{2/y}}{a_M^{2x/y}} \exp \left(\Delta G^0 / RT \right) \quad (2.6)$$

Donde a_M es la actividad del metal que se oxida en la aleación (es 1 para metales puros) y $a_{M_xO_y}$ es la actividad de los óxidos en solución sólida de óxidos (si el óxido formado es puro esta actividad será igual a 1).

Para valores de ΔG^0 más negativos los óxidos son más estables y en el caso de los óxidos metálicos esta estabilidad se reduce con el aumento de la temperatura. La estabilidad de los óxidos puede ser determinada mediante el estudio los diagramas de ΔG vs la temperatura y que se conocen como diagramas de Ellingham/Richarson figura 2.7. Este diagrama es una herramienta muy importante, ya que permite determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los distintos óxidos. El uso de estos diagramas permite predecir si la reacción de formación de un óxido, en condiciones estándar, se puede producir. Los óxidos cuyas reacciones de formación



tienen menores valores de energía libre son los más estables y los que van a tener una mayor tendencia a formarse de acuerdo con estas consideraciones estandar (109, 110).

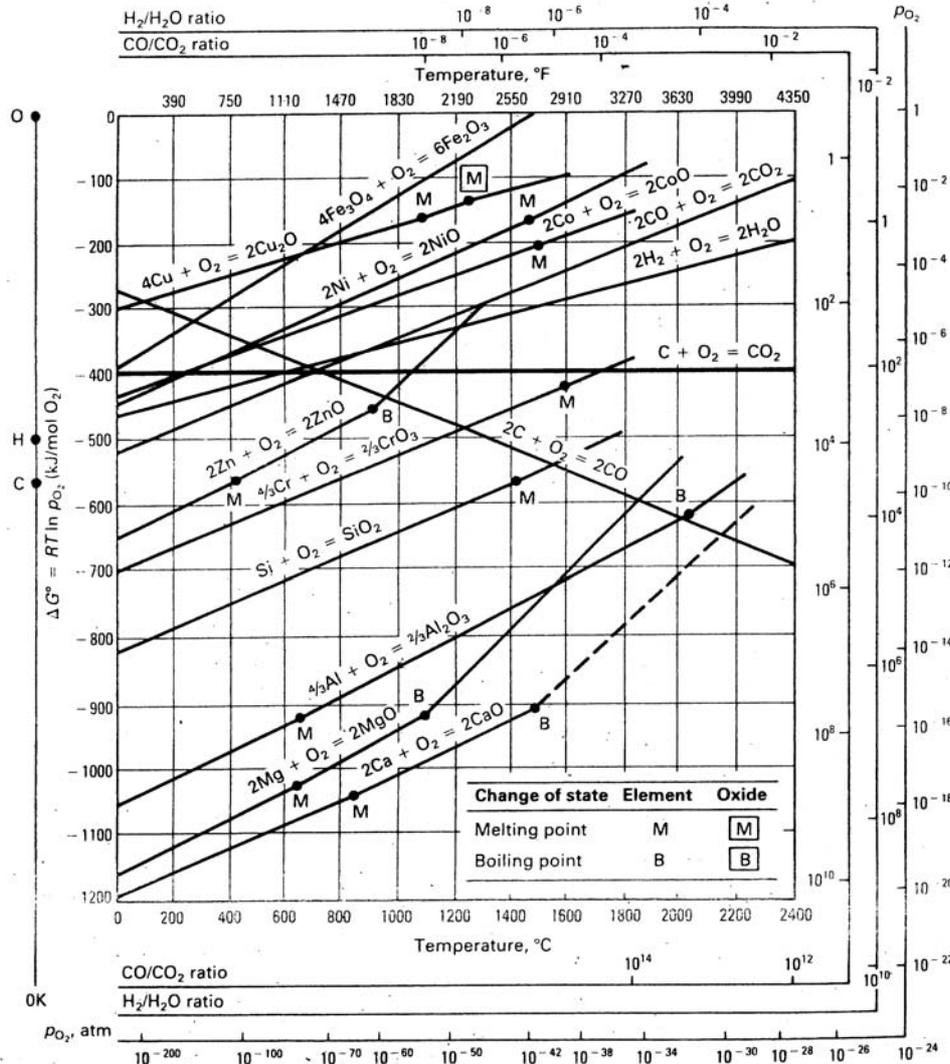


Figura 2.7. Diagrama de Ellingham/Richardson para algunos óxidos de importancia en la oxidación de metales y aleaciones a alta temperatura (110).

2.5.2 Cinética de la oxidación a elevada temperatura

El estudio del mecanismo cinético de una reacción de oxidación es una herramienta importante para evaluar el grado de oxidación que sufre un material metálico. Se puede cuantificar el daño producido por la corrosión mediante la medida de la velocidad de corrosión que experimenta un material en una atmósfera agresiva.



Esta medida, frecuentemente, consiste en determinar la ganancia o pérdida de masa que sufre el material como consecuencia de la oxidación producida por la reacción entre el metal y el medio agresivo. El estudio del mecanismo cinético se basa en cuantificar la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado en función del tiempo. Aunque se pueden identificar un gran número de leyes de crecimiento de la capa de óxido, básicamente hay tres que se encuentran bien definidas en la bibliografía: lineal, parabólica, y logarítmica (10, 110, 111). El conocimiento de estas leyes matemáticas que relacionan la cantidad de metal que se pierde o se gana o el espesor de la película de óxido con el tiempo, permite describir el grado de oxidación para la mayoría de metales y aleaciones.

2.5.2.1 Ley lineal

Si la superficie metálica no se encuentra protegida por una capa protectora de óxido, la velocidad de oxidación normalmente permanece constante con el tiempo, y el proceso de oxidación es controlado por alguna de las reacciones que tienen lugar más que por fenómenos de transporte. Este tipo de comportamiento es el que se espera cuando el óxido es volátil o se funde, si la capa se desprende o agrieta debido a las tensiones internas o si se forma una capa porosa y no protectora (110).

La ecuación cinética que sigue esta ley se expresa como:

$$x = k_1 t \quad (2.7)$$

Donde x puede ser el cambio de masa o el espesor, t el tiempo y k_1 es una constante. Esta constante es una función que depende del metal, de la composición del gas, de la presión y de la temperatura.

2.5.2.2 Ley parabólica

Cuando el proceso de oxidación está controlado por la difusión en estado sólido de especies a través de la capa de óxido formada y la fuerza motriz del proceso es el gradiente de potencial químico, se observa que la oxidación del



material se produce de acuerdo a una ley de tipo parabólico. En este tipo de oxidación, se produce un incremento del espesor de la capa de óxido con el tiempo, esto hace que se dificulte la difusión de especies a través de esta, lo que da lugar a una disminución de la velocidad de oxidación. Por lo tanto, la velocidad de oxidación es inversamente proporcional al espesor de la capa (110).

La ley parabólica puede ser expresada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$x^2 = k_p t \quad (2.8)$$

Donde k_p es la constante de oxidación parabólica. En la figura 2.8 se puede observar la curva que describe este comportamiento. Esta ley, se cumple para un gran número de materiales, cuando se encuentran expuestos a altas temperaturas. Sin embargo, para la mayoría de los materiales metálicos, y muy particularmente en el caso de las aleaciones complejas tales como las aleaciones resistentes al calor, se observa que la cinética parabólica se produce, después de un periodo de transición donde ocurren procesos de oxidación con cinéticas muy elevadas de acuerdo con otras leyes de cinéticas diferentes o debido a constantes de velocidad diferentes (13).

2.5.2.3 Ley logarítmica

La ley logarítmica se cumple cuando a bajas temperaturas se ha formado sobre la superficie metálica una pequeña capa de óxido menor de 100 nm. La cinética de la oxidación está controlada por procesos de transporte que se producen cerca de la película de óxido y la fuerza motriz del proceso de oxidación, es el gradiente de campo eléctrico que pasa a través de la película (110).

La ecuación correspondiente a una ley logarítmica se puede expresar como:

$$x = k_e \log(at + 1) \quad (2.9)$$



Donde k_e y a son constantes. Y en el caso de la ecuación logarítmica inversa se puede expresar como:

$$\frac{1}{x} = b - k_i \log t \quad (2.10)$$

Donde k_i y b son constantes. Bajo condiciones experimentales se hace muy difícil distinguir estos dos tipos de leyes, debido a que las capas formadas son muy finas y los espesores de la capa formada son muy similares. Este comportamiento es característico para un gran número de metales que se oxidan a bajas temperaturas en el rango de 400–500 °C (110).

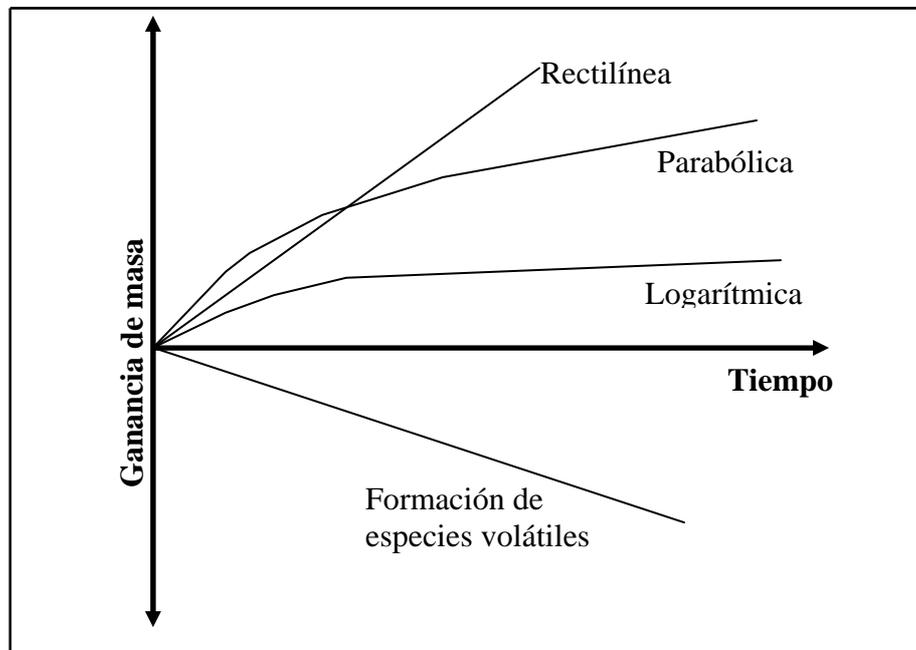


Figura 2.8. Representación esquemática de diferentes tipos de leyes de oxidación que se ajustan a varios procesos de oxidación a alta temperatura (111).

2.6 Mecanismo del proceso de oxidación

Los procesos de oxidación a altas temperaturas son muy complejos dada la gran variedad de fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en dichos procesos, por lo tanto, es muy difícil seguir un modelo cinético general que permita describir completamente los fenómenos de oxidación y de corrosión que ocurren a elevadas



temperaturas. Generalmente, el estudio de estos procesos se realiza mediante la evaluación del proceso de oxidación observado, el cual estará relacionado con el mecanismo de oxidación del sustrato metálico. Por lo tanto, el fenómeno de oxidación que experimenta un material cuando se encuentra expuesto a altas temperaturas en una atmósfera con un alto contenido de oxígeno, se puede describir de acuerdo con el siguiente mecanismo de oxidación y que se muestran también de manera esquemática en la figura 2.9 (110):

- Primero se produce una adsorción del gas sobre la superficie metálica como oxígeno atómico.
- El óxido nuclea en los sitios más favorables y por lo general crece de forma lateral hasta formar una película que cubre toda la superficie metálica.
- Esta capa de óxido provee al metal de un escudo protector que actúa como una barrera entre el gas y el metal.
- Para que continúe el crecimiento de las capas se requiere que los electrones puedan moverse a través del óxido hasta reaccionar con los átomos de oxígeno que se adsorben sobre la superficie, los iones de oxígeno, y los iones metálicos o ambos se pueden mover a través de la capa de óxido. Además el oxígeno también puede difundir dentro del metal.

Los esfuerzos producidos por el crecimiento de la capa pueden crear cavidades o microcavidades en la película de óxido, modificando de esta forma el mecanismo de oxidación o pueden producir una falla en la protección del metal. La resistencia a la oxidación de los metales puede ser incrementada mediante el desarrollo de nuevas aleaciones mucho más resistentes o mediante el uso de recubrimientos protectores.

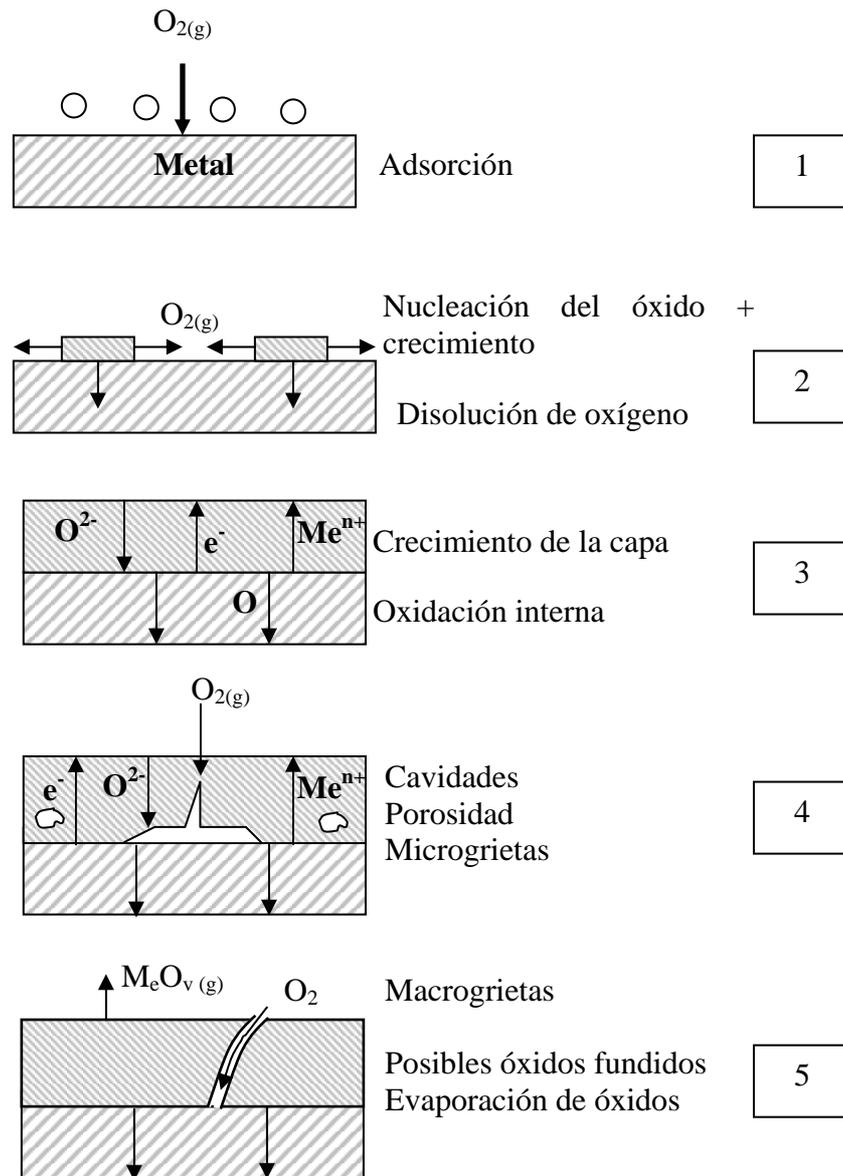


Figura 2.9. Diagrama esquemático de los principales procesos de oxidación que tienen lugar durante la reacción de metales con el oxígeno (110).

2.7 Oxidación cíclica

Generalmente, el estudio del comportamiento de un material en oxidación está dividido en dos categorías: en ensayos de oxidación isotérmica o a temperatura constante y de oxidación cíclica. Los ensayos de oxidación isotérmica se pueden realizar, ya sea en aire o mediante el suministro de un flujo de gases. En los ensayos



de oxidación cíclica, por el contrario, las capas son sometidas a ciclos térmicos, ya sea en aire o con un flujo de aire.

Los estudios realizados mediante la oxidación isotérmica, permiten hacer un buen control de las condiciones de ensayo. Esto hace que se consiga evaluar fácilmente la velocidad de crecimiento y la morfología de la capa de óxido. A partir de estos datos, se puede conocer el posible mecanismo de formación de la capa o determinar las especies que se difunden más fácilmente a través de la misma. Por otro lado, muchas aplicaciones de materiales a elevadas temperaturas requieren de ciclos de calentamiento y enfriamiento, como es el caso de las turbinas de avión. Por esta razón, los materiales estructurales que van a ser usados en estas aplicaciones, deben permitir la formación lenta de capas de óxido que resistan el daño mecánico producido durante el proceso de enfriamiento. Los ciclos de enfriamiento ocasionan un incremento de los esfuerzos compresivos, debido a que los coeficientes de expansión térmica de los sustratos metálicos son superiores en un 30-50% a los de los óxidos. Por lo que, se puede producir un agrietamiento de las capas de óxido, delaminación y desprendimiento. Esto ocasiona que la superficie del sustrato quede expuesta a la acción de los gases oxidantes, y por tanto, aumente la velocidad de oxidación.

Como se había mencionado antes, la presencia de estos esfuerzos térmicos provoca el desprendimiento de las capas protectoras de óxido. Por esta razón, los ensayos de oxidación cíclica son más severos que los ensayos de oxidación isotérmica, como se puede apreciar en la figura 2.10. El daño producido en las capas de óxido es generalmente ocasionado por el aumento de los esfuerzos térmicos durante los procesos de enfriamiento debido a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el metal y la capa de óxido.

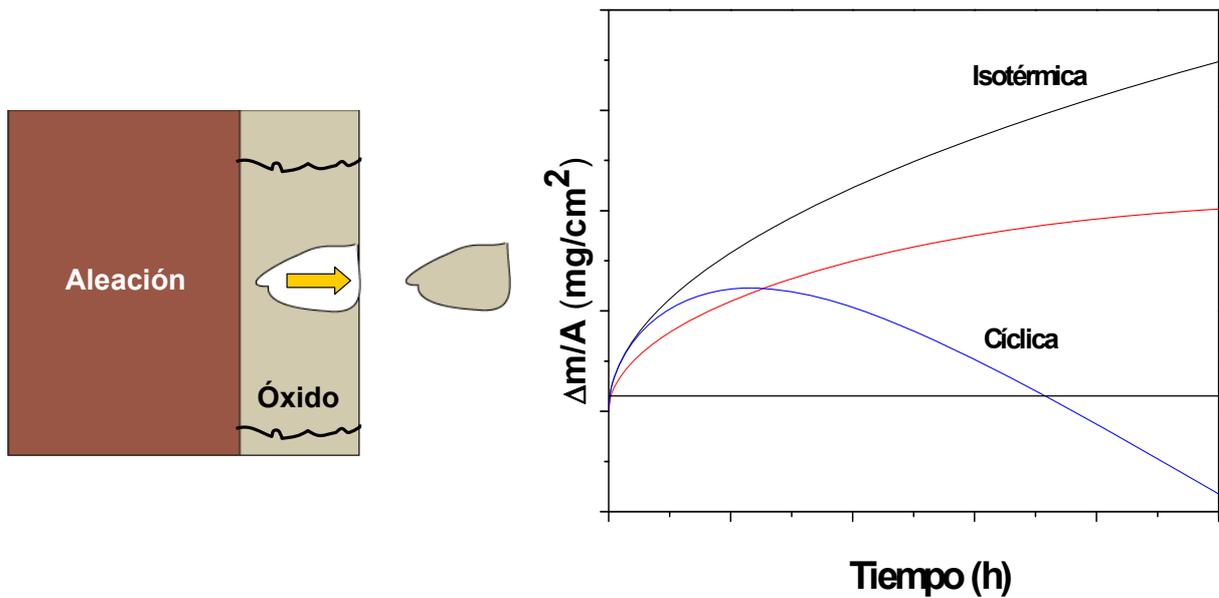


Figura 2.10. Diagrama esquemático que muestra el agrietamiento y el desprendimiento de una capa de óxido, el cual frecuentemente ocurre durante los procesos de enfriamiento y comparación de las leyes cinéticas de los procesos de oxidación isotérmica y cíclica (110).

Por lo que, mediante estos ensayos, se puede evaluar como parámetro más importante, el tiempo de vida de la capa de óxido, estimar la adherencia de la capa de óxido y su resistencia al agrietamiento y al desprendimiento. Dado que estos fenómenos tienen una fuerte incidencia en la vida útil de la capa protectora.

2.8 Oxidación en vapor

El comportamiento de los metales y aleaciones en ambientes que contienen vapor de agua es bastante diferente al que presentan en una atmósfera con un alto contenido de oxígeno. Los problemas producidos por la oxidación en vapor incluyen (5):

- En el caso de las tuberías que conducen vapor se pueden presentar problemas ocasionados por la ruptura por fluencia en caliente de la tubería, producido por el sobrecalentamiento debido a la obstrucción de



los tubos. Esta obstrucción puede estar ocasionado por la exfoliación y acumulación de las capas de óxido formadas.

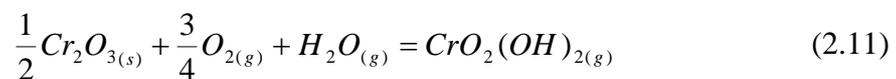
- En las turbinas de vapor o de gas, se puede producir una erosión de los componentes de la turbina causada por las partículas sólidas producidas por la exfoliación de la capa de óxido.

A altas temperaturas, la estabilidad de los óxidos protectores se puede ver afectada por la evaporación de éstos, ya que la velocidad de evaporación se incrementa de forma exponencial con la temperatura. Además, este fenómeno se ve agravado cuando el gas contiene vapor de agua o haluros. Estos gases favorecen la formación de hidróxidos u oxihaluros. Un ejemplo de esta situación se ha observado en la oxidación de las aleaciones *Fe-Cr* y aceros inoxidable. En este tipo de materiales se ha observado que la velocidad de oxidación a altas temperaturas era mucho más elevada para atmósferas que contenían H_2O que para las atmósferas que sólo contenían aire (112, 113). Esto posiblemente es debido a que en los ambientes con vapor de H_2O no está favorecida la formación de la capa protectora de Cr_2O_3 , y además, bajo estas condiciones, se favorece la difusión de los átomos de *Fe* a través de la capa de óxido, posibilitando así la formación de los óxidos de hierro (114).

Las propiedades protectoras de las capas de Cr_2O_3 en presencia de gases que contienen H_2O , pueden alterarse por reducción o incluso pérdida total por la formación de especies volátiles en forma de hidróxido, cuando hay una interacción de la capa de óxido con el gas. Se han propuesto algunos mecanismos tratando de explicar los cambios que se producen en la capa de Cr_2O_3 como producto de la interacción de ésta con vapor de H_2O . Estos cambios pueden ser clasificados en dos grupos. El primer grupo tiene que ver con el deterioro mecánico de la capa de Cr_2O_3 . Dicho deterioro puede ser producido por la disolución de H_2 dentro de la capa de Cr_2O_3 o a la fragilidad de la misma. Esto genera pérdida de las propiedades mecánicas de la capa acompañada de la formación de grietas, lo que posibilita la entrada del H_2O hasta la superficie del sustrato, permitiendo así la formación de nódulos de óxidos y la subsiguiente formación de una capa externa de óxidos de *Fe* ($\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4) y de una capa interna de una espinela de *Fe-Cr* (115). El segundo



mecanismo propone como posible causa del deterioro de la capa de Cr_2O_3 la formación de especies volátiles en forma de hidróxidos. Este mecanismo es explicado a partir de la reacción de esta capa protectora con un gas que contiene H_2O . La presencia de H_2O en el gas produce la evaporación del Cr_2O_3 en forma de hidróxidos tales como $(CrO_2(OH)_2)_{(g)}$ o $CrO_2(OH)_{(g)}$ que se evaporan más rápidamente (110, 113, 116, 117). Esto hace que se produzca una competencia entre la pérdida de Cr por la evaporación y el suministro de Cr a la capa, como producto de la difusión de éste desde la aleación. Por otra parte, en el caso de que la evaporación del Cr sea mucho más elevada que el suministro de Cr por difusión desde la aleación, provoca que la concentración del Cr en la capa de óxido caiga por debajo del límite crítico, ocasionando una rotura de la capa de óxido protectora. Debido a esta rotura la capa de Cr_2O_3 es reemplazada por otra formada por la espinela de $Fe-Cr$ del tipo $Fe_{3-x}Cr_xO_4$. Esta capa de espinela, además puede estar cubierta por una capa de óxido de Fe ($\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4) (118). La posible reacción que se produce cuando hay una capa de óxido de cromo sobre la superficie del acero en presencia de vapor de una atmósfera que contenga vapor de agua es:



El mecanismo de oxidación en ambientes que contienen vapor de agua no está completamente definido y por tal razón en la literatura se describen diferentes mecanismos que son comúnmente usados para estudiar el efecto del vapor de agua en la cinética de oxidación de metales y aleaciones. Algunos de ellos son (119):

- Mecanismo de disociación.
- Mecanismo de penetración de gases oxidantes.
- Mecanismo de formación y volatilización de hidróxidos de hierro $Fe(OH)_2$.
- Formación y volatilización de hidróxidos de cromo $CrO_2(OH)_2$.

2.8.1 Mecanismo de disociación

El principio del mecanismo de disociación en atmósferas ricas en vapor de agua es representado esquemáticamente en la figura 2.11 (120).

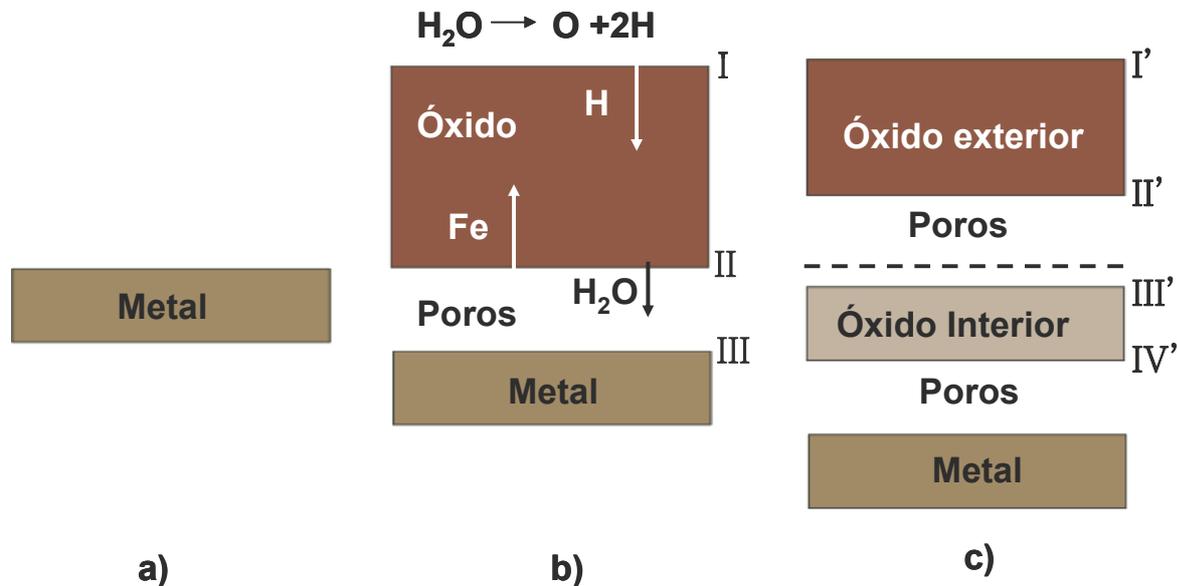


Figura 2.11. Representación esquemática de la formación de la capa de óxido interior por el mecanismo de disociación: a) antes de la oxidación b) y c) pasos subsiguientes del proceso de oxidación (120).

Se asume que el hidrogeno liberado del vapor de agua, se difunde a través de la interfase (II) donde se forma H_2O por reducción del óxido. El oxígeno es transportado a la interfase (III) como H_2O . Los poros son inicialmente formados en la interfase entre el metal y el óxido debido a la difusión hacia el exterior de los cationes de Fe (figura 2.11 b)). El vapor de H_2O tiene un efecto importante en la superficie (III) para producir la formación de una capa de óxido interior (III-IV). La secuencia de reacciones de la capa de óxido (I-II) se mueve a la posición (I'-II') y los poros a la posición (II'-III') sin cambiar su volumen.

El mecanismo de disociación fue propuesto por Fujii y Meusner (119), quienes observaron la formación de dos capas de óxido en las aleaciones de $Fe-Cr$ cuando estas fueron expuestas a una atmósfera de Ar/H_2O en un rango de temperatura de 700-1000 °C (figura 2.12). En el caso de la oxidación de las aleaciones de $Fe-Cr$ con



contenidos de *Cr* entre 0–25% en peso, en una atmósfera de *Ar* con un 10% de vapor de agua en un rango de temperaturas de 700–1000 °C observaron que la estructura característica de la capa, estaba formada por tres zonas distintas: a) una capa exterior de wustita, b) una capa intermedia porosa que contiene wustita y una espinela mixta de *Fe-Cr* y c) una capa interior formada por la espinela mixta de *Fe-Cr*.

En las reacciones que ocurren durante el crecimiento de la capa mostrada en la figura 2.12 se asume que el hidrógeno se encuentra disuelto en el óxido.

1º Adsorción de vapor en la superficie:



2º Reacción de formación de wustita:



3º Reacción de desprendimiento de hidrógeno:



4º Reacción de disolución de hidrógeno adsorbido en la capa de óxido



Donde Fe_{vac} indica las vacantes catiónicas de *Fe*, (*V*) son los defectos electrónicos y H^* representa el hidrógeno disuelto dentro del óxido.

En la interfase óxido/gas el vapor de agua se adsorbe y reacciona con los iones *Fe* producidos en las reacciones en la interfase metal/óxido (IV) y en la interfase poros/óxidos (II) generando defectos en la wustita (*FeO*) y el hidrógeno es adsorbido. Sin embargo, la mayoría del hidrógeno absorbido se cree que luego se desorbe. El hidrógeno H^* es probablemente ionizado pero la naturaleza de esta reacción se considera que no es importante en este proceso.

El óxido de hierro formado en la interfase (II) se cree que sufre un proceso de disociación y se producen iones O^{2-} , que quedan adsorbidos en la interfase (II). El O^{2-}

reacciona con el hidrógeno que permea a través de la capa para formar un gas que permita el transporte hacia el poro de acuerdo a las siguientes reacciones:

1º Producción de O^{2-} como especie adsorbida



2º Reacción de formación de $H_{2(ads)}$



3º Desorción del $H_{2(ads)}$



4º Formación del $H_2O_{(gas)}$

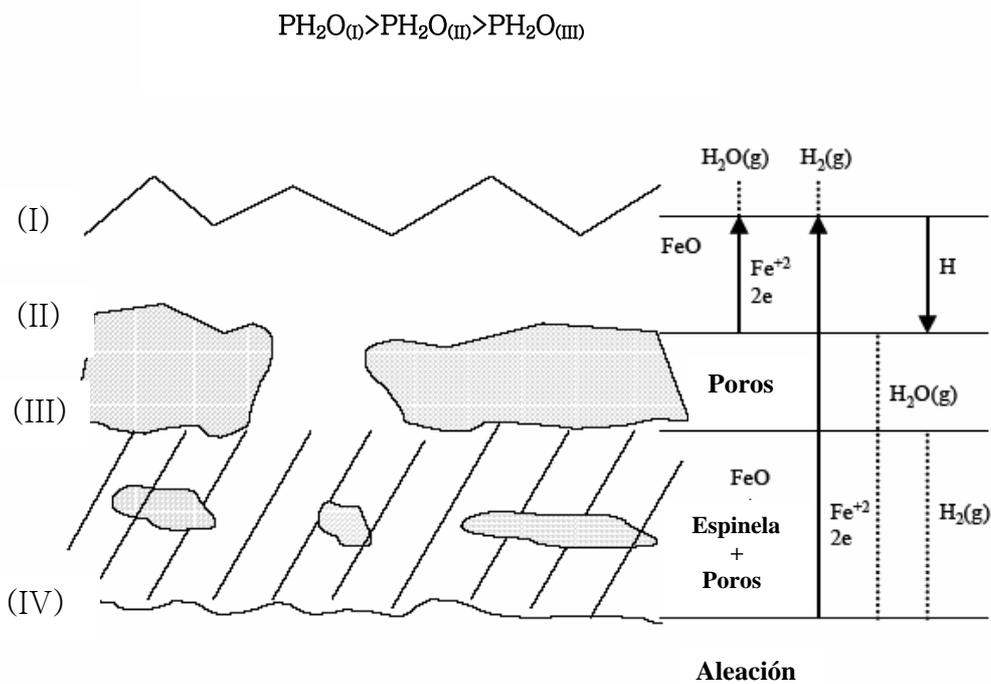
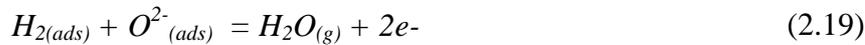


Figura 2.12. Diagrama esquemático del mecanismo de disociación propuesto por Fujii y Meussner (119).

2.8.2 Mecanismo de penetración de gases oxidantes.

Ha sido propuesto por Ikea y Nii (119), para las aleaciones $Fe-Cr$ con contenidos de Cr superiores al 15% en peso, expuestas a atmósferas oxidantes sin H_2O y con un 10 % de H_2O , en un rango de temperaturas de 750 °C a 900 °C. En



estas aleaciones, se observó que la ganancia de masa era de un orden de magnitud mayor en las atmósferas con H_2O y oxígeno que en las que sólo contenían oxígeno. Este mecanismo plantea que debido a las grietas y poros que se generan en la capa, el oxígeno y el vapor de agua pueden pasar directamente hacia la superficie del metal, asumiendo que la cantidad y el tamaño de las grietas es grande.

El proceso de oxidación en estas aleaciones podría ocurrir de la siguiente manera. Inicialmente, la superficie metálica está cubierta por una capa de óxido de cromo. Luego, a través de las grietas que se pueden generar en la capa de óxido, se podría producir la penetración del gas hasta los poros y esto produciría un incremento de la presión parcial de oxígeno dentro del poro, lo que favorecería el proceso de oxidación del hierro. El resultado de esto sería que las capas de óxido mixto formado no tendrían el suficiente carácter protector para evitar la difusión exterior de los iones hierro y formar una capa exterior rica en hierro.

Ikea y Nii (119) observaron que bajo condiciones de oxidación sin vapor de agua, la penetración del gas no era frecuente, mientras que en condiciones de oxidación con vapor de agua siempre se observó una penetración del gas. Esto sugiere que el vapor de agua facilita el agrietamiento de las capas de óxido y además, evita que la capa se regenere, acelerando así el proceso de oxidación.

2.8.3 Formación y volatilización de hidróxidos de hierro

Surman y Castle (119) propusieron un mecanismo basado en la formación y volatilización de $Fe(OH)_2$ con el propósito de justificar el comportamiento de los aceros con cromo en presencia de vapor de H_2O . Este mecanismo sugiere que la etapa limitante de la velocidad de oxidación podría ser una de las siguientes:

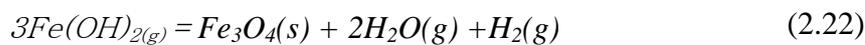
- Difusión hacia el exterior de los cationes de óxido hierro en la interfase óxido/gas.
- Difusión hacia el interior de aniones oxígeno en la interfase metal/óxido.
- Difusión de la fase vapor de $Fe(OH)_2$ en la interfase óxido gas.



Este modelo asume las siguientes reacciones para la formación y disociación de hidróxidos volátiles en la interfase metal/óxido.



y en la interfase óxido/gas.

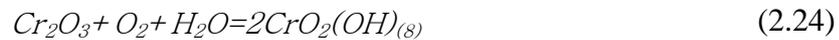


2.8.4 Formación y volatilización de $CrO_2(OH)_2$

Este mecanismo propone que la evaporación de las especies volátiles de cromo ocurre a lo largo de los límites de grano. Esto podría explicar el agrietamiento y el desprendimiento que sufren las capas de óxido en presencia de vapor de agua. Armanet y otros (119) estudiaron el comportamiento de una selección de aleaciones en atmósferas de oxígeno puro y de aire con vapor de agua. El resultado de esta investigación para las aleaciones $Ni-20Cr$ en ambas atmósferas dio como resultado que las capas estaban formadas principalmente por tres óxidos: óxido de cromo (Cr_2O_3), óxido de níquel (NiO) y la espinela ($NiCr_2O_4$). En el caso del aire, se encontró que el NiO desaparecía de forma gradual con el tiempo por la reacción con el óxido de cromo para formar la espinela $NiCr_2O_4$. Sin embargo, en el caso del aire con vapor de agua se encontró que la fase de NiO persistía con el tiempo. Además, bajo estas condiciones de oxidación de aire con vapor de agua, se observó un significativo aumento del agrietamiento y desprendimiento. Esto posiblemente esté provocado por la evaporación de compuestos ricos en cromo que podrían ejercer una sobrepresión lo que puede causar la rotura de la capa de óxido. Cuando las capas de óxido son continuas, se podrían inducir esfuerzos compresivos en la interfase metal/óxido lo que ocasionarían una rotura de las capas de NiO y $NiCr_2O_4$. La capa de óxido de cromo expuesta a la atmósfera con aire o vapor de agua se podría volatilizar por la formación CrO_3 o $CrO_2(OH)$ respectivamente de acuerdo a las reacciones 2.23–2.25. La disminución de cromo en la aleación, facilitaría la formación de una nueva capa de



NiO y muy posiblemente también de espinela $NiCr_2O_4$. Por tanto, en los procesos de oxidación en vapor no se puede conseguir una estabilidad de la capa similar a la lograda para los procesos de oxidación en aire.



2.9 Oxidación de las aleaciones $Fe-Cr$

Las aleaciones $Fe-Cr$ han sido muy estudiadas, especialmente a temperaturas superiores a $900^\circ C$. En la figura 2.13 se muestra un diagrama esquemático sobre el efecto del Cr en la velocidad de oxidación y el efecto de éste en la estructura de la capa de óxidos basados en los estudios de oxidación isotérmica a $1000^\circ C$ en las aleaciones $Fe-Cr$. Se puede apreciar cómo para aleaciones de $Fe-Cr$ con contenidos de Cr menores al 10% en peso, se forman multicapas no protectoras de óxidos de Fe . Para niveles de cromo superiores al 10% en peso se obtienen óxidos más protectores ricos en cromo tales como $(Cr,Fe)_2O_3$ o Cr_2O_3 . La formación de estos óxidos reducen la velocidad de oxidación en las aleaciones con contenidos de Cr superiores al 10% en peso. (figura 2.13) (113).

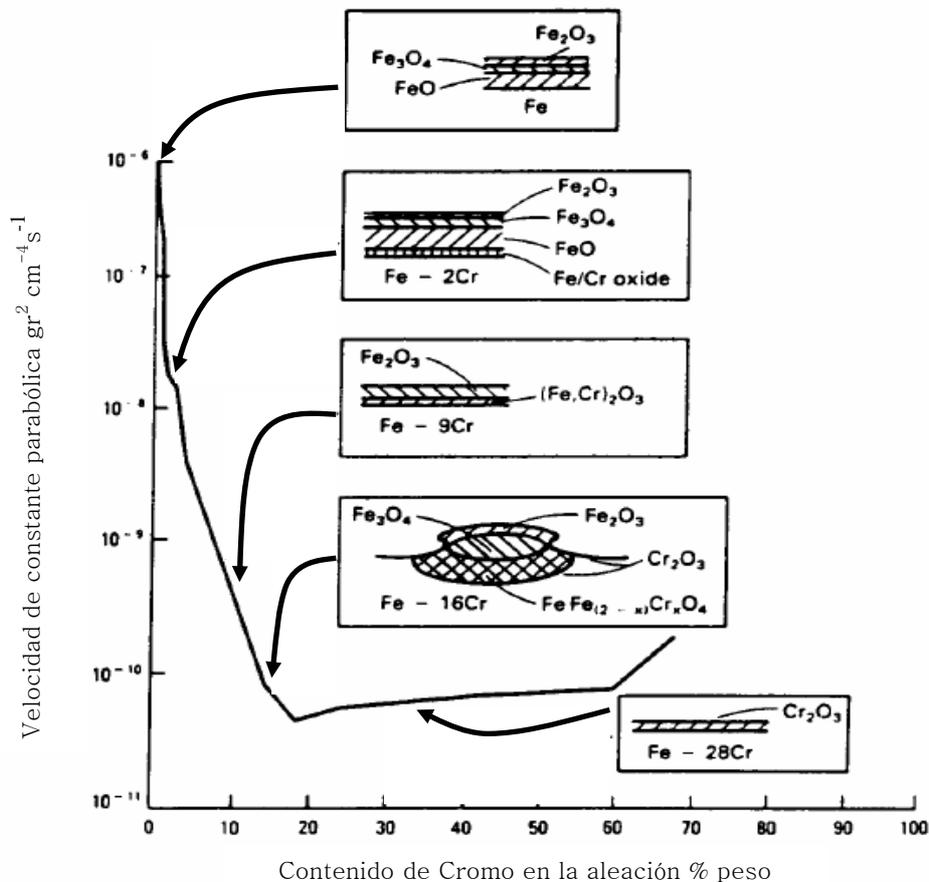


Figura 2.13. Diagrama esquemático del efecto del cromo en las aleaciones Fe-Cr sobre la velocidad de oxidación y la estructura del óxido basados en estudios de oxidación isotérmica a 900°C (121).

2.10 Óxidos protectores

Las aleaciones que van a ser usadas a altas temperaturas son diseñadas de tal forma que puedan formar capas de óxido protectoras. Estas deben ser densas homogéneas y adherentes. La función de dichas capas es actuar como una barrera que aisle el sustrato metálico del medio agresivo retardando de esta manera la velocidad de oxidación del metal. El silicio, el cromo y el aluminio, son elementos que tienen una gran afinidad por el oxígeno, y forman densas capas de óxidos (Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2), con un excelente carácter protector frente a la oxidación a elevadas temperaturas (13, 122, 123). El transporte de los iones tanto de oxígeno como de los iones metálicos a través de las capas de Cr_2O_3 , Al_2O_3 y/o de SiO_2 es extremadamente lento con respecto a otros óxidos, por esta razón se utilizan estos



elementos en la formación de capas orientadas a reducir la oxidación en los materiales que operan a elevada temperatura (121).

2.10.1 Óxido de aluminio, Al_2O_3

La alúmina es el único óxido termodinámicamente estable en el sistema $Al-O$, la cual tiene un punto de fusión de 2072 °C. Es posible encontrar varias formas alotrópicas de este óxido, pero sólo la $\alpha-Al_2O_3$ con estructura corindón es importante en los procesos de corrosión a altas temperaturas. Por otro lado, de las siete fases cristalográficas distintas de alúmina que se pueden encontrar, las más comunes son básicamente cuatro: $\delta-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$ y $\alpha-Al_2O_3$ (124, 125). La fase $\alpha-Al_2O_3$ se caracteriza por ser un óxido con buenas propiedades protectoras, debido a su estabilidad termodinámica y a su lenta velocidad de crecimiento. Se cree que la protección dada por estas capas de óxido a altas temperaturas es producto de la baja concentración y movilidad de los defectos iónicos y electrónicos. Las fases metaestables formadas en los primeros instantes del proceso de oxidación tienden a transformarse a ésta, lo cual va acompañado de cambios en la cinética de oxidación y morfología de la capa. La presencia de impurezas, tanto en la matriz como segregadas en los límites de grano en la $\alpha-Al_2O_3$ es inevitable, lo que afecta de forma significativa a las propiedades de este óxido. En la $\alpha-Al_2O_3$, los defectos iónicos son predominantes frente a los electrónicos. La concentración de todos estos defectos depende de los dopantes, así como de la presión parcial de oxígeno. Por otro lado, el proceso de crecimiento de la capa de Al_2O_3 está controlado por la difusión de dentro hacia afuera de los cationes metálicos a través de los límites de grano (13, 126).

El proceso de difusión de los átomos de Al es menor que el de los átomos de Si y Cr a temperaturas inferiores a los 1400 °C. Por lo que, la película de Al_2O_3 crecerá de forma más lenta que las películas de SiO_2 y Cr_2O_3 . Además, los procesos de transporte en la capa de Al_2O_3 son significativamente más lentos que en las capas de Cr_2O_3 . Por esta razón, muchos de los componentes que operan en ambientes gaseosos con alta actividad de oxígeno son diseñados de tal forma que permitan la formación de una capa protectora de Al_2O_3 (13, 126). La mayor desventaja de las



capas de Al_2O_3 es que éstas tienden a sufrir agrietamientos y desprendimientos, especialmente cuando se encuentran expuestas a ciclos térmicos. Sin embargo, la adición de elementos reactivos a las aleaciones puede tener un efecto benéfico en el comportamiento de las capas de Al_2O_3 y Cr_2O_3 , debido a que mejoran la adherencia de la capa y las hacen mucho menos susceptibles al agrietamiento y al desprendimiento.

2.10.2 Óxido de cromo, Cr_2O_3

El Cr_2O_3 presenta una estructura tipo corindón similar a la del $\alpha-Al_2O_3$ y es el único óxido de cromo estable a altas temperaturas. Las capas de óxido de cromo tienen características protectoras a altas temperaturas y crecen lentamente sobre el cromo y las aleaciones ricas en cromo. Algunos estudios sugieren que el crecimiento de estas capas de óxidos de Cr_2O_3 es debido principalmente a la difusión de Cr y O a través de los límites de grano (127). Además, exhibe un buen comportamiento frente a la corrosión catastrófica. Sin embargo, presenta el inconveniente de que a temperaturas cercanas a los $950\text{ }^{\circ}C$ reaccionan con el oxígeno y puede formar especies volátiles tales como: CrO , CrO_2 y CrO_3 . Esto hace que la capa de óxido pierda su carácter protector y por tanto, se restrinja el uso de las aleaciones que forman capas protectoras de óxido de Cr a temperaturas inferiores a los $900\text{ }^{\circ}C$ (13, 126). Por otro lado, también se ha encontrado que a temperaturas cercanas $600\text{ }^{\circ}C$ el vapor de agua puede reducir la estabilidad de esta capa o causar su descomposición, debido principalmente a la formación de especies volátiles tales como el CrO_3 , $CrO_2OH_{(g)}$ o el $CrO_2(OH)_{2(g)}$ (112, 128-130). Además el Cr_2O_3 tiene una mayor inestabilidad que los óxidos de Al_2O_3 y SiO_2 .

Por otro lado, el crecimiento de la capa de Cr_2O_3 a altas temperaturas disminuye considerablemente por la presencia de elementos reactivos. La adición de elementos reactivos permite mejor la adherencia de las capas de Cr_2O_3 , lo que las hace mucho menos susceptibles a sufrir agrietamientos y desprendimientos.



2.10.3 Dióxido de silicio, SiO_2

La adición del *Si* como elemento aleante con el propósito de formar capas protectoras de SiO_2 tiene una menor aplicación práctica que las aleaciones que permiten la formación de capas protectoras de Cr_2O_3 o Al_2O_3 . Esto se debe a que el *Si* influye negativamente en las propiedades mecánicas de las aleaciones base hierro, níquel etc, debido a que permite la formación de fases frágiles y especialmente en las aleaciones que son usadas a elevadas temperaturas (13, 103).

Por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de *Si* en las aleaciones *Fe-Cr* tiene un efecto benéfico, debido a que se forma una fina capa de SiO_2 que permite reducir la cantidad de *Cr* necesaria para la formación de una capa protectora de Cr_2O_3 .

2.11 Intermetálicos

Los compuestos intermetálicos son formados a partir de dos o más metales, y se caracterizan por tener estructuras cristalinas que son ordenadas y diferentes a las de los elementos puros que les dan origen. Se transforman en un rango de composiciones fijo y a una temperatura también fija. Además, estos compuestos mantienen su estequiometría hasta temperaturas próximas a las de fusión. Este tipo de compuestos también se forma a partir de un metal y un no metal. Los compuestos intermetálicos poseen una alta estabilidad estructural a altas temperaturas y una buena resistencia a la fluencia en caliente. Combinan además, propiedades como baja densidad, elevada resistencia mecánica a altas temperaturas y una buena resistencia a la oxidación. Los principales inconvenientes son su escasa ductilidad y su tenacidad a temperatura ambiente (131).

Muchos son los estudios que se han realizado para determinar tanto las propiedades físicas como las mecánicas de estos materiales. Estos han permitido el desarrollo tecnológico de estos materiales para un sin número de aplicaciones; por ejemplo en turbinas de gas que operan a altas temperaturas, como materiales resistentes a la corrosión, como materiales magnéticos etc. (132).



Los intermetálicos $Fe-Al$ y en especial $FeAl$ y Fe_3Al han despertado mucho interés en especial en las aplicaciones donde se requiere que los dispositivos operen a temperaturas elevadas. Este tipo de aluminuros son de fácil fabricación, tienen bajo costo y una buena resistencia a la oxidación y a la corrosión (132). A continuación, se va a profundizar un poco más en los diferentes tipos de compuestos intermetálicos que se pueden formar de acuerdo al diagrama de fases $Fe-Al$.

2.11.1 Aluminuros de hierro

En el diagrama de fases $Fe-Al$ mostrado en la figura 2.14, se observa que en este sistema se pueden formar 5 tipos de compuestos intermetálicos Fe_3Al , $FeAl$, $FeAl_2$, Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ (20). Estos compuestos intermetálicos, son muy atractivos para ser usados en ambientes altamente agresivos, debido a que muchos de ellos forman capas de óxidos protectores cuando son expuestos a ambientes oxidantes, sulfidación y carburación. Por otro lado, la alta dureza y la alta resistencia que exhiben estas aleaciones, significa que podrían tener un buen comportamiento frente al desgaste (133). En las aleaciones de $Fe-Al$, el efecto que tiene el contenido de Al en la aleación en el comportamiento frente al desgaste, es más importante que el efecto producido por los tratamientos térmicos. Un incremento en el contenido de Al disminuye la velocidad de desgaste de este tipo de aleaciones, debido a que con el incremento en el contenido de Al en la aleación se produce un aumento de su dureza (134). Los compuestos intermetálicos $Fe-Al$ pueden ser clasificados de acuerdo con el contenido de Fe y Al en dos categorías: a) Los compuestos intermetálicos con altos contenidos de Al , $FeAl_2$, Fe_2Al_5 y $FeAl_3$, que se caracterizan por ser muy duros (135); b) Los compuestos ricos en Fe , (Fe_3Al y $FeAl$), los cuales, han sido más estudiados y se caracterizan por tener una elevada tenacidad y una alta resistencia frente a la oxidación y a la corrosión (136).

En el caso de los compuestos intermetálicos con altos contenidos en Fe , se puede decir que son materiales que pueden ser usados como materiales estructurales debido a su buena resistencia al desgaste, oxidación y a la corrosión. Además, poseen una buena resistencia mecánica (20, 137). Sin embargo, su potencial uso como materiales estructurales a elevada temperatura se ha visto dificultado por su



limitada ductilidad a temperatura ambiente y la disminución en la resistencia mecánica por encima de 600 °C. En los últimos años se han hecho muchos esfuerzos con el propósito de entender y mejorar las propiedades mecánicas de estos compuestos intermetálicos. Mediante la adición de elementos de aleación se ha logrado mejorar algunas de las propiedades mecánicas de estos materiales a altas temperaturas. Por ejemplo, la adición de molibdeno, titanio y silicio aumenta la dureza de estos materiales, por un endurecimiento por solución sólida en estos compuestos intermetálicos. Sin embargo, la ductilidad a temperatura ambiente de estas aleaciones disminuye con la adición *Mo*, *Ti* y *Si* (138).

Como se mencionó anteriormente, estos aluminuros de hierro son materiales muy interesantes ya que se caracterizan por poseer un excelente comportamiento tanto a la oxidación a altas temperatura como a la corrosión en atmósferas con altos contenidos de SO_2 . Este buen comportamiento está asociado a la formación de una capa homogénea y protectora de alúmina Al_2O_3 (139-143).

En las últimas décadas, los compuestos intermetálicos *Fe-Al* han suscitado bastante interés en el campo de los materiales y de manera especial en el desarrollo de recubrimientos con el fin de proteger las superficies de los sustratos metálicos y fundamentalmente de los aceros y de esta manera mejorar su comportamiento en servicio, especialmente frente a la oxidación y a la corrosión. Por lo tanto, el crecimiento de capas de compuestos intermetálicos de *Fe-Al* y en especial, de los compuestos ricos en *Fe* (Fe_3Al y $FeAl$) sobre los sustratos de acero se ha visto que puede mejorar sustancialmente la resistencia a la oxidación a altas temperaturas de manera significativa (140). Las principales ventajas que ofrecen este tipo de recubrimientos incluyen: a) la facilidad de producir capas uniformes en piezas de formas complejas, b) la fuerza de enlace entre la capa y el sustrato es mucho más alta en estos que en otros tipos de capas, c) su costo no es elevado. Estas capas han sido aplicadas además, con el fin de prevenir la erosión y el desgaste a elevadas temperaturas. En los últimos años, se ha tratado de mejorar el comportamiento de dichos recubrimientos mediante la adición de otros elementos tales como *Si*, *Pd*, *Y*, *Ce*, etc, para proporcionar una mejor protección frente a la oxidación (144-146).

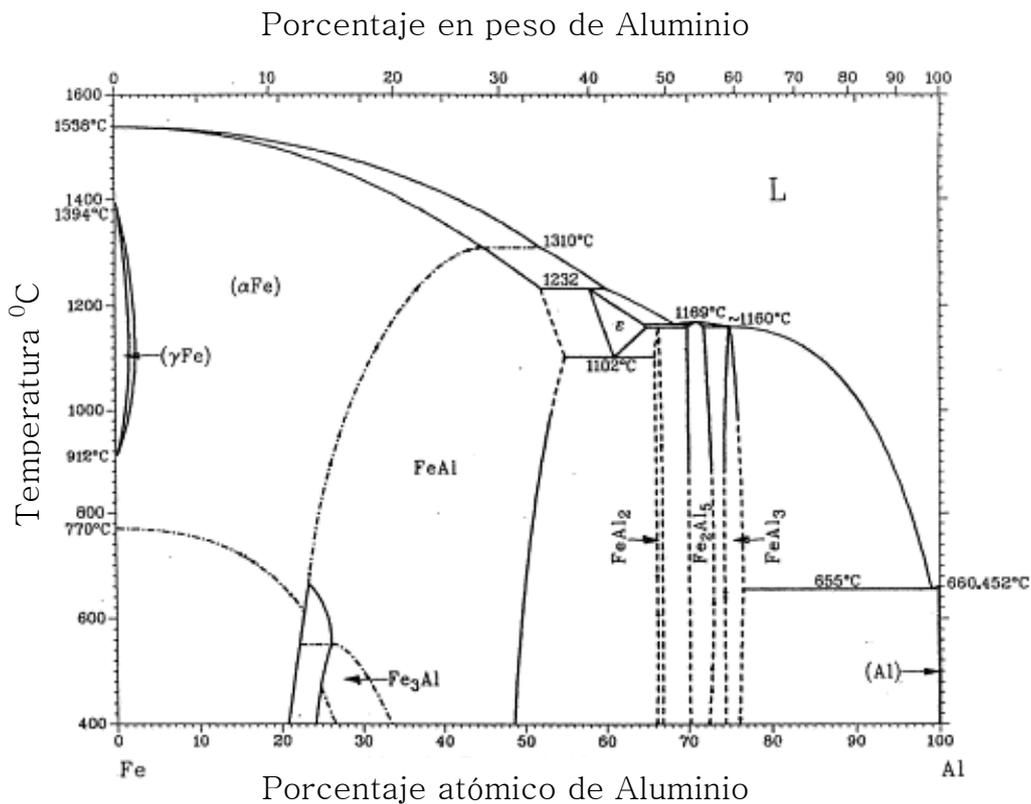


Figura 2.14. Diagrama de fases Fe-Al (20)

2.11.2 Recubrimientos de Si

El Si puede ser depositado o difundido sobre las superficies metálicas con el propósito de incrementar su resistencia a la corrosión en ambientes ácidos, a la oxidación a altas temperaturas y su resistencia a la erosión (66). Los recubrimientos de silicio sobre aceros, como se mencionó anteriormente, permiten aumentar la resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de 900 °C, debido a que a esta temperatura, se facilita la difusión de Si dentro del metal. Sin embargo, la deposición de silicio sobre los metales no ha sido muy estudiada (66).

Las adiciones de silicio sobre los aceros mejoran su resistencia a la oxidación pero afectan sus propiedades mecánicas, debido a que se produce un endurecimiento del acero, provocando la fragilización del mismo (67). Los recubrimientos se convierten en una importante alternativa para superar dicho inconveniente. Estos recubrimientos permiten formar una capa rica en silicio sobre la superficie de los



aceros la cual incrementa la resistencia a la oxidación de los mismos sin afectar a sus propiedades mecánicas (66, 92, 147). Los métodos que se han utilizado para obtener recubrimientos de silicio han sido muy variados, desde la cementación en caja (“*pack cementation*”), la CVD, la CVD-FBR, hasta la implantación iónica que permite modificar la superficie del acero (122). Por ejemplo Klam y otros (148), han utilizado un proceso de CVD con una mezcla de gases precursores (Ar , SiH_4 , $SiCl_4$ y H_2) y en un rango de temperaturas comprendido entre 750 °C y 1100 °C. Determinaron que se producía una pérdida de peso en las muestras por la formación no sólo del $SiCl_4$ sino también por la del cloruro de hierro $FeCl_2$. Sólo a temperaturas de 800 °C se presentaba un balance positivo de la ganancia de peso debido a la deposición de silicio y a la formación de cristales de Fe_3Si . La formación de los siliciuros hierro mediante CVD es un proceso complejo a temperaturas inferiores a 850 °C. No obstante, Sanjurjo, Pérez, Pérez-Mariano y otros (51, 67, 89, 90, 92) han mostrado que la formación de estos siliciuros es posible a temperaturas entre 500 °C y 750 °C utilizando la técnica de CVD-FBR. Los recubrimientos obtenidos por esta técnica están formados principalmente por Fe_3Si , $FeSi$ o cristales de silicio en función de la temperatura de deposición.

Por otro lado, la formación de los siliciuros de Fe sobre el acero inoxidable AISI-304 en el rango de temperaturas de 350-650 °C mediante los proceso de CVD-FBR permite la formación de recubrimientos de Si , los cuales, se encuentran formados por varias fases. A temperaturas de deposición entre 450 y 500 °C y a bajos tiempos inferiores a 30 minutos se obtienen capas adherentes las cuales están principalmente formadas por Fe_3Si y Fe_5Si_3 . Sin embargo, a temperaturas superiores a 500 °C y durante largos tiempos de deposición se obtienen capas poco adherentes que están principalmente formadas por $FeSi$ y $FeSi_2$ (89, 90).

De acuerdo con el diagrama de fases $Fe-Si$ mostrado en la figura 2.15, se puede formar una gran variedad de fases en todo el rango de composiciones para dicho sistema. Dichas fases se caracterizan por poseer diferentes propiedades, tales como la fase semiconductor - $FeSi_2$, amorfas, $FeSi_2$ y $FeSi$, y la ferromagnética Fe_3Si (149). Por lo tanto, el grupo de siliciuros de hierro ha despertado una especial atención en la última década, debido a que estos materiales han mostrado unas

propiedades muy prometedoras que incluyen altos puntos de fusión, una buena resistencia a la oxidación, y además algunos de ellos tienen buenas propiedades magnéticas (Fe_3Si y Fe_5Si_3 que son materiales ferromagnéticos) (150).

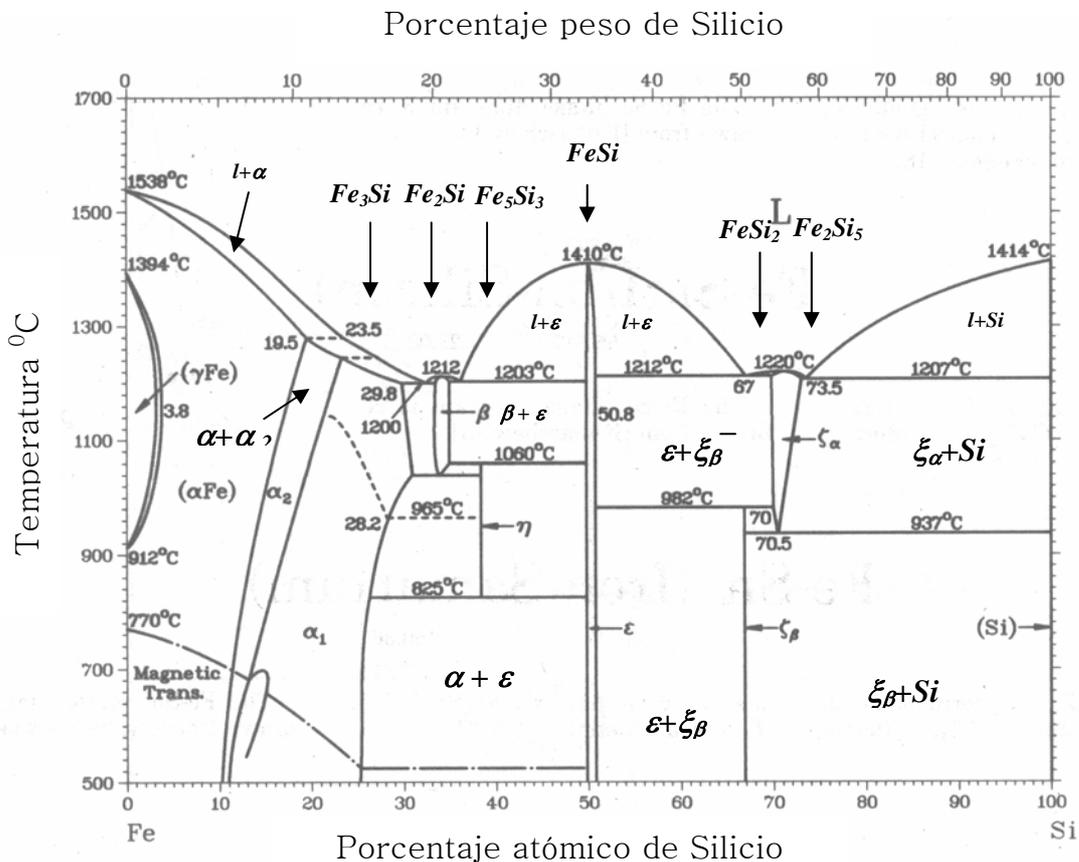


Figura 2.15. Diagrama de fases Fe-Si (151)

2.12 Efecto de los elementos reactivos.

Es bien conocido y se ha documentado desde finales de los años treinta que los elementos reactivos o adiciones por oxi-dispersión tienen un considerable efecto benéfico en el desarrollo, crecimiento y muy particularmente, en la integridad mecánica de las capas de Cr_2O_3 o Al_2O_3 formadas en las superficies de los sustratos metálicos a elevadas temperatura en ambientes oxidantes (152). Por lo tanto, se cree que dichos elementos reactivos ejercen dos efectos principales en dichas capas que son: el de mejorar la adhesión y reducir la velocidad de crecimiento de las mismas (153).



A partir de esta década, se han realizado una gran cantidad de investigaciones con el propósito de entender el efecto de los elementos reactivos en la formación de estas capas de óxidos y que permiten mejorar su comportamiento a elevadas temperaturas (154, 155). Sin embargo, todavía no hay mucha claridad sobre el verdadero mecanismo de actuación de estos elementos reactivos en la formación de estas capas de Cr_2O_3 o Al_2O_3 . La mayor parte de estas investigaciones han sido realizadas para el desarrollo de recubrimientos superpuestos y, especialmente, en aleaciones del tipo MCrAlY (13, 156, 157).

Un elemento reactivo (RE) puede ser definido como un elemento que, adicionado en pequeñas proporciones, mejora de forma notable el comportamiento frente a la oxidación a altas temperaturas de las capas de óxidos y especialmente, produce una disminución en el crecimiento de la capa y desprendimiento de la misma (158). Como elementos reactivos se han probado con éxito las tierras raras como *Y*, *Hf*, *Ce*, *Th*, *La* etc (159) y otros elementos como el *Ti*, *Re*, o *Si*. Estos elementos reactivos se caracterizan, en general, por tener un gran radio atómico e iónico en comparación con el elemento base de la aleación y una gran afinidad por el oxígeno para formar óxidos estables como es el caso del *Zr* y el *Y*.

Aunque se han propuesto varias teorías con el propósito de explicar el efecto de dichos elementos, todavía no existe un acuerdo total sobre su mecanismo de acción (154, 160). Por lo tanto, hay varias teorías que tratan de explicar el papel de la adición de estos elementos en la formación de las capas de óxidos. Los posibles efectos que se cree que pueden producir estos elementos en el mecanismo de formación de las capas de óxido son: (160).

- Estos elementos mejoran la adhesión y la resistencia al descascarillado.
- Producen un cambio en el mecanismo de crecimiento de la capa de óxido.
- Reducen la velocidad de oxidación, relacionada con este cambio de mecanismo.
- Modifican la microestructura de la capa.



Estudios más recientes realizados sobre el efecto de la inhibición de la oxidación que producen los elementos reactivos, han permitido desarrollar dos nuevos mecanismos: el de interfase y el de segregación dinámica.

El mecanismo de interfase es debido a la elevada carga iónica en la interfase metal/óxido por la presencia de estos elementos lo que produce un bloqueo en el movimiento de las dislocaciones en la interfase. Por esta razón, las dislocaciones no pueden anular las vacantes catiónicas de modo que se produce una inhibición en el crecimiento de la capa de óxido hacia el exterior (160).

En el caso del mecanismo de segregación dinámica involucra, en primer lugar, la segregación de elementos reactivos a los límites de grano de la capa de óxido y a la interfase metal/óxido y en segundo lugar, los elementos reactivos difunden hacia la interfase gas/óxido vía límites de grano. La segregación de iones de elementos reactivos RE a la interfase metal/óxido produce la inhibición del crecimiento de poros interfaciales, mejorando, así, la adhesión de la capa. Además, la posible difusión de los elementos hacia el exterior a lo largo de los límites de grano, se ve impedido por la presencia de los elementos reactivos (160).



3 OBJETIVOS



El consumo de energía eléctrica en el mundo se ha incrementado notablemente en las últimas décadas y su tendencia en el futuro es a continuar aumentando. Esto implica un mayor consumo de combustible o un mejor aprovechamiento de los mismos. Es decir, que se requiere mejorar el rendimiento de los procesos de generación de energía eléctrica.

Por tanto, el desarrollo de nuevas plantas de generación de energía tiene como objetivo fundamental aumentar la eficiencia térmica de los procesos de conversión. Esto puede traer tanto beneficios económicos como sociales, debido a que al aumentar la eficiencia se reduce el consumo de combustible y se bajan las emisiones de gases contaminantes tales como el CO_2 , SO_2 , y el NO_x . Los principales factores que afectan la eficiencia térmica en las centrales de generación de energía son la temperatura y en un menor grado la presión de vapor en la entrada de la turbina. Para aumentar las temperaturas de operación (ejemplo $650\text{ }^{\circ}C$ comparada con las temperaturas de operación de las plantas convencionales de $550\text{ }^{\circ}C$) y la presión, se requiere que los nuevos materiales tengan una buena resistencia a la fluencia en caliente y a la oxidación a temperaturas cercanas a los $650^{\circ}C$. Además, debe presentar una buena soldabilidad y facilidad de procesamiento.

En los últimos años el desarrollo de los aceros ferríticos-martensíticos con contenidos de Cr entre 9-12%, ha conducido al desarrollo de nuevos aceros tales como el P-91 y el HCM-12A entre otros, lo que ha permitido aumentar la temperatura de vapor alrededor de $600/625\text{ }^{\circ}C$ y la presión de vapor a 300 bar (161). La mejora en estos parámetros ha permitido incrementar la eficiencia térmica de las plantas de generación de energía entre 6-7% y de esta forma, se han reducido las emisiones de CO_2 entre 15-20%. No obstante, se han encontrado algunos inconvenientes relacionados con problemas de oxidación. Cuando estos aceros están expuestos a temperaturas cercanas a los $650\text{ }^{\circ}C$, en condiciones de vapor, se ha observado una fuerte aceleración del proceso de oxidación de estos materiales bajo estas condiciones.

Por esta razón, en los últimos años se han realizado multitud de estudios con el propósito de desarrollar recubrimientos que permitan reducir los problemas



ocasionados por la oxidación y de esta forma poder aumentar las temperaturas de operación de las centrales térmicas, sin que los materiales pierdan tanto su integridad estructural como sus propiedades mecánicas.

Por ello, en este trabajo de investigación se va hacer un estudio del comportamiento de los aceros ferríticos con contenidos de *Cr* (9-12% peso) P-91 y HCM-12A, en unas condiciones extremas de oxidación en una atmósfera de vapor de agua. Se optó por la utilización de estos materiales, por ser unos sustratos muy utilizados en la fabricación de piezas de las turbinas de vapor y por tener una mayor conductividad térmica que los aceros inoxidable austeníticos.

Como se mencionó en el capítulo anterior el *Al*, *Cr* y el *Si* son elementos que tienen una gran afinidad por el oxígeno y permiten la formación de capas de óxido protectoras a elevadas temperaturas (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2). De estos 3 elementos en este trabajo de investigación se han seleccionado el *Al* y el *Si* para obtener los recubrimientos por las siguientes razones:

- El *Al* permite la formación de una capa de Al_2O_3 que se caracteriza por tener un excelente comportamiento frente a la oxidación en vapor.
- Los recubrimientos de *Si* sobre aceros no han sido muy estudiados y por esta razón, es muy poca la información que se tiene sobre este tipo de capas. Sin embargo, se cree que presentan la ventaja sobre el *Si* como elemento de aleación de que no producen fragilidad en el material. Por otro lado, se ha encontrado que la adición de *Si* como elemento de aleación en los aceros mejora sustancialmente su comportamiento frente a la oxidación en vapor, debido a la formación de una fina capa de SiO_2 que actúa como barrera de difusión.
- El *Cr* no ha sido seleccionado como candidato para obtener las capas de recubrimiento debido a que las capas de óxido de *Cr* en presencia de vapor pueden formar hidróxidos de *Cr* volátiles que desestabilizan la capa protectora de Cr_2O_3 .



Con el ánimo de plantear posibles alternativas a los problemas ocasionados por el vapor en el rango de temperaturas entre 600 y 650 °C en estos aceros, se planteó el desarrollo de este trabajo de investigación, cuyo objetivo general es: obtener recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Si*, y *Al-Hf* sobre aceros ferríticos-martensíticos con contenidos de *Cr* entre 9-12% peso mediante CVD-FBR y evaluar su comportamiento frente a la oxidación en vapor a 650 °C.

La técnica seleccionada para desarrollar estos recubrimientos ha sido la deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado (CVD-FBR). Se eligió esta técnica por ser una de las que mayores ventajas ofrece para recubrir este tipo de aceros. Es decir, este proceso tiene como ventaja fundamental frente a otras técnicas como el “pack cementation”, el permitir obtener recubrimientos a temperaturas menores a 600 °C, lo que evita que los materiales base utilizados sufran cambios microestructurales durante el proceso de deposición, y por tanto, no se vea afectada su resistencia mecánica a la fluencia en caliente o “creep”. Además, los costos no son muy elevados y el proceso de deposición se realiza a presión atmosférica.

Para alcanzar este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Determinar las condiciones de fluidización óptimas para obtener los recubrimientos.
- Estudiar la termodinámica del proceso de deposición mediante la simulación termodinámica con el programa “computacional” Thermocalc.
- Estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de deposición de los recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Si* y *Al-Hf*.



- Obtención de los recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Si*, *Al-Hf* y evaluación de su comportamiento en frente a la oxidación en vapor y frente a los choques térmicos.
- Estudiar el efecto del tratamiento térmico de difusión sobre los recubrimientos de *Al*, *Al-Si* y *Al-Hf*.
- Caracterización de los recubrimientos obtenidos por CVD-FBR mediante SEM/EDS y DRX antes y después de haber efectuado el tratamiento térmico de difusión.
- Evaluación de la efectividad de los recubrimientos de partida propuestos.
- Determinación de los compuestos de oxidación formados en las muestras con y sin recubrimiento después de los ensayos de oxidación en vapor y oxidación cíclica



4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



El esquema del procedimiento experimental seguido en este estudio se puede apreciar en la figura 4.1.

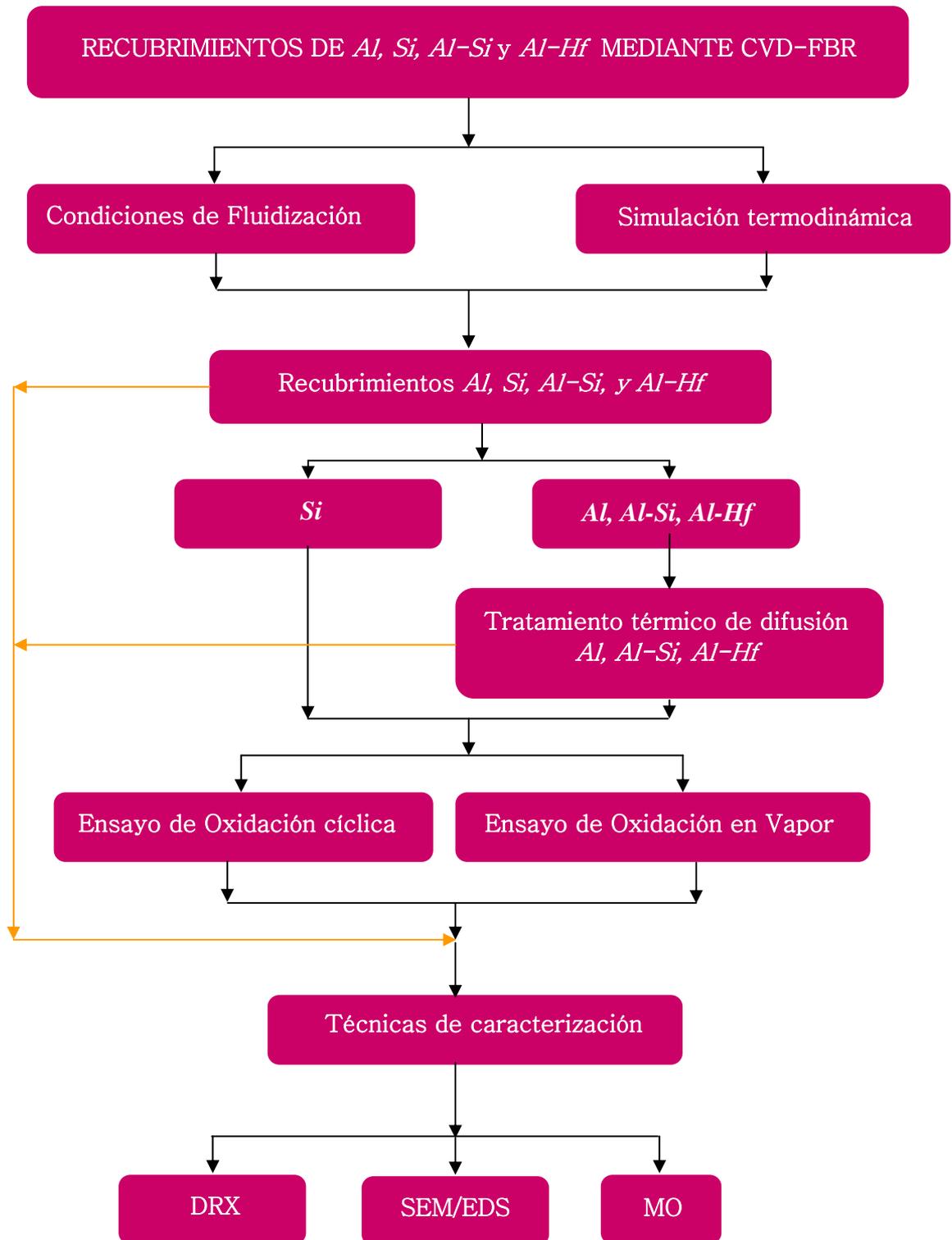


Figura 4.1. Esquema del procedimiento experimental



4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental de este trabajo de investigación ha sido realizado en varias etapas distintas entre sí. En cada una de ellas se han perseguido objetivos específicos diferentes con miras a seguir el planteamiento general de este trabajo de investigación que es el de obtener recubrimientos para aceros ferríticos de 9-12 % *Cr* con buenas propiedades frente a la oxidación en vapor a temperaturas de 650 °C. Por lo tanto, a continuación se va a hacer una descripción del proceso experimental realizado para alcanzar los objetivos planteados para desarrollar este estudio.

- En la primera parte del trabajo se realizó la calibración de los rotámetros utilizados en el sistema de alimentación de gases y posteriormente, se hizo el estudio de las condiciones de fluidización dentro del reactor. En esta etapa del trabajo se pretendían obtener las condiciones de fluidización óptimas, para la realización de los experimentos de deposición de los recubrimientos por CVD-FBR.
- El segundo paso fue hacer el estudio termodinámico de los procesos de deposición mediante la realización de simulaciones. El objetivo de esta etapa ha sido realizar una simulación termodinámica del proceso de deposición y de esta forma obtener las condiciones de partida que sirvieran de referencia para la realización de los experimentos de deposición en un reactor de CVD-FBR.
- En la tercera etapa se ha estudiado el efecto de la temperatura y del tiempo de deposición de los recubrimientos de *Al*, *Si*, y *Al-Si*, con el propósito de encontrar las condiciones idóneas que permitieran obtener recubrimientos homogéneos y con un alto espesor en cortos tiempos y a bajas temperaturas.
- Determinadas las condiciones de deposición se procedió a la obtención de los recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Si*, y *Al-Hf*. El objetivo de esta etapa fue obtener recubrimientos de estos materiales mediante CVD-FBR sobre dos tipos de



aceros ferríticos P-91 y HCM-12A con el fin de evaluar su comportamiento bajo diferentes condiciones de oxidación.

- Caracterización de los recubrimientos. Una vez obtenidos los recubrimientos se procedió a determinar la composición, la microestructura de las capas obtenidas y los compuestos formados sobre las superficies de los aceros ferríticos.
- Tratamiento térmico de difusión. El objetivo de esta etapa ha sido optimizar las fases del recubrimiento con mejores propiedades mecánicas y frente a la oxidación.
- Comportamiento frente a la oxidación en vapor. El propósito de esta etapa ha sido evaluar el comportamiento tanto de los materiales base como de los diferentes tipos de recubrimientos después de haber estado sometidos al ensayo de oxidación en condiciones de vapor.
- Evaluación del comportamiento en oxidación cíclica. Este ensayo se realizó para evaluar el comportamiento de las capas de recubrimiento frente a choques térmicos.
- Caracterización de los recubrimientos tras haber estado sometidos a los ensayos de oxidación en vapor y en aire. El objetivo de esta etapa ha sido caracterizar los diferentes óxidos formados sobre los sustratos y de esta forma, obtener un mayor conocimiento de los procesos de oxidación en condiciones de vapor.

4.1 Materiales empleados

Los sustratos usados para la realización de este estudio han sido dos aceros ferríticos, P-91 (ASTM) y HCM-12A (P-122-ASTM) cuyas composiciones químicas se muestran en la tabla 4.1.



Tabla 4.1. Composición en % en peso de los dos aceros ferríticos empleados en el estudio.

Acero	Fe	Cr	W	V	Ni	Mo	Mn	Si	Nb	Cu	Al	C	N
P-91	88,2	9,20		0,22	0,38	0,90	0,50	0,40	0,06		0,01	0,09	0,05
HCM-12 A	83,45	12,5	1,90	0,21	0,34	0,36	0,54	0,25	0,05	0,85	0,01	0,07	0,06

4.1.1 Preparación de muestras

Las muestras de (20x10x2,5)mm figura 4.2, se desbastaron con papeles abrasivos de SiC hasta una granulometría de # 600 y posteriormente se desengrasaron en acetona.

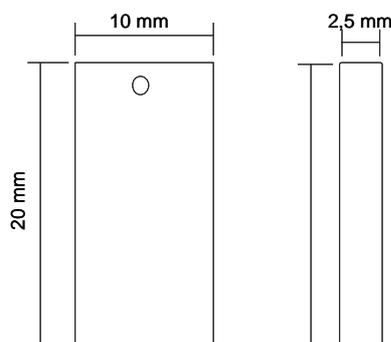


Figura 4.2. Geometría de las muestras utilizadas en la experimentación:

Posteriormente se midieron en todas sus dimensiones y se pesaron en una balanza analítica con una sensibilidad de 0,00001 g (10 μ g).

4.2 Deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado

El procedimiento experimental para realizar los recubrimientos mediante CVD-FBR, según el esquema de la figura 4.4 se ha llevado a cabo en varias etapas.

En primer lugar el reactor cilíndrico de la figura 2.5 se llena con el agente donador del elemento que va a formar la capa de recubrimiento, en nuestro caso polvo del metal puro y un material de relleno. A continuación, a través de la placa porosa del reactor se inyectan el gas de fluidización (Argón) y los gases activadores



del proceso (H_2 y HCl), los cuales reaccionan con los polvos produciendo los precursores gaseosos que contienen los elementos para formar el recubrimiento al entrar en contacto con el sustrato.

4.2.1 Condiciones de Fluidización

Las condiciones óptimas de fluidización fueron determinadas, mediante la obtención de las curvas de fluidización características para dos tipos de lechos de soporte, polvo de alúmina con una granulometría de partícula menor a $250\ \mu\text{m}$ y microesferas de vidrio SiO_2 con una granulometría entre 150 y $250\ \mu\text{m}$. Como gas de fluidización se utilizó el argón (Ar). Estos experimentos fueron realizados a presión atmosférica de Madrid ($685\ \text{mm Hg}$) y a temperatura ambiente ($20\ ^\circ\text{C}$). Antes de proceder al estudio de las condiciones de fluidización se realizó el calibrado de los rotámetros de gases (Ar y H_2). Estas condiciones de fluidización fueron obtenidas para diferentes tipos de lechos y con partículas de distintos tamaños.

El esquema de los equipos utilizados para hacer el estudio de las condiciones de fluidización para lechos de SiO_2 y Al_2O_3 se muestra en la *figura 4.3*. Consta de un reactor de cuarzo, el cual lleva en su parte inferior una placa distribuidora también de cuarzo que tiene dos funciones: servir como soporte a las partículas que van a ser fluidizadas y permitir una buena distribución del gas dentro del reactor y, así, lograr un mayor contacto entre éste y las partículas que forman el lecho.

Las curvas de fluidización fueron calculadas a partir de las medidas realizadas en dos manómetros diferenciales de mercurio ($\rho_{Hg}=13,6\ \text{g/cm}^3$) colocados a la salida del rotámetro para medir la sobrepresión total del sistema. El manómetro de agua ($H_2O=1\text{g/cm}^3$) mide la pérdida de presión producida por el lecho y la placa distribuidora al flujo de gas. Está situado en la entrada del reactor, como se puede observar en la *figura 4.3*. Este sistema permitió determinar la pérdida de presión ejercida por los distintos tipos de lecho frente al flujo de argón (escala logarítmica) que se suministraba por la parte inferior del reactor. A partir de dichas curvas de fluidización se pudo determinar el caudal mínimo de fluidización, la velocidad mínima

de fluidización (Umf) para cada uno de los lechos y los diferentes tipos de regímenes que se podían tener de acuerdo al flujo de gas suministrado.

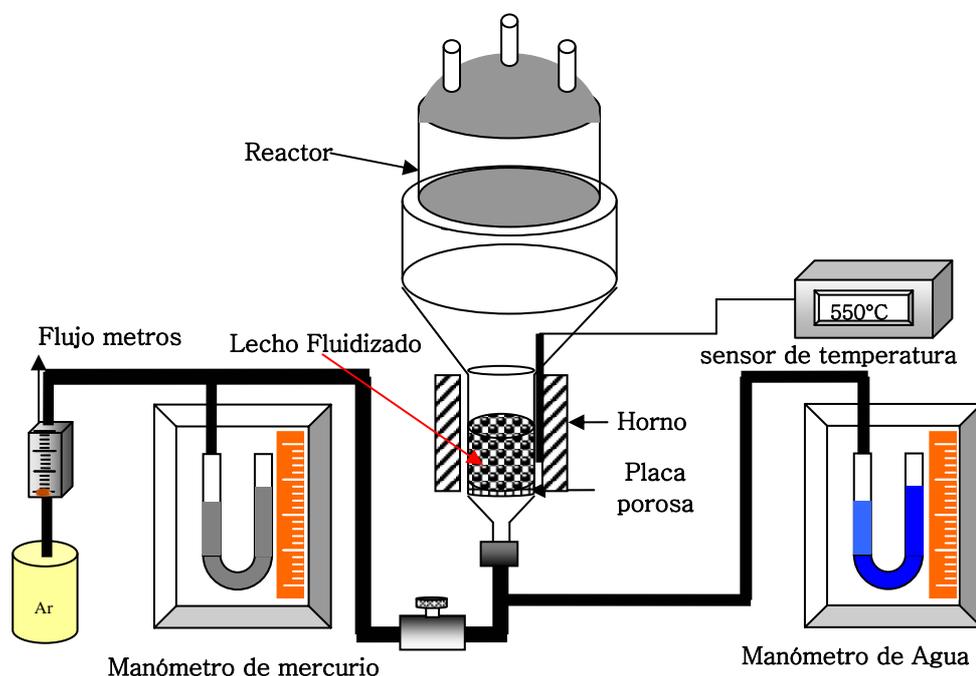


Figura 4.3. Diagrama esquemático del montaje utilizado para determinar las condiciones de fluidización óptimas que se utilizaron para depositar los diferentes tipos de recubrimientos.

4.2.2 Simulación Termodinámica de los procesos de deposición de *Al*, *Si*, *Al-Si* y *Al-Hf* por CVD-FBR.

En el proceso de CVD-FBR, los haluros generados dentro del reactor durante el proceso de deposición, son los responsables de llevar los átomos del metal a depositar hasta la superficie de la muestra. Por eso, es importante conocer previamente la termodinámica del proceso para obtener la información necesaria de la transformación de estos precursores dentro del sistema y, a partir de estos datos termodinámicos, determinar un rango de condiciones óptimas para la deposición de los metales. En condiciones de equilibrio, se pueden realizar los cálculos de las actividades y de las presiones parciales de los principales haluros gaseosos que se



van a formar en el equilibrio como producto de la interacción de los polvos metálicos con los gases reactivos HCl/H_2 . Esta simulación ha sido realizada con el programa THERMOCALC (35). (Royal Institute of Technology, S-10044 Stockholm. Sweden; <http://www.met.kth.se/tc/>) en combinación con la bases de datos: SSUB3 y la SSOL2.

Los parámetros necesarios para realizar la simulación termodinámica son los gases utilizados (Argon (Ar), Hidrógeno (H_2) y Cloruro de Hidrógeno (HCl)), las sustancias sólidas formadoras del recubrimiento (Aluminio (Al), Silicio (Si), $Al-Si$ y $Al-Hf$) y los principales elementos de aleación de los dos sustratos (P-91, y HCM-12A), el Hierro (Fe), y el Cromo (Cr).

Las condiciones que se han seleccionado para efectuar dichos cálculos, se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones iniciales seleccionadas para realizar los experimentos.

Variable	Condiciones experimentales a simular
P	1atm
T	580 °C
HCl/H_2	1,5%/24%Vol
Ar	1600ml/min

La deposición de aluminio mediante la utilización del CVD-FBR, está fundamentada en obtener $AlCl_3$ como precursor principal y en lograr su posterior descomposición en la superficie del sustrato metálico a través de las siguientes reacciones:





4.2.3 Recubrimientos

Todos los recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Si* y *Al-Hf* fueron realizados usando el proceso de Deposición Química en fase vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR) a presión atmosférica. Los lechos usados fueron polvos de Aluminio de 99,55% de pureza y con un tamaño de partícula de 400 μm ; polvos de *Si* de 99,5% de pureza y con un tamaño de partícula de 150 μm ; y polvos de *Hf* de 99,5% pureza, con un tamaño de partícula de 300 μm . Como lecho inerte se usaron microesferas y polvo de *SiO₂* y *Al₂O₃* respectivamente. La mezcla fue fluidizada con *Ar* como gas inerte (*Ar* de 99,999%), y como gas reactivo se ha usado el cloruro de hidrógeno (*HCl* de 99,999%) y el hidrógeno (*H₂* de 99,999%) como gas reductor. La mezcla de gases reactivos usada para obtener los recubrimientos ha sido de 24% vol *H₂* y 1,5% vol de *HCl*.

El esquema del sistema de CVD-FBR utilizado en este estudio se muestra en la figura 4.4. Este sistema se encuentra constituido por 4 partes principales:

- Sistema de suministro de gases reactivos.
- Sistema de Calentamiento.
- Reactor de cuarzo de diámetro interno de 3,5 cm.
- Sistema de manejo de gases y subproductos residuales.

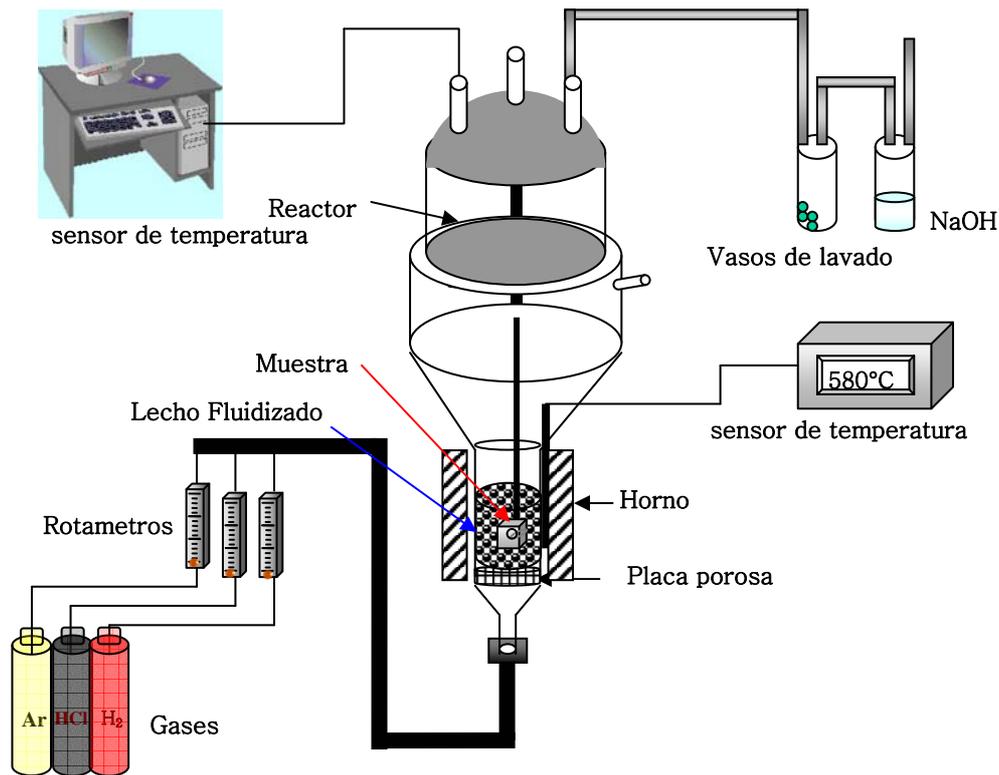


Figura 4.4. Esquema del Reactor de CVD de Lecho Fluidizado usado para realizar los experimentos de deposición de recubrimientos.

4.3 Tratamiento térmico de difusión efectuado sobre los recubrimientos.

A las muestras recubiertas con *Al* y las co-depositadas con *Al-Si* y *Al-Hf* se les efectuó un tratamiento térmico de difusión con el propósito de permitir la transformación de los compuestos intermetálicos ricos en *Al* (Fe_2Al_5 y $FeAl_3$), los cuales se caracterizan por tener una alta dureza y ser muy frágiles y que se formaron durante el proceso de deposición, a compuestos intermetálicos ricos en *Fe* ($FeAl$, Fe_3Al) que tienen mejores propiedades mecánicas y frente a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas. El tratamiento térmico efectuado consistió en un calentamiento progresivo hasta 700 °C en una atmósfera de *Ar*, manteniéndose a esta temperatura durante 4 horas y concluido este tiempo, las muestras se dejaron enfriar lentamente en el horno. En la figura 4.5 se muestra el gráfico del tratamiento térmico de difusión efectuado sobre las muestras recubiertas.

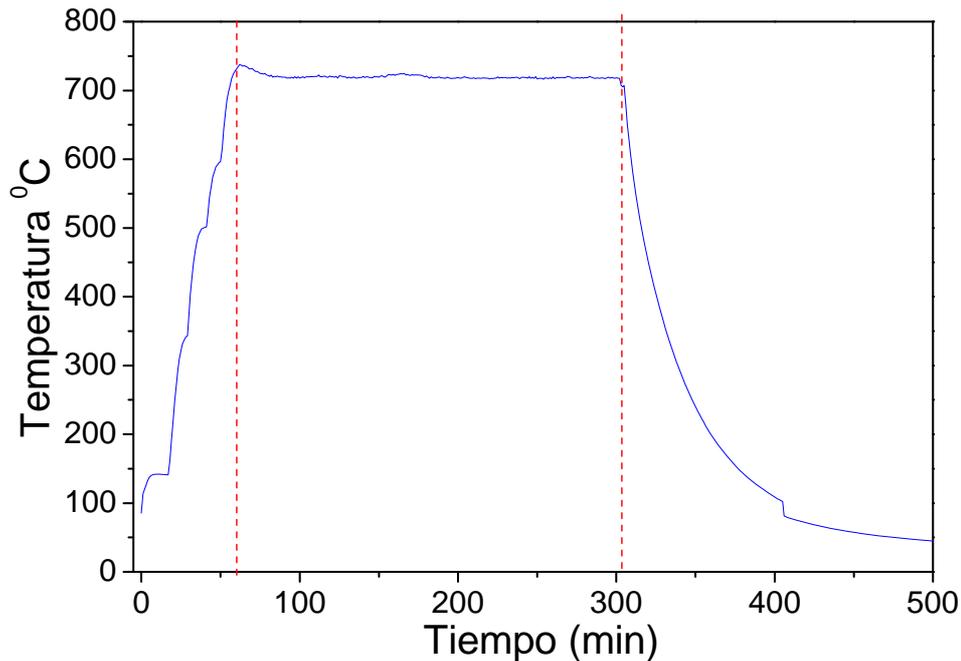


Figura 4.5. Tratamiento térmico de difusión efectuado sobre las muestras recubiertas en una atmósfera de Ar durante 4 horas a 700 °C.

4.4 Ensayos de oxidación

La resistencia a la oxidación de un material recubierto o no que opera a altas temperaturas es un requisito fundamental, ya que, como es sabido la oxidación es una de las causas más frecuentes por la que dichos materiales fallan cuando se encuentran expuestos a estas condiciones altamente agresivas como son las altas temperaturas. Por tal motivo se ha estudiado el comportamiento de los distintos tipos de recubrimientos que han sido obtenidos mediante la técnica CVD-FBR tanto en aire como en vapor a una temperatura de 650°C. A continuación, se realiza una descripción más detallada de los dos tipos de ensayo usados en dicha evaluación y las condiciones en las que estos fueron realizados.

4.4.1 Oxidación cíclica

Los ensayos de oxidación cíclica son ensayos muy utilizados en la evaluación de materiales recubiertos ya que, en este tipo de ensayo, el material se encuentra sometido a unas condiciones muy similares a las que el material puede estar



expuesto en condiciones de servicio. Este ensayo consiste en someter al material a calentamientos y enfriamientos cíclicos simulando unas condiciones más severas que las que opera el material y para tiempos más cortos. Se evalúa el comportamiento de los sustratos mediante la ganancia o pérdida de masa que experimentan las muestras durante el tiempo de ensayo. De este modo, el sistema formado por el recubrimiento y el sustrato va a estar sometido a tensiones térmicas que pueden originar grietas, ampollamientos o desprendimientos del recubrimiento y/o de la capa de óxido formada.

Los materiales ensayados han sido los dos sustratos de los aceros ferríticos P-91 y HCM-12 A recubiertos con *Al*, con *Si*, con *Al-Si*, y con *Al-Hf*. Los ciclos han sido de 1 hora de calentamiento a 650 °C y 1 hora de enfriamiento hasta temperatura ambiente, durante 500 ciclos. En la *figura 4.6* se muestra un diagrama esquemático del horno utilizado para realizar los experimentos. Este horno se encuentra equipado con un programador Euroterm, y con un sistema que permite que la base del horno entre y salga del horno para simular los ciclos térmicos. En la figura 4.7 se muestra el gráfico del ciclo térmico del horno usado para realizar los experimentos de oxidación cíclica.

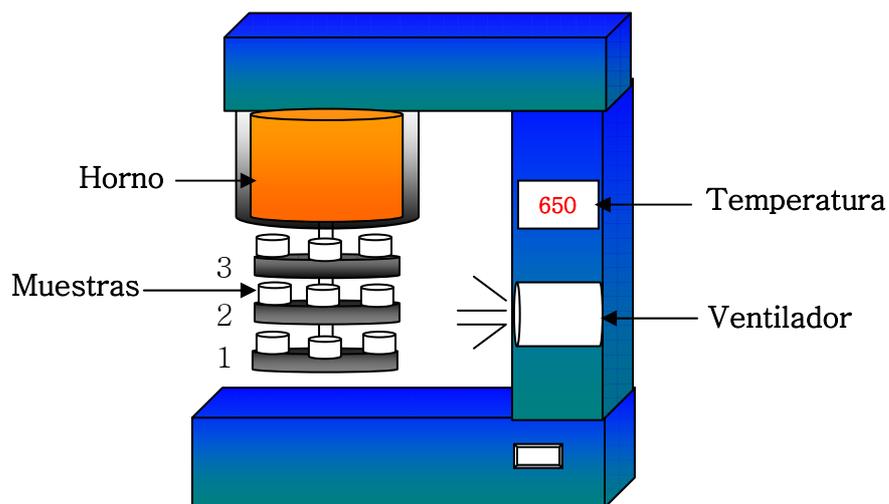


Figura 4.6. Diagrama esquemático del ensayo de oxidación cíclica.

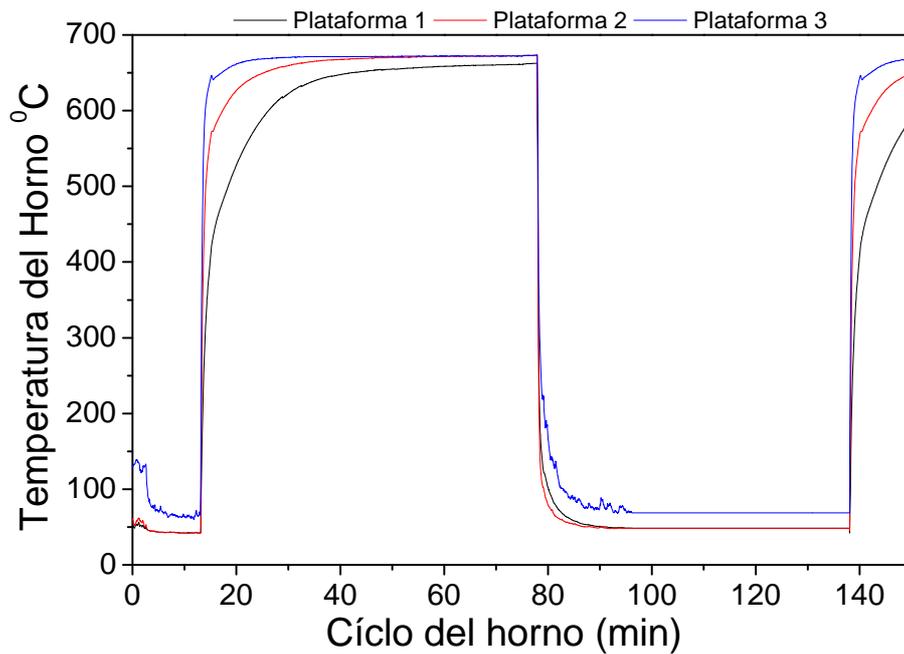


Figura 4.7. Ciclo de calentamiento y enfriamiento del horno

4.4.2 Oxidación en vapor

El comportamiento de los recubrimientos frente a la oxidación en vapor se ha evaluado para los dos materiales, tanto en las muestras sin recubrimientos como de las que fueron recubiertas con *Al*, con *Si*, con *Al-Si*, y con *Al-Hf*. El esquema del equipo utilizado para el ensayo de oxidación en vapor se muestra en la *figura 4.8*.

Las principales partes del equipo son:

- Dos hornos de resistencias: uno para la generación del vapor y otro para la exposición de las muestras.
- Una bomba peristáltica para suministrar un flujo constante de agua.
- Un sistema de refrigeración para la condensación del vapor.
- Un sistema para el control de la temperatura.
- Un sistema para el lavado de gases.

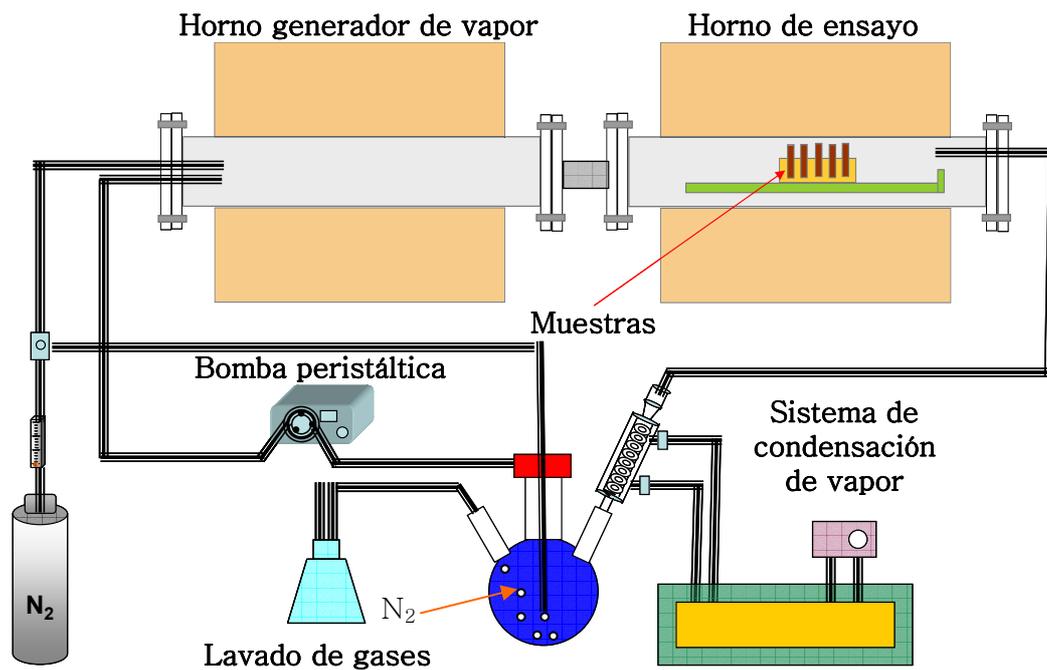


Figura 4.8. Diagrama esquemático del ensayo de vapor

El vapor es generado en el horno tubular número 1 mediante la introducción de un flujo continuo de agua a una velocidad 2,4 ml/min. Este flujo de agua es introducido al horno y cuando éste alcanza la temperatura de 650 °C, el vapor generado en dicho horno se hace pasar hacia el horno numero dos en donde se encuentran montadas las muestras sobre una plataforma. La temperatura del segundo horno al igual que la del primero, se mantuvo a 650 °C durante todo el tiempo de ensayo. Posteriormente, este vapor es condensado mediante un sistema de enfriamiento y se hace recircular el agua nuevamente hacia el horno tal como se puede apreciar en la figura 4.8.

4.5 Técnicas de Análisis

La caracterización tanto de los recubrimientos sin tratamiento térmico como con tratamiento térmico y de los productos de la oxidación después del ensayo de oxidación cíclica y de oxidación en vapor fue realizada con las siguientes técnicas:



- Microscopía óptica.
- Microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis EDS.
- Difracción de rayos X (XRD) normal y difracción de rayos X de ángulo rasante.

Todas las superficies fueron caracterizadas al igual que las secciones transversales de todas las muestras que han sido utilizadas para la realización del presente estudio.

Para el estudio de las muestras en su sección transversal, se recubrieron con Ni por un proceso de *electroless* con el objetivo de proteger las capas tanto de recubrimiento como de oxidación. Posteriormente, se embutieron en resina conductora de cobre o de grafito, y se procedió a prepararlas metalográficamente utilizando las técnicas convencionales de desbaste y pulido.

4.5.1 Microscopía óptica

Mediante microscopía óptica se realizó un estudio preliminar de las secciones transversales de todas las muestras, recubiertas, recubiertas con tratamiento térmico, así como de las muestras que posteriormente fueron oxidadas en condiciones de oxidación en vapor y oxidación cíclica.

El equipo empleado ha sido un microscopio metalográfico de la marca Leica, modelo DM IRM, con una resolución de 0,5 μm . Dicho equipo permite trabajar con las técnicas de observación en campo claro, campo oscuro, contraste interferencial, y luz polarizada. Además, se encuentra acoplado a un ordenador que permite el tratamiento de imágenes, medición de espesores y tamaños de grano etc.

4.5.2 Microscopía electrónica con microanálisis (SEM/EDS)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica ampliamente utilizada como herramienta para la investigación en el campo de los materiales, debido, a su elevada resolución (alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo lo que

permite la visualización tridimensional. Por lo general, estos equipos también cuentan con una sonda de microanálisis de energías dispersas de rayos X, que permite además hacer una caracterización cualitativa como semicuantitativa de los elementos químicos.

En esta técnica un haz de electrones procedentes de un filamento es acelerado y focalizado mediante una serie de lentes electromagnéticas hacia una muestra. Como consecuencia de la interacción de estos electrones con la muestra se generan una serie de señales (figura 4.9) que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener información de la morfología de la muestra (8).

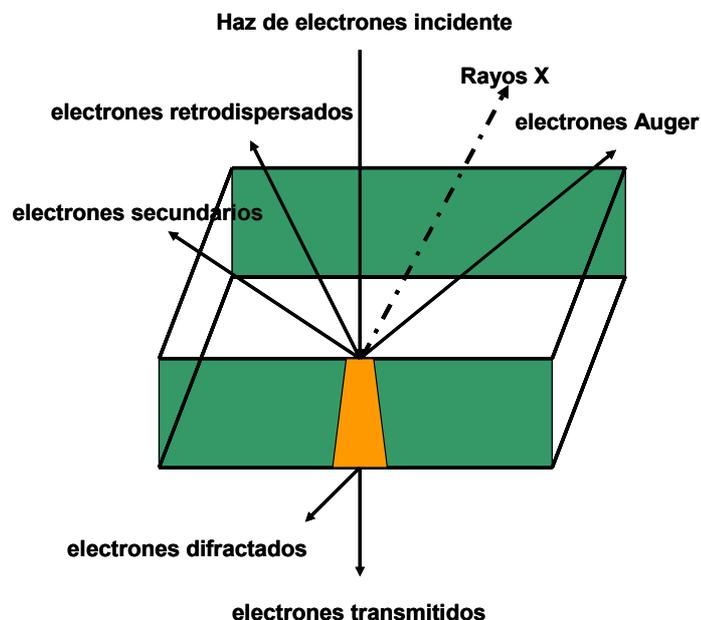


Figura 4.9. Diagrama esquemático de las interacciones de un haz de electrones incidente con una muestra sólida(8).

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido SEM y EDS es usado para observar el estado superficial de las muestras después de haber estado sometidas al proceso de deposición en el reactor de lecho fluidizado, como también para caracterizar la morfología superficial de las mismas después de haberlas sometido a los ensayos de oxidación en aire y en condiciones de vapor. Este microscopio además permite la determinación de la distribución semicuantitativa de los elementos tanto en los recubrimientos como en la capa de óxido. El microscopio



electrónico de barrido empleado es un JEOL Mod. JM-6400. Este tipo de equipos puede lograr resoluciones hasta de $0,2 \mu\text{m}$ (162), si bien depende de las características de la muestra. Dicho microscopio se encuentra acoplado a un sistema de análisis de Espectroscopia de dispersión de energías EDS (JM LINK). El límite de detección del EDS es del rango de 0,1-1% peso en función del elemento que se desee analizar.

4.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

En esta técnica las muestras son bombardeadas con un haz de rayos X monocromáticos. El haz puede ser difractado por los planos de la red cristalina la cual satisface la ley de Bragg (8).

La determinación de los ángulos a los cuales ocurre la difracción permite determinar el espaciamiento entre varios planos de la red y por lo tanto, la estructura cristalina de la fase o fases presentes en el sólido. La comparación de los valores de las distancias interplanares con los valores tabulados para varias sustancias puede ser utilizado para la identificación de las fases presentes en la muestra. Los modernos difractómetros de rayos X tienen la posibilidad de hacer análisis con ángulo rasante lo que permite que se puedan hacer análisis sobre capas finas con espesores de 1000 nm (8).

Con el propósito de obtener información adicional sobre la composición de las capas y además estudiar los tipos de óxidos formados sobre la superficie de los aceros tanto recubiertos como sin recubrir, después de haber sido sometidos a los ensayos de oxidación cíclica y de oxidación en vapor, se ha realizado un estudio mediante difracción de rayos X empleando tanto la incidencia normal como rasante. El análisis de difracción de rayos X mediante incidencia normal se realizó empleando un equipo PHILIPS modelo MPD y las condiciones con las que fueron obtenidos los espectros son las siguientes: la detección de los distintos compuestos se realizó en un intervalo de ángulo de 0° a 90° con un paso de 2° y la fuente utilizada fue de cobre ($\text{Cu K}\alpha=1,5406 \text{ \AA}$), empleando un voltaje anódico máximo de 45 kV y una corriente de 40 mA. En el caso del análisis difracción de rayos X mediante incidencia rasante



fue realizado con el fin de obtener información adicional de los compuestos formados sobre la superficie. Estos estudios mediante difracción de rayos X de ángulo rasante han sido realizados empleando un equipo *Panalytical X'Pert Pro MPD*. El análisis de rayos X se realizó con un ángulo de incidencia de $0,5^{\circ}$ en el intervalo de 5 a 95° con un paso de dos y la fuente utilizada es de cobre ($Cu K\alpha=1,540560 \text{ \AA}$). Los resultados obtenidos de dichos análisis fueron analizados con la ayuda de las bases de datos de la PCPDFWIN versión 1,3 (163).

4.6 Programas de simulación.

En este estudio se han usado los programas de simulación Thermocalc (35) y COSP(164). El Thermocalc se usó con el propósito de realizar el estudio termodinámico tanto de los procesos de deposición de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si*, y *Si*, como de los procesos de oxidación en aire y vapor de agua. Por otra parte, el programa COSP fue usado para simular el proceso de oxidación cíclica en los recubrimientos.

4.6.1 Thermocalc

El Thermocalc es un programa de simulación termodinámica basado en el método de minimización de la energía libre de Gibbs para realizar los cálculos de los equilibrios y de esta forma deducir los resultados del proceso que se esté simulando. Emplea diferentes bases de datos que recogen abundante información sobre los equilibrios de fases, diagramas de fases, potenciales químicos, etc. (SSO12, SSUB3, TCFE3, KP etc) (165). El programa ha sido desarrollado para sistemas complejos en el campo de la química, metalurgia, ciencia de los materiales, desarrollo de aleaciones, etc.



En la figura 4.10 se ilustra la estructura general del programa thermocalc.

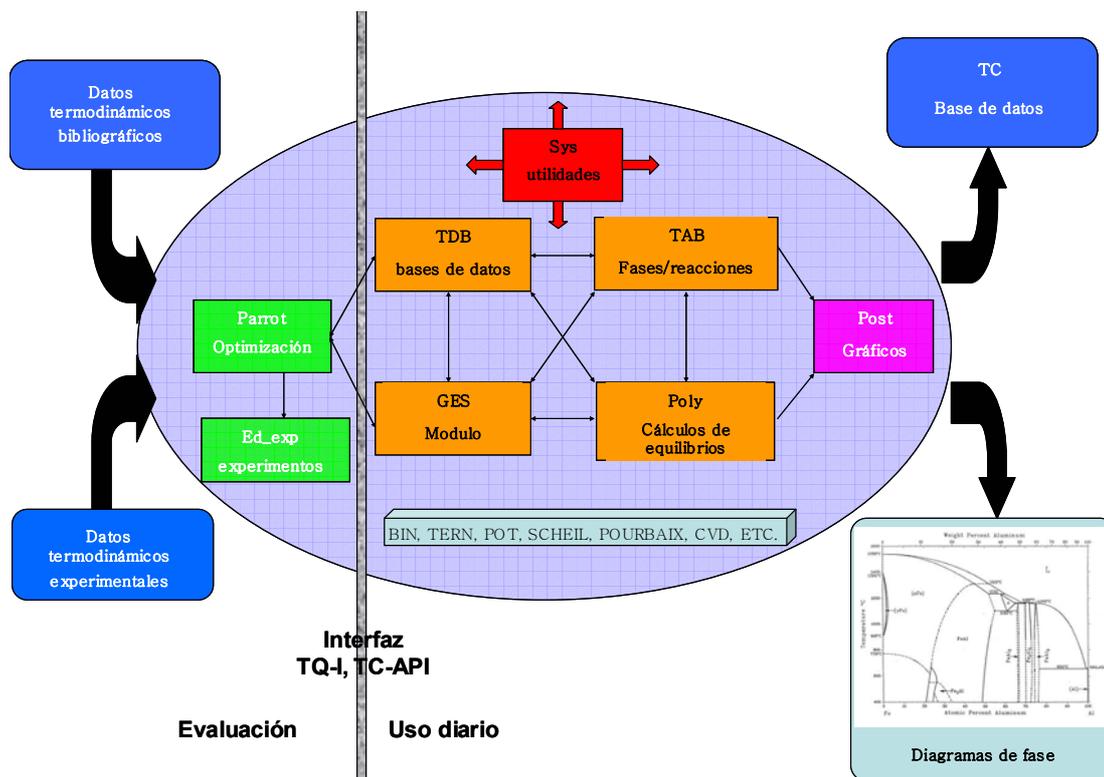


Figura 4.10 estructura general del programa thermocalc.

Thermocalc está distribuido en diferentes módulos que permiten realizar diferentes tipos de cálculos.

- TDB recuperación y manejo de bases de datos.
- GES. Permite realizar cálculos termodinámicos y cinéticos.
- POLY. Permite realizar cálculos complejos de equilibrios heterogéneos.
- POST. Permite obtener diagramas termodinámicos.
- PARROT. Permite el análisis de los datos experimentales.
- TAB. Tabulación de propiedades termodinámicas para fases y reacciones.
- BIN y TERN son usados para la construcción de diagramas de fase binarios y ternarios.
- POT. Para el cálculo de diagramas de potencial.
- PORBAUX. Permite la realización de diagramas de potencial-pH.



- SHEIL. Para simulaciones de solidificación.

Una vez establecido el sistema a estudiar y elegida la base de datos más adecuada para la realización de los cálculos se procede a introducir los parámetros de entrada al programa como temperatura, presión, actividad, potencial químico composición, etc. A partir de estas variables se puede obtener información muy importante del sistema estudiado:

- Diagramas de fase.
- Propiedades termodinámicas de sustancias.
- Propiedades termodinámicas de reacciones químicas.
- Diagramas de Pourbaix.
- Formación de capas de óxidos sobre diferentes tipos de materiales metálicos.
- Diagramas de CVD para la formación de recubrimientos.

4.6.2 COSP.

El COSP es un programa de simulación desarrollado por la NASA para estudiar los fenómenos de oxidación cíclica. Básicamente, permite calcular las curvas la variación de masa en los procesos de oxidación cíclica basados en la entrada de algunos parámetros iniciales y teniendo en cuenta algunas suposiciones iniciales, tanto para el crecimiento de la capa como para el desprendimiento de la misma. Junto con la variación de la masa de la capa desprendida, se pueden obtener como parámetros de salida fundamentales; el ciclo para la máxima ganancia de masa, el ciclo para el cual la ganancia de masa es cero y el oxígeno consumido (164).

La secuencia de cálculo que sigue este programa es brevemente descrita a continuación:

Se selecciona el tipo de óxido (ejemplo Al_2O_3), con el propósito de determinar la constante estequiométrica S_c . Esta constante relaciona la cantidad de peso del óxido (metal+ oxígeno) con el oxígeno que hay en la capa (ejemplo $Al_2O_3=2,124$). En



estos cálculos pueden ser usados varios modelos de crecimiento. Pero, por lo general, la más usada es la ley de crecimiento parabólico. También son incluidas otras leyes de crecimiento como la exponencial y la logarítmica.



5 RESULTADOS DE LOS RECUBRIMIENTOS



5.1 Regímenes de fluidización

5.1.1 Optimización de las condiciones de fluidización

En este apartado, se van a exponer brevemente los resultados obtenidos del estudio de los regímenes de fluidización tanto para el lecho de alúmina (Al_2O_3) como para el lecho de microesferas de vidrio (SiO_2). El régimen de fluidización para un sistema gas-sólido depende principalmente de las propiedades de las partículas que componen el lecho (forma y tamaño), de la geometría del reactor y de la velocidad de fluidización (166). A continuación, se va hacer el análisis de los resultados obtenidos del estudio de los regímenes de fluidización con el propósito de determinar las condiciones de fluidización óptimas y para lograr dicho objetivo se van a estudiar los dos tipos de lechos mencionados anteriormente.

5.1.2 Curvas de fluidización a temperatura ambiente

En la figura 5.1 se muestra la tendencia observada por la pérdida de presión que opone el lecho al flujo de argón a temperatura ambiente. En ella se observan los diferentes comportamientos presentados por los lechos inertes evaluados. Este tipo de gráficos permiten determinar los diferentes regímenes de fluidización para los lechos estudiados.

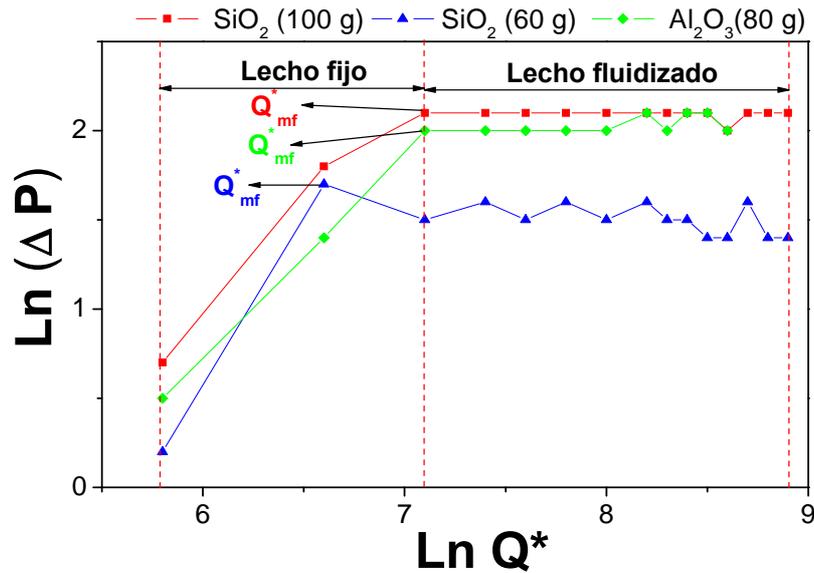


Figura 5.1. Representación gráfica de la variación de la pérdida de presión en función del caudal para los diferentes lechos estudiados, en escala doble logarítmica

Como se puede ver en la figura 5.1 cuando se alcanza el caudal mínimo de fluidización (Q^*_{mf} bajo condiciones ambientales 20°C y 1atm) la pérdida de presión adquiere su máximo valor. A partir de este punto se observa que la pérdida de presión se mantiene constante. Si se continuara aumentando el caudal llegaría un momento en el cual se produce un régimen turbulento con arrastre de partículas, reduciéndose bruscamente la pérdida de presión tal como se discutió anteriormente en la sección 2.3.

Bajo los diferentes regímenes de fluidización se observa también un aumento progresivo del tamaño del lecho, debido a que a partir del punto donde se alcanza el caudal mínimo de fluidización, se produce un incremento de la porosidad (fracción de huecos), y como consecuencia se produce la expansión del lecho.

La fracción de huecos en el instante en que el lecho comienza a fluidizar fue calculada mediante la siguiente expresión (50).

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_p}{V_p(\rho_s - \rho_g)} \quad (5.1)$$



Siendo:

V_p = volumen ocupado por las partículas en el recipiente

m_p = masa de las partículas

$\rho_s(\text{SiO}_2) = 2700 \text{ kg/m}^3$ y $\rho_s(\text{Al}_2\text{O}_3) = 3970 \text{ kg/m}^3$

$\rho_g = 1,69 \text{ kg/m}^3$

Por otro lado, la velocidad mínima de fluidización se puede determinar fácilmente a partir del caudal volumétrico mediante la siguiente ecuación.

$$u_{mf}^* = Q_{mf}^* / S \quad (5.2)$$

Donde S es la superficie de la placa distribuidora de gas, $9,08 \text{ cm}^2$ y Q_{mf}^* el caudal mínimo de fluidización.

El cálculo de la velocidad mínima de fluidización también puede ser realizado igualando el peso aparente de las partículas del sólido por unidad de área de la sección transversal del reactor (pérdida de presión experimentada por el gas), con la pérdida de presión que sufre el gas al atravesar el lecho fijo de partículas en el instante en que comienza la fluidización incipiente, dada por la ecuación de Ergun (50).

$$g(\rho_s - \rho) = \frac{150\mu \times u_{mf}}{d_p^2} \times \frac{(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \times \phi^2} + \frac{1,75\rho \times u_{mf}^2}{d_p \times \varepsilon_{mf}^3 \phi} \quad (5.3)$$

donde:

- μ = viscosidad del gas
- ε_{mf} = fracción de huecos del lecho
- u_{mf} = velocidad del gas
- d_p = diámetro de partícula
- ρ = densidad del gas
- ρ_s = densidad de las partículas
- g = aceleración de la gravedad
- ϕ = factor de forma



Por tanto, el intervalo óptimo para obtener un buen régimen de fluidización se encuentra comprendido entre el caudal mínimo de fluidización y el caudal donde comienza el arrastre de partículas. En la tabla 5.1 se presentan los valores de los parámetros Q_{mf}^* , u_{mf}^* , L_{mf} y ϵ_{mf} para los tres lechos estudiados.

Tabla 5.1. Parámetros característicos de los diferentes lechos estudiados

Tipo de lecho	Peso del lecho (gr)	Q_{mf}^* (ml/min)	u_{mf}^* (cm/min)	L_{mf} (cm)	ϵ_{mf}
Microesferas de vidrio	60	735	78,74	4,8	0,48
	100	1211	133,37	8,3	0,54
Alúmina	80	1211	133,37	6	0,35

De esta forma se ha logrado optimizar las condiciones de fluidización tanto para los lechos de SiO_2 como para los lechos de Al_2O_3 . A partir de estos resultados se eligieron como condiciones de fluidización óptimas para realizar los experimentos de deposición, las que se presentan en la tabla 5.2.

Tabla 5.2. Condiciones de fluidización seleccionadas para la obtención de los recubrimientos de Al, Al-Hf, Al-Si y Si.

Variable	Condiciones de fluidización
P	1atm
T	20 °C
Lecho inerte (Al_2O_3)	90%
Lecho reactivo (Al)	10%
Ar	1600ml/min
u_f	176,21 cm/min



5.2 Recubrimientos de *Al*



5.2 Recubrimientos de Al

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos para la deposición de aluminio sobre dos aceros ferríticos, con un contenido en *Cr* de 9% en peso (P-91) y un 12% en peso de *Cr* HCM-12A (P-122) utilizando la técnica de CVD-FBR. Los parámetros de partida del proceso se determinaron mediante una simulación termodinámica del proceso de deposición, con la ayuda del programa informático Thermocalc (35). Dichos parámetros fueron elegidos como una guía inicial para obtener las condiciones de partida para realizar los experimentos de deposición de Al.

5.2.1 Simulación termodinámica

El estudio de la simulación termodinámica del sistema formado por los aceros ferríticos (P-91 y HCM-12A), aluminio en polvo y la mezcla de gases formada por Ar, HCl, y H₂, se ha realizado con el programa informático Thermocalc. Este programa está basado en el método de minimización de la energía libre de Gibbs (34). En los procesos de CVD, la termodinámica juega un papel muy importante, ya que se considera que la fuerza motriz en el proceso de CVD es la variación total de la energía de Gibbs del sistema entre el estado metaestable inicial y el estado de equilibrio final del gas con el sólido. Este es función del nivel de sobresaturación de la fase gas (167). La cinética por otro lado estudia la velocidad a la que se producen los diferentes procesos, por ejemplo las reacciones químicas. A partir del estudio de la cinética, se pueden definir los procesos de transporte y determinar el mecanismo que controla el proceso. El estudio de las variables termodinámicas que intervienen en el proceso de CVD, se convierte en una importante herramienta para el cálculo de los equilibrios químicos que se pueden establecer en este proceso. La realización de dichos cálculos mediante simulaciones termodinámicas permite obtener una valiosa información:



- Conocer de manera teórica, la composición y la cantidad de material depositado, para un conjunto de condiciones de deposición establecidas a diferentes temperaturas.
- Las posibles especies gaseosas y su presión parcial en condiciones de equilibrio.
- La posibilidad de múltiples reacciones y el número y la composición de las posibles fases sólidas, con la inclusión del sustrato como posible reactante.
- La posibilidad de reacción entre el sustrato y los precursores gaseosos.

El CVD-FBR, es el sistema seleccionado para la realización del presente estudio. En él se combinan los procesos de CVD clásicos junto con las ventajas que ofrecen los lechos fluidizados (alta transferencia de masa y calor). Por este motivo, antes de realizar la deposición de los recubrimientos de aluminio mediante esta técnica, se realizó una simulación termodinámica del proceso de deposición, con el objetivo de conocer previamente los posibles precursores de Al con mayor tendencia a formarse y asimismo, determinar cuales de ellos pueden tener una mayor incidencia en la formación del recubrimiento.

En este proceso de CVD-FBR, se considera que los precursores de haluros generados dentro del reactor durante el proceso de deposición, son los responsables de llevar los átomos de metal hasta la superficie de la muestra. Por este motivo, es importante realizar un estudio previo de la termodinámica del proceso que permita obtener información tanto de los precursores como de los compuestos que se forman bajo condiciones de equilibrio. Estos datos termodinámicos van a servir como guía para seleccionar las condiciones de partida a las cuales se van a realizar los experimentos. A partir de la simulación termodinámica del proceso de deposición, se pueden determinar de forma teórica, las presiones parciales de los principales haluros gaseosos que se van a formar como producto de la interacción del polvo de



aluminio con los gases reactivos HCl/H_2 . Como se había mencionado anteriormente, las predicciones termodinámicas han sido realizadas con el programa informático Thermocalc en combinación con las bases de datos SSUB3 y SSOL2 para la definición de las especies gaseosas y las especies sólidas respectivamente. A continuación, se van a mostrar algunos de los principales resultados obtenidos de dicha simulación.

5.2.1.1 Simulación termodinámica de la formación de los precursores gaseosos, en función de la temperatura para el proceso de deposición de Al sobre en ambos aceros.

Se han simulado los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas entre 300–700 °C. En la figura 5.2, se presentan los gráficos de las presiones parciales frente a la temperatura para el sistema en equilibrio formado por el aluminio, con una mezcla de gases constituida por *Ar*, *HCl* y *H₂*. Los resultados muestran que para la deposición de Al bajo estas condiciones los principales cloruros de aluminio (presión parcial > 1×10^{-5} Pa) formados son: Al_2Cl_6 , $AlCl_3$, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_2H$, $AlClH_2$. De todas estas especies, el $AlCl_3$ es el compuesto más estable para todo el rango de temperaturas. También se observa que la presión parcial del Al_2Cl_6 decrece con el incremento de la temperatura en el rango de 540 °C y 570 °C y para temperaturas superiores a 550 °C la presión parcial de este compuesto se hace menor que la de los compuestos $AlCl_2H$ y del $AlCl$.

En la figura 5.2 b) se muestra la continuación del gráfico de presión parcial frente a la temperatura. Para valores menores de presión parcial se observa que la tendencia termodinámica para la posible formación de cloruros de *Fe* y *Cr* es baja debido a que las presiones parciales de estos compuestos en el sistema estudiado son muy pequeñas. Por lo tanto, se podría decir a partir de estos datos que, en principio, no debería existir ningún tipo de ataque corrosivo del sustrato por el *HCl* presente en el reactor de CVD durante el proceso de formación del recubrimiento de acuerdo a las consideraciones termodinámicas, ya que, el proceso de formación de los cloruros de aluminio está más favorecida.

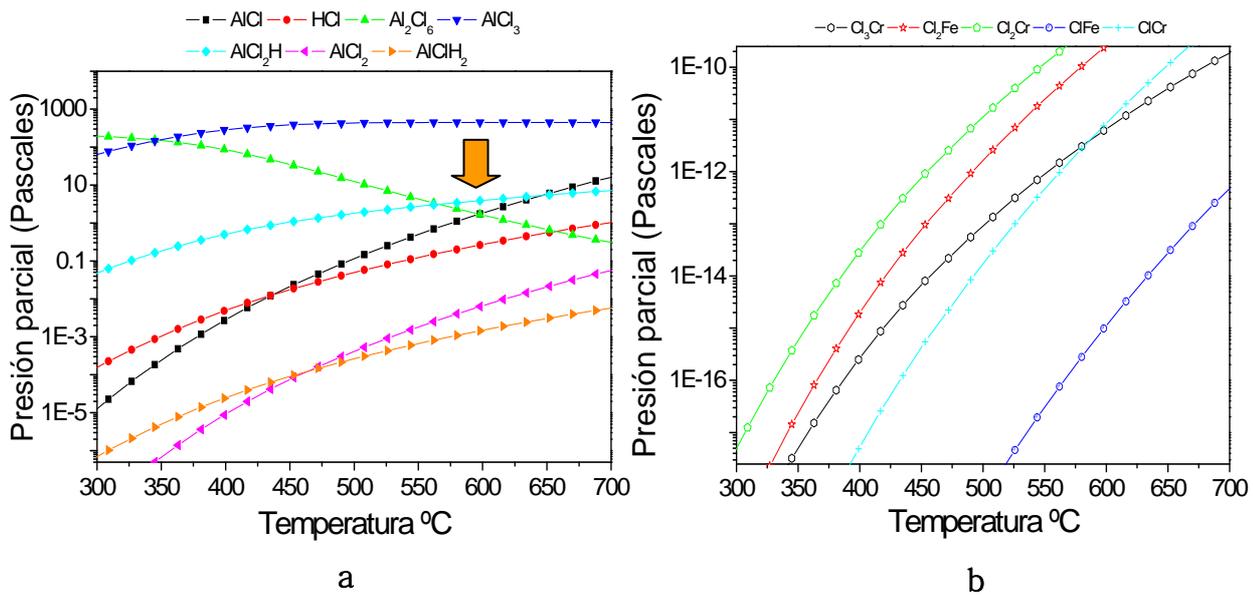


Figura 5.2. Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al sobre el ambos aceros para una mezcla de gases de Ar 74,5%Vol HCl 1,5%Vol y 24%volH₂.

5.2.1.2 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura en el proceso de deposición de Al sobre los dos aceros P-91 y HCM-12A.

Los resultados obtenidos de la simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura, para el proceso de deposición de Al en ambos aceros, se han representado en la figura 5.3. Se puede observar que, en ambos aceros, los compuestos más estables son Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ y el Al_8Cr_5 , siendo el Fe_2Al_5 el que presenta una mayor estabilidad en todo rango de temperaturas en estos dos aceros. También se puede apreciar que en el acero HCM-12A los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$, se pueden formar simultáneamente en este rango de temperaturas, debido a que las cantidades de estos compuestos que se forman son similares y sus curvas se superponen. Igualmente, se puede ver que, el compuesto Al_8Cr_5 puede formarse más favorablemente en este acero que en el acero P-91.

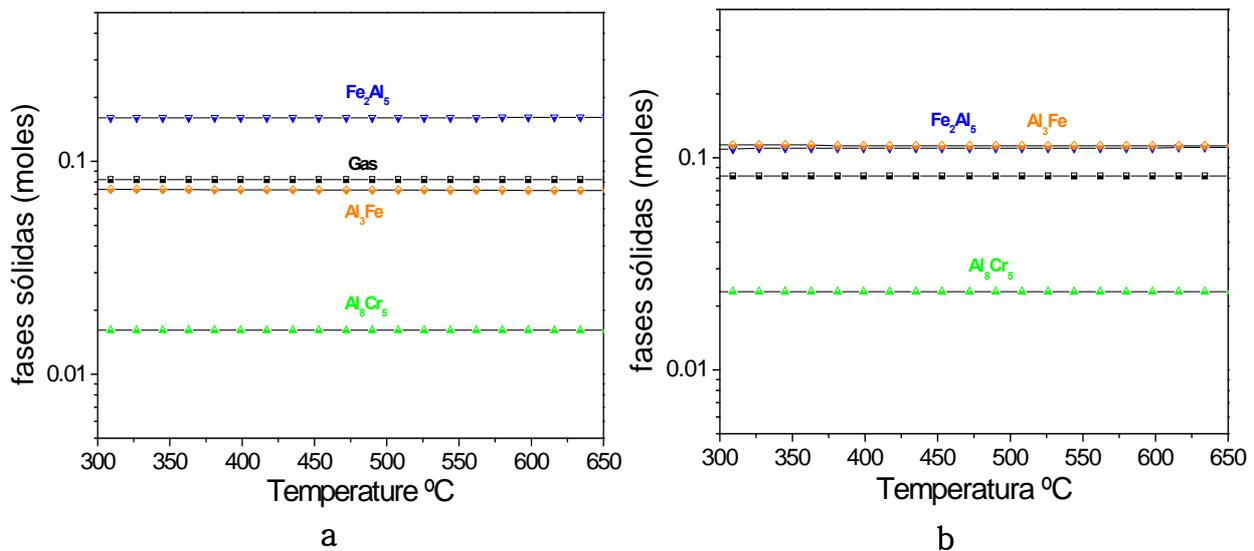


Figura 5.3. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la temperatura: a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

5.2.1.3 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar en función de los moles de Al sobre los aceros P-91 y HCM-12A.

Por otro lado, también se realizó la simulación de las fases sólidas que se pueden formar en función de los moles de Al para ambos aceros. En la figura 5.4, se puede apreciar que los compuestos más estables son: BCC_A2, Al_2Fe , Al_5Fe_2 , Al_3Fe y el Al_8Cr_5 . Cuando el contenido de Al es inferior a 0,10 moles, la fase predominante es la BCC_A2; en el rango comprendido entre 0,10 y 0,15 moles, la fase más estable es el compuesto intermetálico Al_2Fe ; entre 0,15 y 0,20 moles, se forma el compuesto Al_5Fe_2 y para contenidos de Al superiores a 0,20 se forma el compuesto Al_3Fe . También se aprecia que en el rango entre 0,13 y 0,20 se puede formar además el compuesto Al_8Cr_5 .

Además, como se puede observar en la figura 5.4, el efecto que pueden tener estos sustratos en la composición de las fases sólidas que se pueden formar en función de los moles de Al no es significativo y cuando el contenido de Al es del orden de 0,19 se forman simultáneamente el Al_5Fe_2 y Al_3Fe .



En la figura 5.4, se representan las especies de cromo que se pueden formar: $Al_{13}Cr_2$, $Al_{11}Cr_2$, Al_4Cr , y el Al_5Cr_8 . De todas estas especies la más estable en el rango de composición de 0,15 a 0,20 moles de aluminio es el Al_5Cr_8 siendo más favorecida su formación en el acero HCM-12A que en el acero P-91.

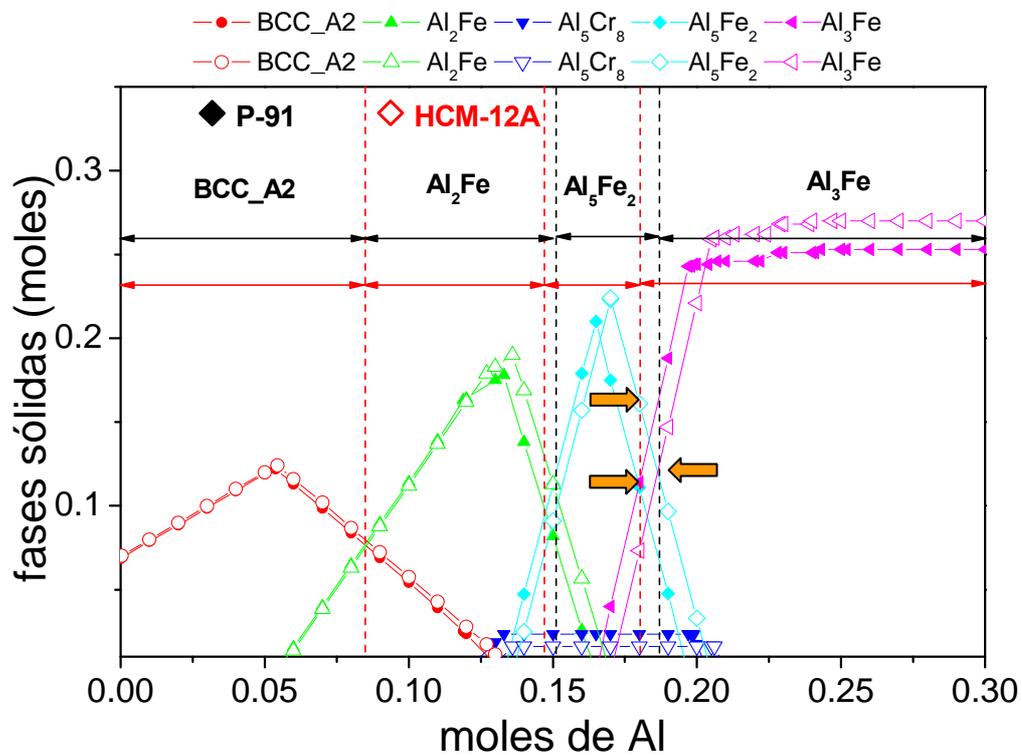


Figura 5.4. Simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en el equilibrio como producto de la interacción de los precursores de Al con los sustratos de los aceros, para una mezcla de gases de Ar 74,5 %vol HCl 1,5 %vol y 24 %vol H₂.

Por otra parte, también se realizó la simulación de la fracción molar de Al, con el fin de determinar el efecto de los distintos elementos que conforman el recubrimiento y así tratar de establecer la composición óptima del mismo.

En la figura 5.5 se representa el gráfico de la composición de los moles de fases formados en el equilibrio en función de la fracción molar de Al, para ambos aceros. Se observa que en ambos aceros, los compuestos que se forman son: BCC_A2, Al₂Fe, Al₅Fe₂ y Al₃Fe. También se aprecia que las diferencias entre estos aceros son mínimas y que para fracciones molares de 0,72 (figura 5.5 puntos A y B)



aproximadamente, se pueden formar simultáneamente sobre ellos, los compuestos intermetálico Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$.

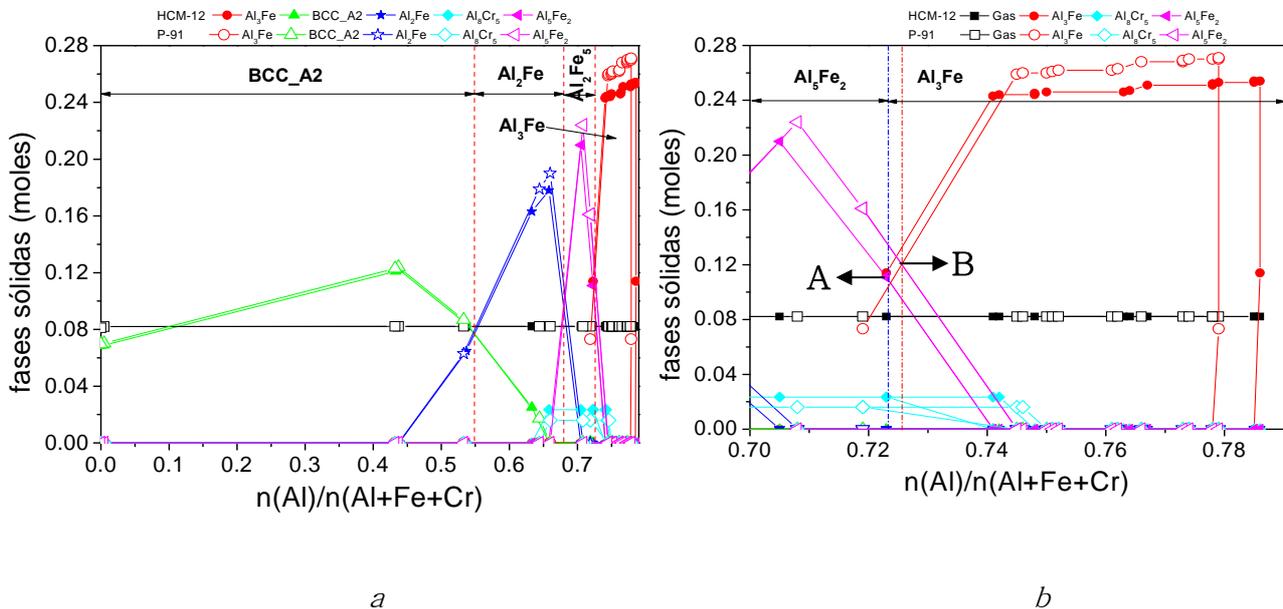


Figura 5.5. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Al, para una mezcla de gases de Ar 74,5 %vol HCl 1,5%vol y 24%volH₂. b) detalle ampliado.

A partir de los resultados de la simulación termodinámica realizada sobre ambos aceros, se pueden plantear una serie de reacciones químicas, formadas por la reacción directa del Al con HCl en el rango de temperatura estudiado. Estos resultados se encuentran recopilados en la tabla 5.3. De acuerdo a los valores de energía libre que se muestran en la tabla 5.3, algunas de estas especies tienen una alta probabilidad de formarse cuando el sistema alcanza el equilibrio, debido a la reacción directa entre el Al y el HCl. En la tabla 5.4 se muestra algunas especies, que también podrían ser formadas como producto de la descomposición de algunos de los precursores de forma espontánea. Como consecuencia de la descomposición de estas especies, se favorecería la formación de Al atómico y de esta manera se estaría facilitando el proceso de deposición de Al sobre el sustrato.



Tabla 5.3. Reacciones de formación de los precursores de aluminio que pueden tener lugar.

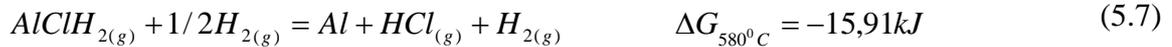
Reacciones Químicas	ΔG (KJ)		
	T=502°C	T=552°C	T=602°C
$Al_{(s)} + 3 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{3(g)} + 1,5 H_{2(g)}$	-248,30	-244,76	-241,05
$2Al_{(s)} + 6 HCl_{(g)} \leftrightarrow Al_2Cl_{6(g)} + 3H_{2(g)}$	-254,73	-247,20	-240,16
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_2H_{(g)} + 0,5 H_{2(g)}$	-128,84	-126,05	-123,53
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{2(g)} + H_{2(g)}$	-70,60	-71,46	-72,30
$Al_{(s)} + HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{(g)} + 0,5 H_{2(g)}$	-17,89	-21,52	-25,11

Tabla 5.4. Reacciones de disociación de los precursores de aluminio que pueden tener lugar.

Reacciones Químicas	ΔG (KJ)		
	T=502°C	T=552°C	T=602°C
$AlClH_{(g)} \leftrightarrow Al_{(s)} + HCl$	-72,88	-71,25	-69,65
$Al ClH_{2(g)} + 1/2H_{2(g)} \leftrightarrow Al_{(s)} + HCl + H_2$	-12,74	-14,85	-16,98
$3AlCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{3(g)} + 2Al_{(s)}$	-194,45	-179,94	-165,51
$2AlCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{2(g)} + Al_{(s)}$	-34,73	-28,33	-21,98

Los resultados de la simulación termodinámica del proceso de deposición de *Al* por CVD-FBR sobre los aceros P-91 y HCM-12A, demuestran que los haluros de *Al* que tienen una mayor tendencia a formarse en el rango de temperaturas de 300-700 °C son: Al_3Cl , Al_2Cl_6 , $AlCl_2$, $AlHCl_2$, AlH_2Cl y $AlCl$. De estos haluros de aluminio que se forman, los que en principio van a tener una mayor contribución en la formación del recubrimiento de *Al* sobre los aceros son: $AlCl$, $AlCl_2$, $AlHCl_2$ y AlH_2Cl . De todas estas especies la que mayor incidencia podría tener en la formación de la capa de recubrimiento es el $AlCl$, debido a que, de estas cuatro especies es la que tiene la mayor presión parcial, en el rango de temperaturas entre 550 °C y 600 °C y además, se caracteriza por su inestabilidad, por lo que se puede descomponer espontáneamente en *Al* y especies de cloruros volátiles.

Finalmente, las posibles reacciones que podrían ser las responsables de la deposición de *Al* sobre los aceros ferríticos son:



En la tabla 5.3 se puede observar que los otros precursores de haluros de *Al* presentan unos valores de energías libres muy negativos. Esto quiere decir que son muy estables en este rango de temperaturas. Este hecho hace que estas especies, bajo estas condiciones de deposición, se puedan descomponer con mayor dificultad en *Al*, porque la reacción de reducción del *AlCl₃* no se encuentra favorecida en estas condiciones. No obstante, la reacción de dismutación también podría participar en el posible mecanismo de formación de la capa, cuando la presión parcial de las especies que intervienen en la reacción 5.5 está en las proporciones adecuadas.

Por otra parte, mediante la simulación termodinámica de las fases sólidas se han determinado las posibles especies que se podrían formar sobre ambos sustratos, aproximando las condiciones a la que se realizaron los experimentos de deposición. De acuerdo a dichos resultados, se ha encontrado que las fases más probables son el *Fe₂Al₅*, *FeAl₃* y el *Al₈Cr₅*. Para un contenido de 0,18 moles de *Al* la fase que se forma mayoritariamente sobre el acero P-91 es el *Fe₂Al₅* (figura 5.4), mientras que para el acero HCM-12-A, en este mismo contenido de moles de *Al*, se pueden formar ambas especies: el *Fe₂Al₅* y *FeAl₃*. Por lo tanto, a partir de estos cálculos se podría concluir que el aumento del contenido de *Cr* y la disminución del *Fe* favorecen la formación del *FeAl₃*. Esto es debido a un desplazamiento de la zona de estabilidad de esta fase hacia fracciones molares de *Al* más bajas, en las cuales tanto el *Fe₂Al₅* como el *FeAl₃* tienen igual probabilidad de formarse bajo las condiciones a las cuales se realizó la simulación del proceso de deposición.



5.2.2 Estudio de la influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de deposición de Al.

Después de realizar el estudio termodinámico del proceso de deposición de Al, se procedió a hacer una evaluación de la incidencia de la temperatura y del tiempo en la cinética del crecimiento de la capa.

5.2.2.1 Efecto de la temperatura de operación.

En este apartado, se va a estudiar el efecto de la temperatura en la cinética de crecimiento del recubrimiento cuando se mantienen constantes las otras variables implicadas en el proceso de deposición, tales como la naturaleza del lecho utilizado (90% de Al_2O_3 lecho inerte y 10% Al lecho reactivo), y la relación de gases de $H_2/HCl=20/1$. El tiempo de deposición, ha sido de 30, 90, y 180 minutos para cada una de las tres temperaturas estudiadas (520 °C, 550 °C y 580 °C). Se ha realizado una primera aproximación para evaluar este efecto mediante la valoración de la ganancia de masa por unidad de superficie. Lo que se pretende con este estudio es analizar tendencias del proceso de deposición, aun con la limitación de hacer el análisis con sólo tres puntos experimentales. En la tabla 5.5, se muestra la matriz de experimentos que se ha realizado para este estudio.

Tabla 5.5. Matriz de experimentos realizada para el estudio del efecto de la temperatura y el tiempo en el crecimiento del recubrimiento de Al.

Temperatura (°C)	Tiempo (minutos)		
	30	90	180
520	X	X	X
550	X	X	X
580	X	X	X



En la figura 5.6, se muestran los resultados obtenidos de la variación de masa por unidad de superficie en función de la temperatura de deposición, y para tres tiempos diferentes (30, 90 y 180 minutos). En esta figura, se observa cómo a medida que se incrementa la temperatura, se produce un aumento en el peso de las muestras de forma prácticamente lineal tanto para el acero P-91 (figura 5.6a) como para el acero HCM-12A (figura 5.6b). También se puede ver cómo la ganancia de masa en el caso del acero P-91, es mayor que la del acero HCM-12A. Esto indica que, muy probablemente, la cinética de crecimiento de la capa de *Al*, está más favorecida para el acero P-91 que para el acero HCM-12A. Este hecho se ve evidenciado en los resultados obtenidos de ganancia de masa sobre ambos aceros, ya que, para las tres temperaturas estudiadas, la ganancia de masa en las muestras del acero P-91 es algo superior a la ganancia que se obtiene en el acero HCM-12A.

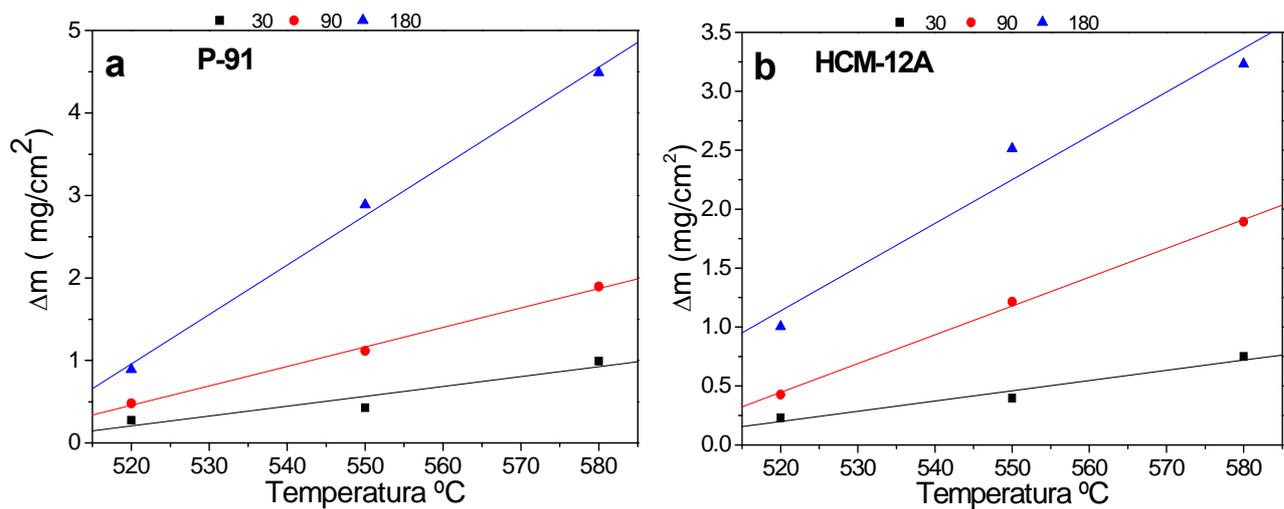


Figura 5.6. Ganancia de masa por unidad de superficie en función de la temperatura para diferentes tiempos de deposición a) para el P-91 y b) para el HCM-12A.

La segunda aproximación fue realizada mediante la valoración de los espesores de recubrimiento, de acuerdo a la matriz de experimentos antes mencionada y que se muestra en la tabla 5.5.

En la figura 5.7 se ha representado, la variación del espesor del recubrimiento de aluminio en función de la temperatura para los tres tiempos de deposición (30, 90, 180 min). En esta figura, como en el caso de la ganancia de masa, se aprecia claramente cómo a medida que se incrementa la temperatura, se produce un aumento

en el espesor de la capa formada de forma prácticamente lineal para ambos aceros. También se puede ver que, para las tres temperaturas estudiadas, el espesor de aluminio es mucho mayor para el acero P-91 que para el acero HCM-12A. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de ganancia de masa.

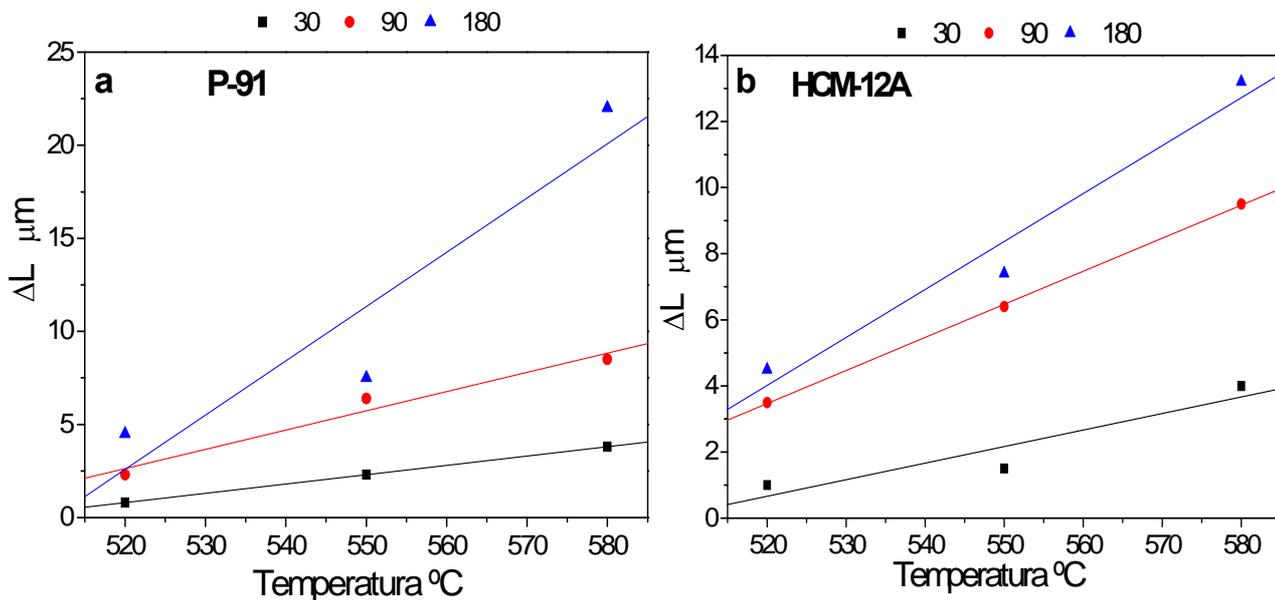


Figura 5.7. Espesor del recubrimiento de Al en función de la temperatura para diferentes tiempos de deposición a) para el P-91 y b) para el HCM-12A.

5.2.2.2 Efecto del tiempo de deposición.

El efecto del tiempo de deposición de Al sobre los aceros P-91 y HCM-12A se estudió de acuerdo a la matriz de experimentos mostrada en la tabla 5.5 para las tres temperaturas estudiadas (520 $^{\circ}\text{C}$, 550 $^{\circ}\text{C}$ y 580 $^{\circ}\text{C}$). De forma similar a como se hizo con la temperatura, el estudio del efecto del tiempo se realizó evaluando tanto la variación de la ganancia de masa por unidad de superficie, como el incremento del espesor. A continuación, se muestran los resultados obtenidos para cada una de estas aproximaciones.

La primera aproximación fue evaluar la ganancia de masa por unidad de superficie. En la figura 5.8, se ha representado los resultados obtenidos de la variación de la ganancia de masa en función del tiempo de deposición, para cada una de las tres temperaturas estudiadas. Se puede observar que al aumentar el tiempo de



deposición, se produce un incremento en el peso de las muestras de forma prácticamente lineal para ambos aceros, y para todas las temperaturas estudiadas.

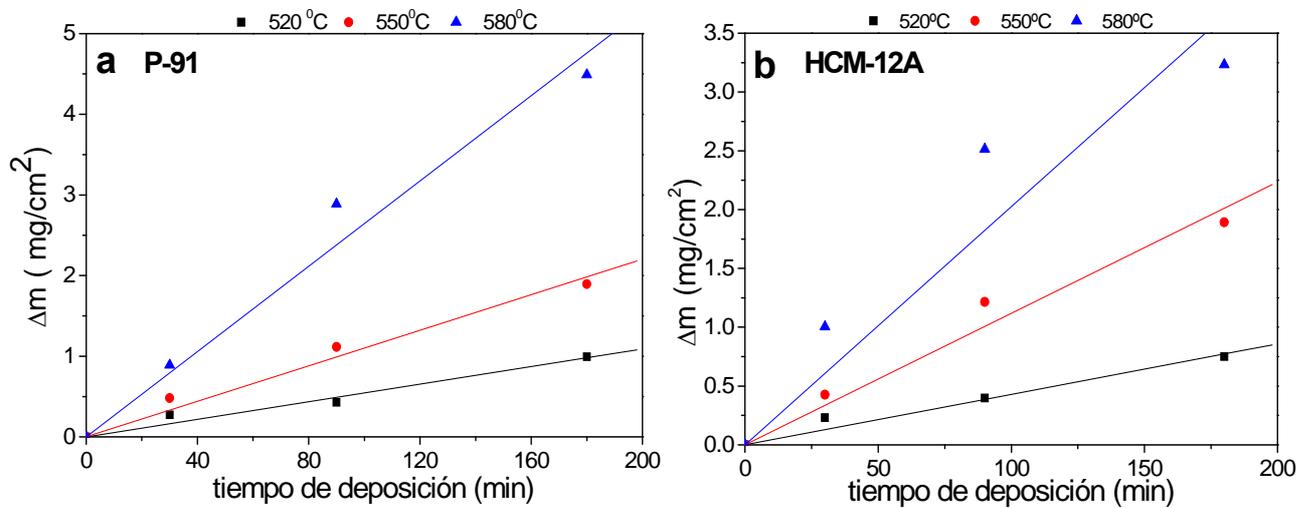


Figura 5.8. Variación de la ganancia de masa por unidad de superficie en función del tiempo de deposición a diferentes temperaturas a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

En la figura 5.9 se ha representado el espesor de recubrimiento en función del tiempo de deposición, para cada una de las temperaturas ensayadas. Se puede apreciar un incremento prácticamente lineal del espesor de la capa de recubrimiento con el tiempo para ambos aceros.

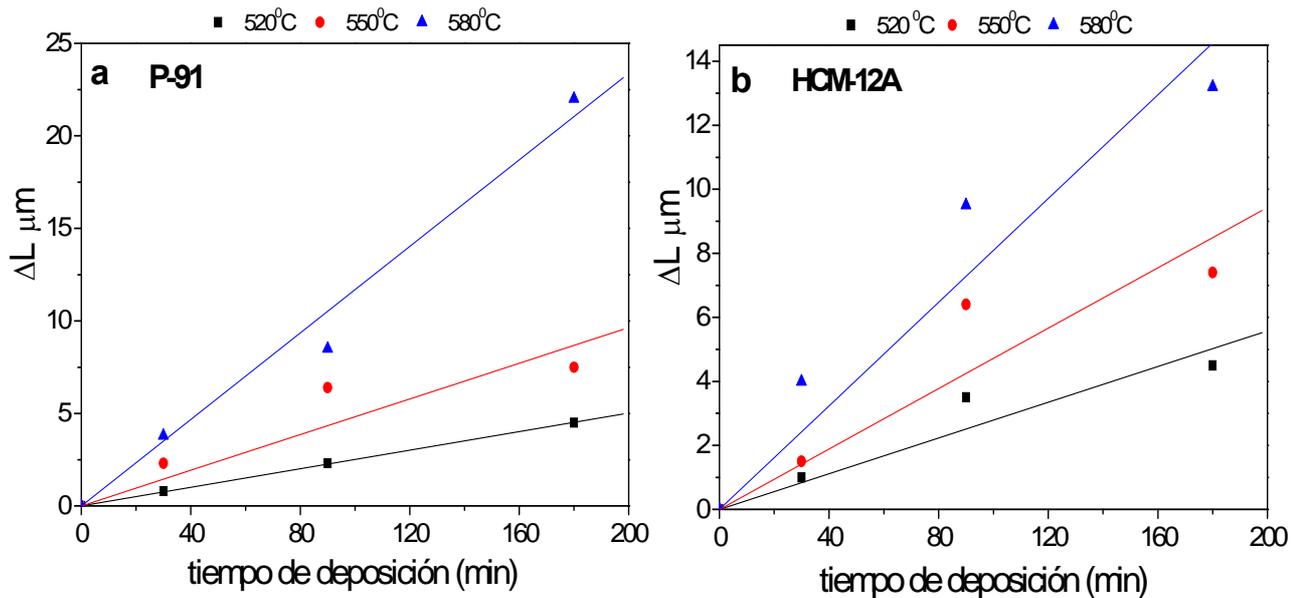


Figura 5.9. Espesor del recubrimiento de Al en función del tiempo de deposición para diferentes temperaturas a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

El análisis conjunto de los gráficos de la variación de la ganancia de masa y del espesor del recubrimiento permiten intuir que, de acuerdo a los resultados obtenidos, probablemente la cinética de crecimiento de la capa de aluminio bajo las condiciones estudiadas sea mucho más rápida para el acero P-91 que para el acero HCM-12A.

El ajuste lineal que se ha realizado sobre las curvas de la figura 5.9 ha sido introduciendo el punto (0,0). En la tabla 5.6 se presentan los valores de k obtenidos con su respectiva R^2 para los dos tipos de aceros estudiados a partir de las curvas de tiempo de deposición en función del espesor del recubrimiento.



Tabla 5.6. Valores de k obtenidos del ajuste lineal de los gráficos de espesor del recubrimiento de aluminio frente al tiempo de deposición.

Material	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	k ($\mu\text{m}/\text{min}$)	R^2
<i>P-91</i>	520	0,02514	0,999
	550	0,04819	0,873
	580	0,11688	0,983
<i>HCM</i>	520	0,0279	0,920
	550	0,04717	0,870
	580	0,08094	0,941

5.2.2.3 Estudio de la cinética de crecimiento de la capa de aluminio.

En este apartado se va hacer el estudio de la cinética de crecimiento de las capas en función de los resultados obtenidos en la evaluación del efecto de la temperatura y tiempo de deposición anteriormente descritos.

Como se ha mencionado anteriormente, los procesos de CVD tienden a ocurrir en condiciones de no equilibrio, debido a que son sistemas químicos muy complejos. La cinética de estos procesos de CVD involucra reacciones químicas en fase gaseosa, reacciones en la superficie del sustrato, y reacciones de quimisorción y desorción. Por lo tanto, la relación de la cinética química con los procesos de CVD, puede ser deducida del análisis de todas las posibles reacciones que pueden ocurrir dentro de dicha secuencia.

Un método muy usado para estudiar la tendencia de los procesos de CVD es la determinación experimental de la velocidad de deposición como una función de los principales parámetros del proceso tales como la temperatura de deposición, la presión y la concentración de los reactivos. En este estudio, se ha evaluado la cinética de deposición de los recubrimientos de *Al* como una función del inverso de la temperatura cuyos resultados se muestran en la figura 5.10. A partir de estos datos se ha comprobado que el proceso de deposición de *Al* sobre los aceros ferríticos, se puede ajustar a una ecuación tipo Arrhenius aun teniendo en cuenta que el análisis se ha limitado a tres puntos (ecuación 5.8), ya que las energías de activación deducidas,



tanto para el acero P-91 como el acero HCM-12A presentan valores típicos de este fenómeno cinético. Estos valores de energía de activación y el factor frecuencia han sido obtenidos a partir de la pendiente de las rectas mostrada en la figura 5.10 y sus valores se encuentran tabulados en la tabla 5.7.

$$r = \frac{dl}{dt} = k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (5.8)$$

En donde:

k es la constante cinética

k₀ es el factor frecuencia en la ecuación de Arrhenius

E es la energía de activación J/mol

T es la temperatura de operación en K

R es la constante de los gases.

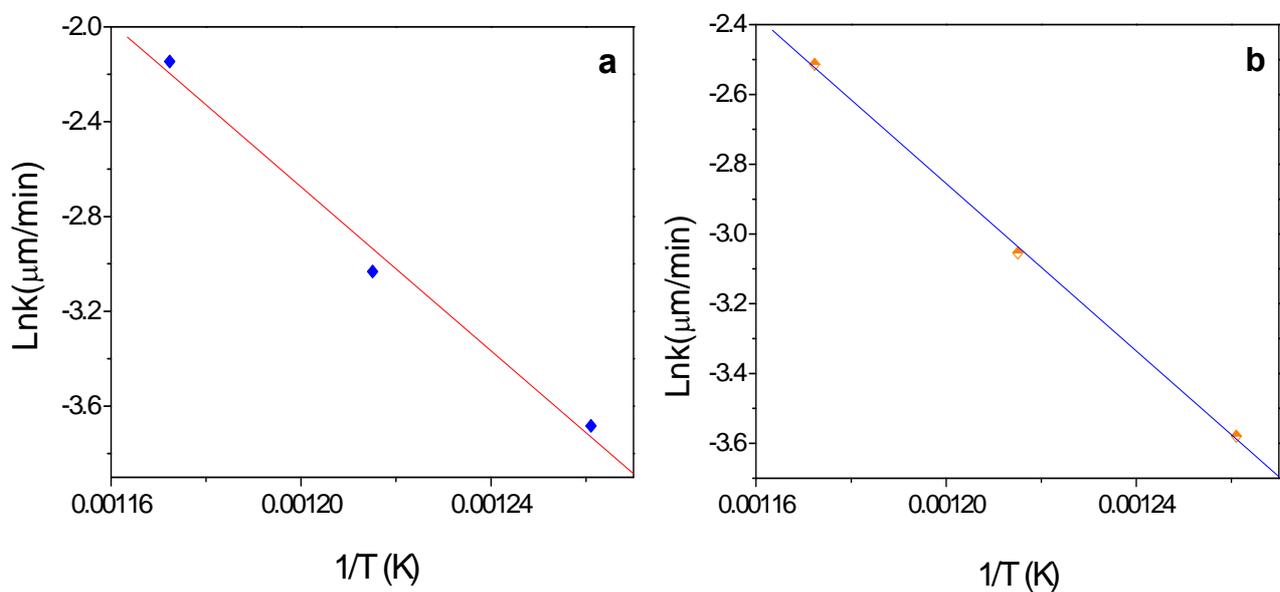


Figura 5.10. Representación semilogarítmica de la velocidad de crecimiento del recubrimiento de Al en función del recíproco de la temperatura a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.



Tabla 5.7. Valores de k_0 y de la energía de activación E obtenidos para la formación del recubrimiento de Al mediante CVD-FBR.

Material	K_0 (m/s)	E (kJ/mol)	R^2
<i>Acero P-91</i>	<i>1,17</i>	<i>143,71</i>	<i>0,988</i>
<i>Acero HCM</i>	<i>0,00172</i>	<i>99,78</i>	<i>0,998</i>

En base a estos resultados se podría intuir que con el incremento de la temperatura de 520⁰C a 580⁰C se produce un aumento de la velocidad de deposición de una forma exponencial. Esto indicaría que el posible mecanismo que limita la velocidad de deposición es la cinética química de la superficie, es decir, que el crecimiento de la capa está limitado por los procesos de quimisorción, las reacciones químicas de la superficie, la migración superficial y la desorción, los cuales dependen principalmente de la temperatura de deposición (32).

En la tabla 5.7 se han recogido los valores de las energías de activación determinadas para el proceso de crecimiento del recubrimiento de Al mediante CVD-FBR.

De acuerdo con estos resultados, se observa una diferencia en las energías de activación para los dos aceros. La diferencia en el valor de la energía de activación de los dos aceros podría estar asociada a dos factores:

- La variación de la cantidad de cromo en los aceros. Es decir el HCM-12A tiene aproximadamente un 3% peso más de cromo que el P-91.
- La composición de capa en los dos aceros es un poco diferente. En el caso del HCM-12A la capa está formada por Fe_2Al_5 y por $FeAl_3$. Por el contrario, la capa depositada sobre el acero P-91 está formada mayoritariamente por Fe_2Al_5 y una pequeña capa de $FeAl_3$.

En la tabla 5.8 están tabulados algunos de los valores de energías de activación encontrados en la literatura, para el crecimiento de las capas de Al sobre aceros, las cuales han sido obtenidas por diferentes métodos de deposición, tales como: el “*pack cementation*” o la aluminización de hierro mediante baños de aluminio fundido. Estos



valores de energías de activación son muy similares a los obtenidos en este estudio para el crecimiento de las capas de *Al* sobre este tipo de aceros.

Tabla 5.8. *Energías de activación para la formación de capas de Aluminio por diferentes procesos.*

Proceso	Energía de activación (kJ mol ⁻¹)	Características principales del proceso	Referencia
<i>Baños de aluminio fundido</i>	160-170	Capa formada por: <i>Fe₂Al₅, FeAl₂, FeAl₃</i> y <i>Al</i> puro	Doner and Jones(168)
<i>Baños de aluminio fundido puro</i>	138	Capa formada por: <i>Fe₂Al₅, FeAl₂, FeAl₃</i>	El Mahallaway(169)
<i>Baños de aluminio silicio</i>	108	Reduce la velocidad de deposición	El Mahallaway(169)
<i>Procesos controlados por difusión</i>	155	<i>Fe₂Al₅</i>	Eggler(170)
<i>Baños de aluminio fundido</i>	73.2 y 74.1	<i>Fe₂Al₅</i>	A. Bouayad(171)
<i>Cupones de hierro sumergidos en aluminio fundido</i>	109	<i>Fe₂Al₅</i>	Shahverdi(172)
<i>Cementación en caja</i>	77,3	<i>FeAl₃</i> y <i>Fe₁₄Al₈₆</i>	Datta(173)

Al reescribir la ecuación 5.8 de acuerdo con los valores de la energía de activación calculados se puede deducir la velocidad de crecimiento de la capa para los dos aceros:

Velocidad de crecimiento de la capa para el acero P-91

$$r(m/s) = 1,17 \exp\left(\frac{-143710}{RT}\right) \quad (5.9)$$



Velocidad de crecimiento de la capa para el acero HCM-12A

$$r(m/s) = 0,00172 \exp\left(\frac{-99780}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Se ha evaluado la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa de Al para ambos aceros ferríticos en función de la temperatura. En la tabla 5.9 se muestran los valores obtenidos de la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa en el acero P-91 (r_{p-91}) sobre la velocidad de crecimiento en el acero HCM-12A ($r_{HCM-12A}$), a las tres temperaturas estudiadas.

Tabla 5.9. Valores de la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa de Al para el P-91/HCM-12A ($r_{p-91}/r_{HCM-12A}$).

Temperatura °C	$r_{p-91}/r_{HCM-12A}$
520	0,83
550	1,06
580	1,33

Al representar la velocidad de crecimiento de la capa de Al para los dos aceros en función de la temperatura, figura 5.11, se observa que se ajusta a un comportamiento lineal siendo la correlación obtenida la siguiente:

$$r_{p-91} / r_{HCM-12A} = -3,51 + 0,0083 T \quad R^2 = 0,998 \quad 520^{\circ}C \leq T \leq 580^{\circ}C \quad (5.11)$$

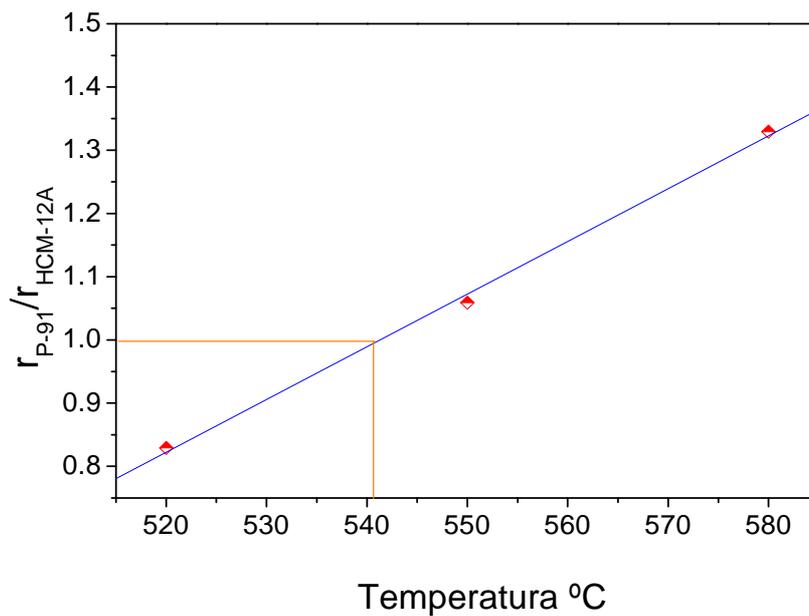


Figura 5.11. Relación entre la velocidad de crecimiento de la capa para el P-91/HCM-12A ($r_{P-91}/r_{HCM-12A}$) en función de la temperatura.

A 541 °C (figura 5.11) el valor de la relación de la velocidad de crecimiento entre el acero P-91 y el acero HCM-12A es 1. Esto quiere decir que, para esta temperatura, ambos aceros crecen a la misma velocidad. A partir de este gráfico se podrían plantear tres casos.

- Si $T < 541^{\circ}\text{C}$, $r_{P-91}/r_{HCM-12A} < 1$ la velocidad de crecimiento de la capa de Al es mayor en el HCM-12A que el P-91.
- Si $T = 541^{\circ}\text{C}$, $r_{P-91}/r_{HCM-12A} = 1$ la velocidad de crecimiento de la capa de Al es similar para ambos aceros.
- Si $T > 541^{\circ}\text{C}$, $r_{P-91}/r_{HCM-12A} > 1$ la velocidad de crecimiento de la capa de Al es superior en el P-91 que el HCM-12A.

Por ultimo en la tabla 5.10 se presentan los valores de los espesores de los recubrimientos obtenidos para ambos aceros a diferentes temperaturas y tiempos de deposición.



Tabla 5.10. *Espesores de la capa de Al depositada sobre los aceros ferríticos P-91 y HCM-12A, para diferentes temperaturas y tiempos de deposición.*

	P-91			HCM-12A		
Tiempo (horas)	Temperatura °C			Temperatura °C		
	520	550	580	520	550	580
0,5	0,8 μm	2,3 μm	3,8 μm	1 μm	1,5 μm	4 μm
1,5	2,3 μm	6,4 μm	8,5 μm	3,5 μm	6,4 μm	9,5 μm
3	4,5 μm	7,5 μm	22 μm	4,5 μm	7,4 μm	13,2 μm

5.2.2.4 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización morfológica y química de las capas de aluminio, se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM/EDS) y difracción de rayos X (XRD) la cual fue realizada usando una radiación de ánodo de cobre ($Cu_{K\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$).

De todos los ensayos realizados, se han elegido para discutir la caracterización de los recubrimientos los realizados a 3 horas y para las tres temperaturas ensayadas, para ambos materiales.

5.2.2.4.1 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante difracción de rayos X se ha intentado identificar las fases que constituyen la capa de recubrimiento depositado sobre los aceros P-91 y HCM-12A. En la figura 5.12 se puede ver que en la capa depositada en el acero P-91 para las diferentes temperaturas estudiadas, los principales picos de difracción pertenecen a los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$, los cuales han sido determinados de acuerdo con los patrones de la JCPDS (*Joint Comité on Powder Diffraction Standards*), (163), fichas 29-0043 y 02-1213 respectivamente.

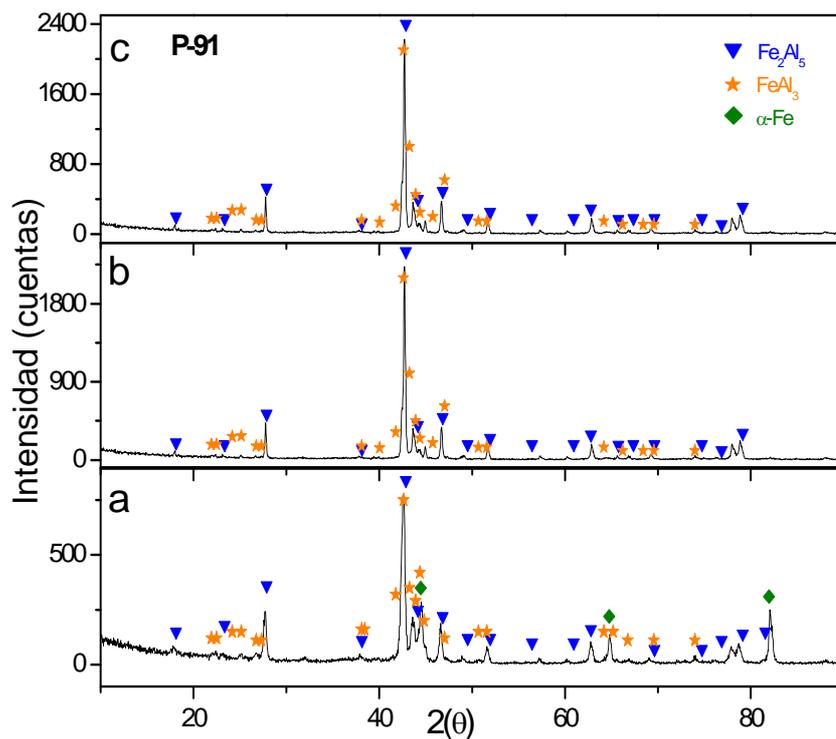


Figura 5.12. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al sobre P-91 durante 3h a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C.

En la figura 5.13 se representan los difractogramas de las capas depositadas sobre el acero HCM-12A para las tres temperaturas estudiadas. En ella, se pueden ver los principales picos de difracción pertenecientes a los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$.

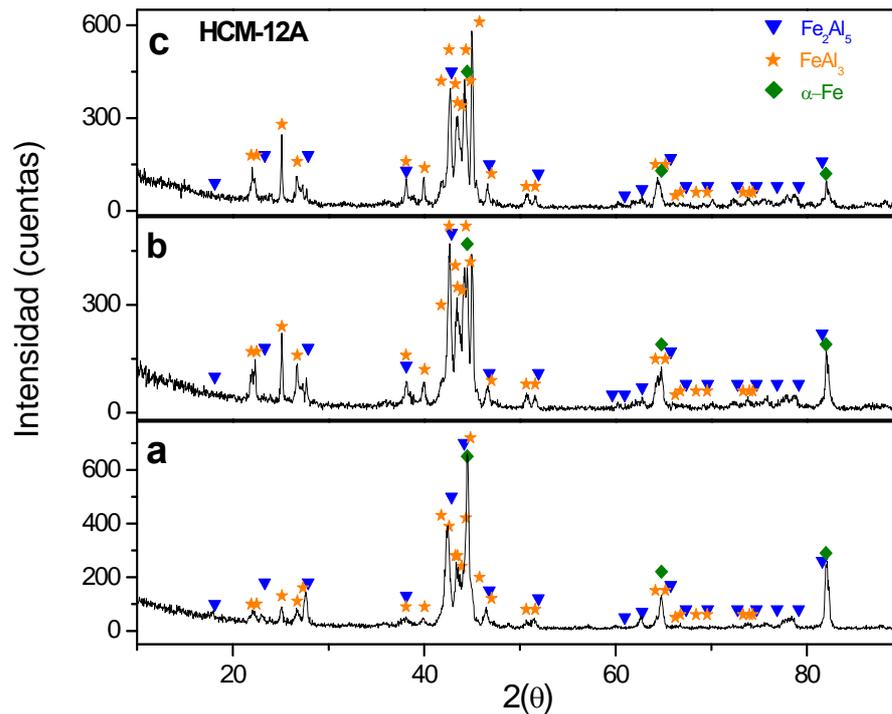


Figura 5.13. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al sobre HCM-12 durante 3 horas a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C.

Para tiempos de deposición de 0,5 horas y 1,5 horas, también se han identificado los mismos compuestos para ambos aceros.

5.2.2.4.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)

En este apartado, se van a discutir los resultados obtenidos de la caracterización de las capas de aluminio, que han permitido evaluar y corroborar el efecto producido por la temperatura y el tiempo de deposición en el crecimiento de las capas sobre los dos aceros. En la figura 5.14 se presentan los resultados de la caracterización de las capas obtenidas para el acero P-91. En ella se observa que la temperatura de deposición afecta, principalmente, al espesor de la capa, el cual se incrementa con el aumento de la temperatura. En los perfiles en línea representados en dicha figura se observa que:



- A 520 °C el recubrimiento está formado por dos capas: una interior constituida por el compuesto intermetálico Fe_2Al_5 y una exterior formada por la mezcla de compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.

- En los recubrimientos obtenidos a 550 °C además de las dos capas anteriores también se observa la aparición de una tercera capa en la parte externa del recubrimiento de $FeAl_3$.

- En los recubrimientos obtenidos a 580 °C también se han identificado las mismas capas que a 520 °C, pero su espesor varia, siendo la capa formada por la mezcla de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ de un espesor mayor.

Por otro lado en las muestras analizadas se observó que las capas obtenidas eran densas y homogéneas para todos los tiempos estudiados, con excepción de los recubrimientos que fueron obtenidos para tiempos cortos y a bajas temperaturas (30 minutos y 520 °C).

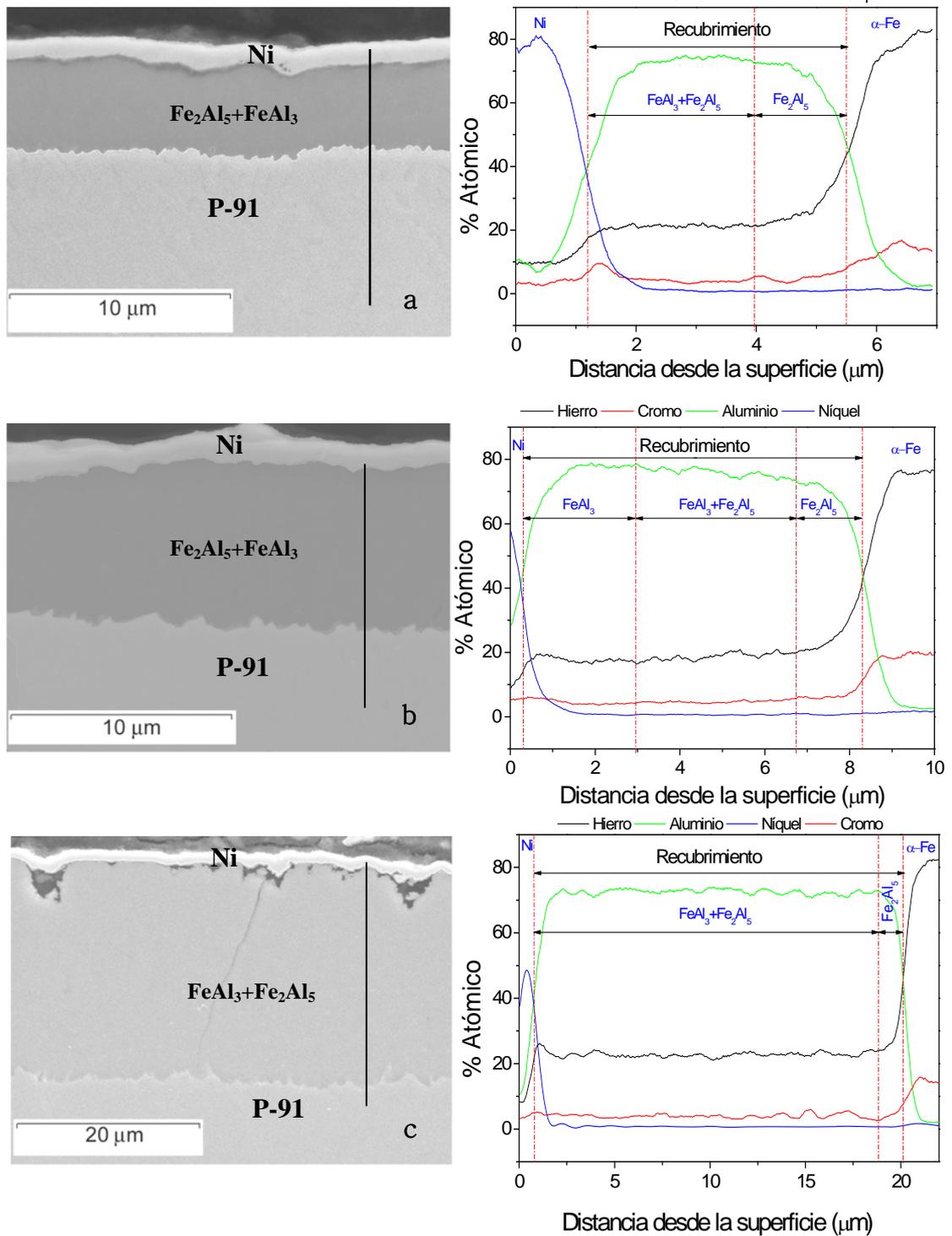


Figura 5.14. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al sobre P-91 durante 3 horas a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C.



En la figura 5.15 se presentan los resultados de la caracterización de las capas de Al para el acero HCM-12A. En esta figura al igual que en el caso del acero P-91, se observa que el aumento de la temperatura de deposición provoca un incremento del espesor de la capa, siendo menor para la temperatura de 580 °C que en el acero P-91. En los perfiles en línea presentados en esta figura se observa que:

- A 520 °C el recubrimiento está formado por tres capas una capa interior del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 , una capa intermedia de la mezcla de compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ y una capa exterior de $FeAl_3$.
- En los recubrimientos obtenidos a 550 °C y a 580 °C se observa la misma distribución de capas que a 520 °C pero con espesores mayores.

Por otro lado, de forma similar que en el acero P-91, en este acero también se observó que las capas formadas son compactas y homogéneas para todos los tiempos estudiados, con excepción de los recubrimientos obtenidos a tiempos cortos y bajas temperaturas (30 minutos y 520 °C).

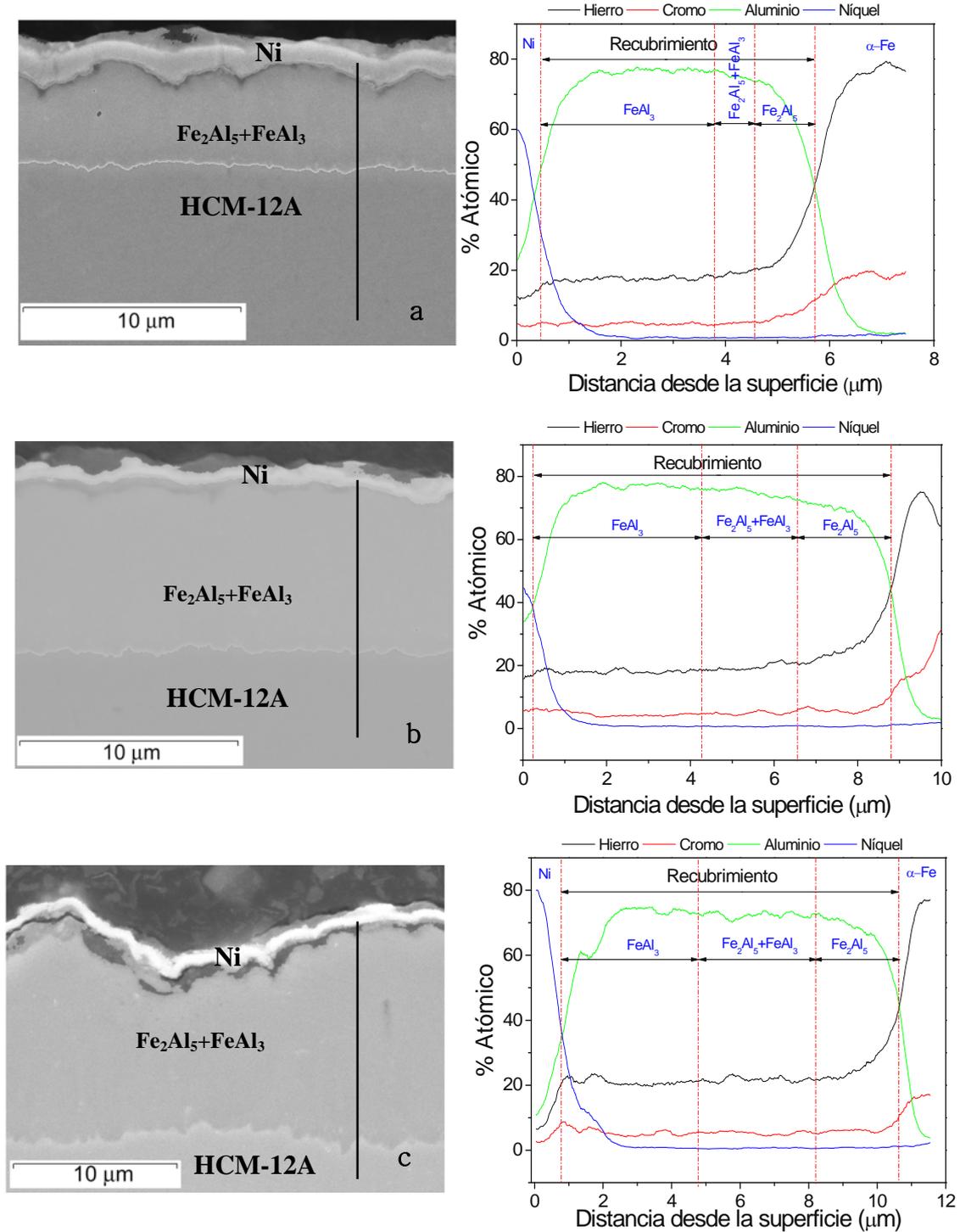


Figura 5.15. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al sobre HCM-12A durante 3 horas a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C.



De lo expuesto anteriormente se puede concluir que la variación de la temperatura y el tiempo de deposición afectan principalmente a la velocidad de crecimiento de la capa de Al para ambos aceros.

En los análisis de los perfiles de EDS mostrados en las figuras 5.14 y 5.15, se observan unos perfiles de concentración muy planos en ambos aceros, lo cual sugiere que la formación de la capa es debida, principalmente, a un proceso de reacción-difusión del Al en la superficie de acero. Además, en estos perfiles también se observa que la difusividad del Al a través de la capa de Fe_2Al_5 es más alta que la del Fe, en el rango de temperaturas al cual se realizó el proceso de deposición.

Por otra parte con la ayuda de los perfiles en línea se detectó la incorporación de Cr a las estructuras cristalinas de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. En la tabla 5.11 se presentan los valores promedios de este elemento en cada fase y para ambos aceros.

Tabla 5.11. Porcentajes atómicos promedio de Cr incorporados a las capas de los compuestos intrermetálicos en ambos aceros.

Fases	P-91			HCM-12A		
	%At Promedio de Cr			%At Promedio de Cr		
	520	550	580	520	550	580
Fe_2Al_5	4,56	5,96	3,85	6,18	5,74	5,87
$Fe_2Al_5 + FeAl_3$	3,88	4,90	4,0	5,13	4,94	5,22
$FeAl_3$		4,15		4,66	4,37	4,93

En esta tabla se observa que el porcentaje de Cr en el compuesto intermetálico Fe_2Al_5 oscila en un rango de 4-6% at y para el $FeAl_3$ está entre 4-5%at. La incorporación de esta cantidad de Cr en las estructuras del Fe_2Al_5 y del $FeAl_3$, no produce cambios apreciables en sus estructuras cristalinas de acuerdo a los resultados obtenidos de los análisis de los difractogramas de DRX. Este hecho coincide con los trabajos realizados por algunos investigadores (174, 175), que indican que la incorporación del Cr en estas fases no modifica la naturaleza de las



fases intermetálicas, dado que dichas estructuras pueden contener entre 6,2 a 6,4 % atómico de *Cr* respectivamente sin alterar sus parámetros de red. Por lo tanto, se podría asumir que el *Cr* presente en la capa se encuentra en solución sólida en estas fases.

Por otra parte, se observó que para los casos en los que se produjo una mayor incorporación de *Cr* a la red cristalina del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 , se favorecía la formación del $FeAl_3$. Por tanto, se podría concluir que la incorporación del *Cr* a la red cristalina del Fe_2Al_5 afecta al crecimiento de las capas, debido a que reduce la difusión del *Al* a través de éste y se favorece la formación del $FeAl_3$. Además, se observó que en los casos en los que la incorporación de *Cr* era mayor el espesor del recubrimiento es más pequeño. Dado que los recubrimientos han sido depositados sobre ambos aceros bajo similares condiciones, se podría asumir que la diferencia en el espesor está asociada con la mayor cantidad de cromo presente en el HCM-12A, lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores (176, 177). En sus trabajos ellos reportan que este elemento retarda el crecimiento de las capas de *Al*, debido a una disminución de los procesos de difusión. Pero, además, se ha encontrado que este elemento puede reducir la actividad del *Al* en el α -*Fe*, reduciendo el espesor de la capa de compuestos intermetálicos (177).

Por otro lado y de acuerdo con la relación estequiométrica encontrada a partir de estos análisis para el *Fe*, *Al* y *Cr*, se podría sugerir que los compuestos formados sobre los sustratos tienen las siguientes composiciones químicas $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$. El $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ crecería inmediatamente sobre el acero y su fórmula correspondería a la del Fe_2Al_5 . Posteriormente, se situaría una capa de $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$, la cual, de acuerdo con los resultados de la difracción de rayos X, atendería a una estructura binaria del tipo $FeAl_3$.



5.2.3 Obtención de los recubrimientos de Al y evaluación del efecto del tratamiento térmico.

En los apartados anteriores, se estudió la termodinámica y la cinética de formación de los recubrimientos de aluminio mediante CVD-FBR. Tras la optimización de las condiciones de deposición para la obtención de los recubrimientos de aluminio, se realizó una nueva serie de ensayos para obtener un grupo de muestras, que permitan evaluar el comportamiento de este tipo de recubrimientos en diferentes condiciones de oxidación. Como etapa previa a los ensayos de oxidación, las muestras recubiertas con Al fueron sometidas a un tratamiento de difusión, con el objetivo de mejorar las propiedades tanto mecánicas como frente a la oxidación y a la corrosión de los recubrimientos.

5.2.3.1 Recubrimientos de Al sin tratamiento térmico

De acuerdo con los resultados obtenidos tanto en el estudio termodinámico como cinético, se seleccionaron las condiciones más adecuadas para la obtención de los recubrimientos. En la tabla 5.12 se recogen dichos parámetros.

Tabla 5.12. Condiciones seleccionadas para la obtención de los recubrimientos de Al.

Variable	Condiciones experimentales del proceso de deposición
P	1atm
T	580 °C
t	2 horas
HCl/H ₂	1,5%/24%Vol
Ar	1600ml/min
Al ₂ O ₃	90%
Al	10%



5.2.3.1.1 Caracterización de Recubrimientos de Al sin tratamiento térmico mediante DRX.

En la figura 5.16, se muestran los difractogramas de incidencia normal y de incidencia rasante de las muestras recubiertas antes de efectuarles el tratamiento térmico de difusión. La identificación de los compuestos formados se realizó por comparación con los patrones de la *JCPDS (163)*. En la figura 5.16 a) se han identificado los principales picos de difracción pertenecientes a los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ y $FeAl$.

En la figura 5.16 b) se presenta el difractograma de rayos X obtenido mediante la técnica de ángulo rasante. Con este análisis, se detectó que la superficie del recubrimiento está formada principalmente por los compuestos intermetálicos $FeAl_3$ y Fe_2Al_5 . Por lo tanto, se puede decir de acuerdo con este difractograma que la capa de $FeAl_3$ se forma fundamentalmente en la parte externa del recubrimiento.

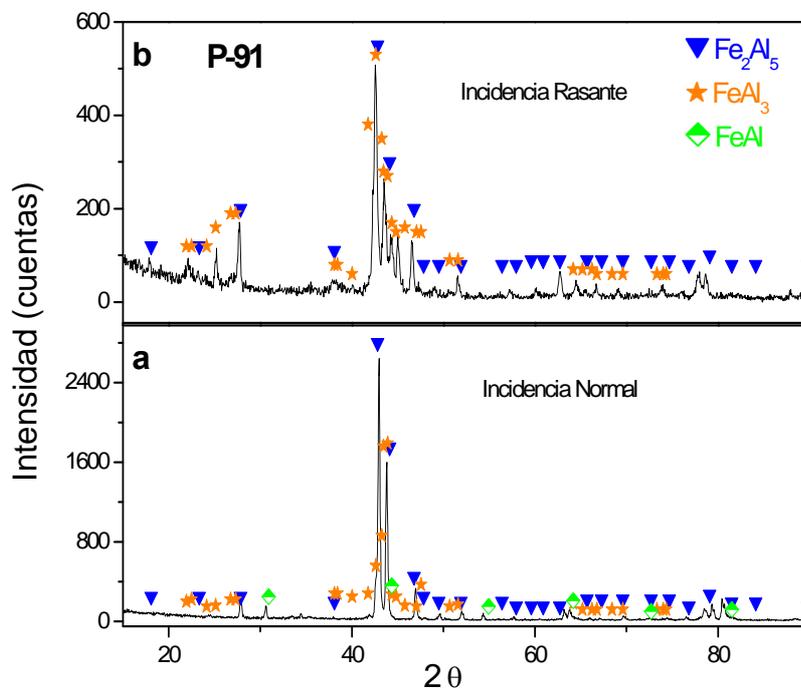


Figura 5.16. Difractograma de rayos-X de la muestra recubierta con Al sobre P-91 durante 2 horas a una temperatura de $580^\circ C$. a) incidencia normal y b) incidencia rasante.

En la figura 5.17 se presenta el análisis de DRX de incidencia normal y de incidencia rasante realizado sobre las muestras de HCM-12A recubiertas con Al. Al igual que en el caso del P-91 descrito anteriormente, se han identificado los principales picos de difracción de los compuestos intermetálicos $FeAl_3$, $FeAl_5$ y $FeAl$. Además, en el difractograma de DRX realizado mediante incidencia rasante se observó que, al igual que el caso anterior, esta capa en su superficie está principalmente formada por $FeAl_3$ y Fe_2Al_5 . Este hecho se ve evidenciado, debido a que en este difractograma se observa con una mayor resolución los picos pertenecientes al $FeAl_3$, lo que indica que esta fase tiene una mayor facilidad para formarse sobre este acero.

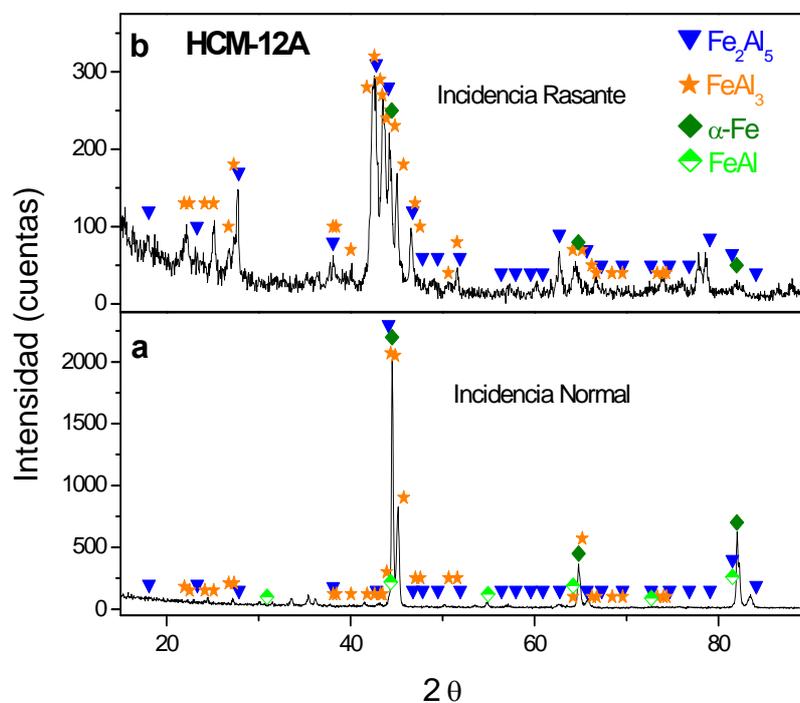


Figura 5.17. Difractograma de rayos-X de las muestra recubierta con Al sobre HCM-12A durante 2 horas a una temperatura de $580^\circ C$. a) incidencia normal y b) incidencia rasante.



5.2.3.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Al sin tratamiento térmico mediante SEM/EDS.

A continuación se presentan, los resultados obtenidos de la caracterización de las microestructuras de los recubrimientos y sus análisis de composición química. Esta caracterización ha sido efectuada sobre las secciones transversales de las muestras recubiertas con Al sin tratamiento térmico.

En la figura 5.18 se muestran las microestructuras correspondientes a los cortes transversales, así como los perfiles EDS de los análisis en línea pertenecientes a los sustratos de los aceros con contenidos de Cr de (9-12% peso) recubiertos con Al. En esta figura, se puede ver que los recubrimientos obtenidos en los dos tipos de acero bajo las condiciones de ensayo seleccionadas, son homogéneos y tiene un espesor aproximado de 10 μ m en ambos aceros. En ella, además, se representa el análisis de los perfiles en línea de EDS. En estos perfiles se puede observar que el recubrimiento en ambos aceros está formado por 3 capas:

- Una capa interna formada por el compuesto intermetálico $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$.
- Una capa intermedia constituida por la mezcla de los compuestos intermetálicos $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$.
- Una capa externa formada por el compuesto intermetálico $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$.

La única diferencia en ambos casos reside en el espesor de estas tres zonas.

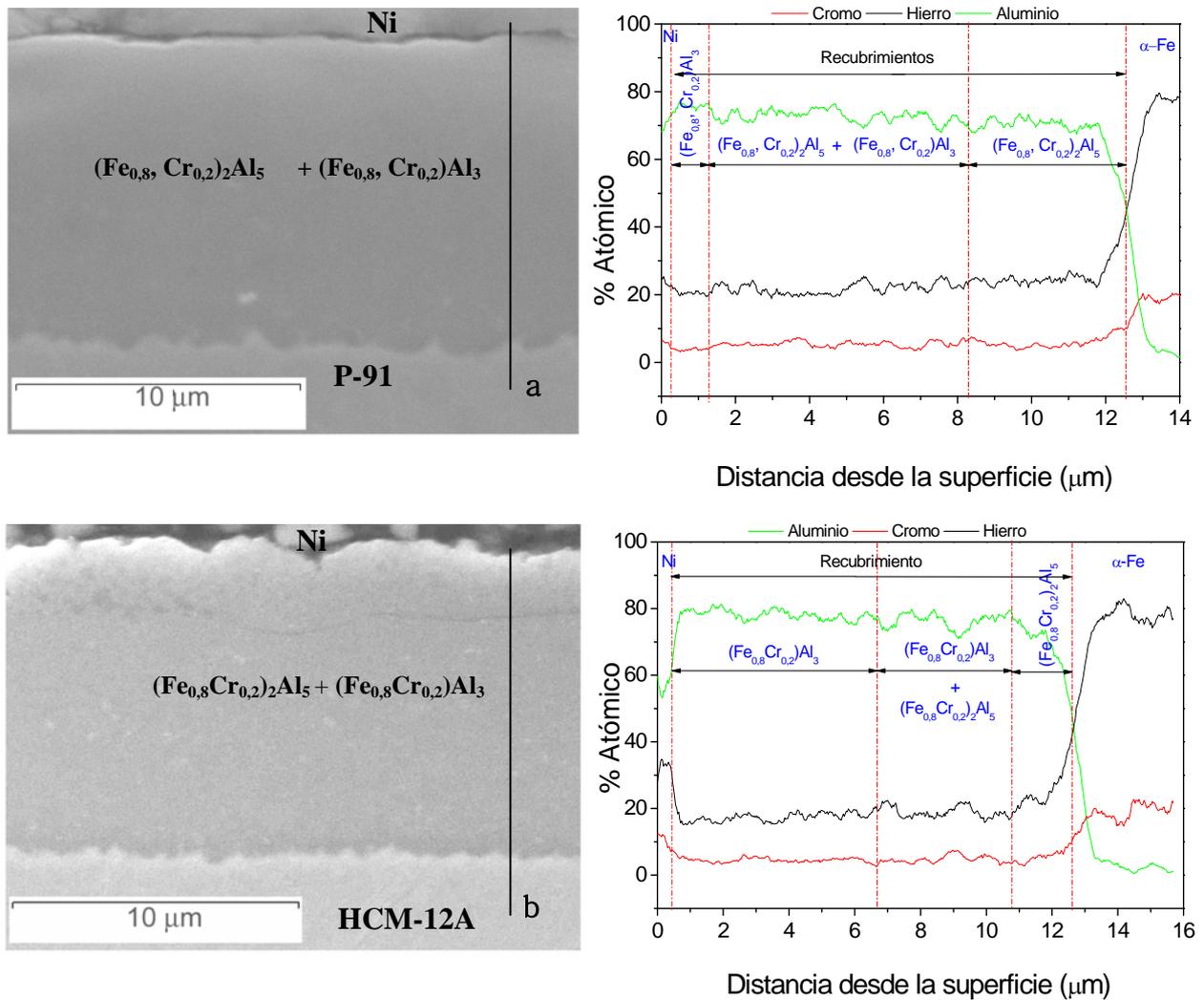


Figura 5.18. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al a una temperatura de 580°C sobre el acero a) P-91 y en el acero b) HCM-12A.

5.2.3.2 Recubrimientos de Al con tratamiento térmico

Las muestras antes de ser evaluadas en los ensayos de oxidación, fueron sometidas a un tratamiento térmico de difusión, con el objetivo de favorecer la interdifusión de los diferentes elementos. El tratamiento térmico seleccionado consistió en un calentamiento progresivo hasta 700°C , manteniéndolo a esta temperatura durante 4 horas en atmósfera de argón (Ar), y un posterior enfriamiento lento en el horno hasta la temperatura ambiente.



5.2.3.2.1 Caracterización de Recubrimientos de Al con tratamiento térmico mediante DRX.

En las figuras 5.19, se presentan los difractogramas de rayos X, tanto de incidencia normal como rasante, efectuados tanto en el acero P-91 como en el acero HCM-12A tras haber sido sometidos a un tratamiento de térmico de difusión. Se identifican sólo los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl$ para ambos aceros. Por lo tanto, se puede concluir que debido al tratamiento térmico de difusión, se ha producido la transformación del compuesto intermetálico $FeAl_3$ en el compuesto Fe_2Al_5 y parte del compuesto Fe_2Al_5 se transforma en $FeAl$.

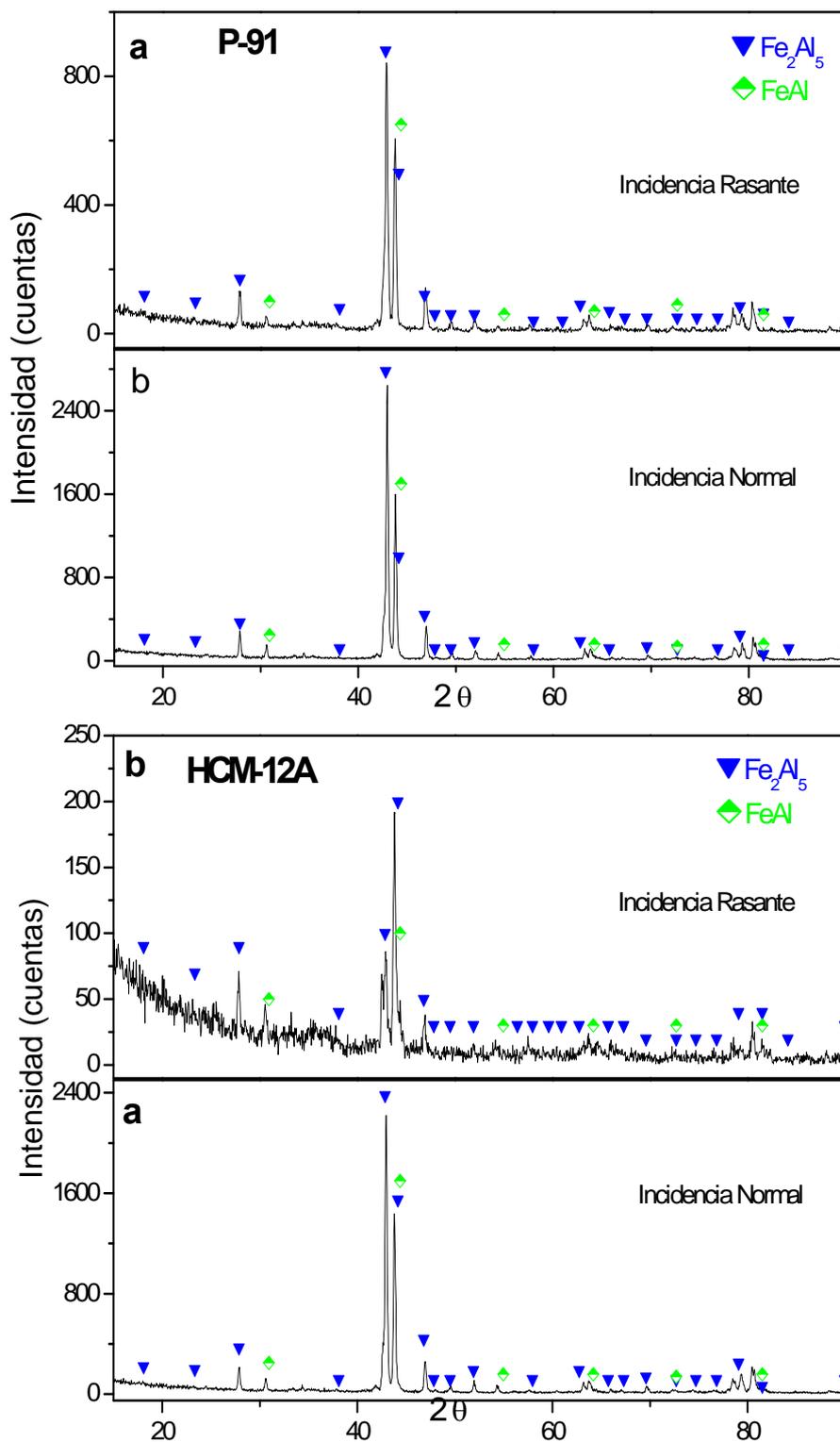


Figura 5.19. Difractogramas de rayos-X de los recubrimientos con Al en muestras tratadas térmicamente a 700°C en una atmósfera de Ar.



5.2.3.2.2 Caracterización de Recubrimientos de Al con tratamiento térmico mediante SEM/EDS.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de la microestructuras correspondientes a los cortes transversales, así como de los perfiles EDS de los análisis en línea pertenecientes a los sustratos de los aceros P-91 y HCM-12A recubiertos con Al, tras el tratamiento térmico de difusión.

Si se comparan los perfiles en línea de las figuras 5.18 y 5.20, se puede decir que como consecuencia del tratamiento térmico, se produjo en los dos sustratos un fenómeno de interdifusión de elementos, tanto desde el material base hacia el recubrimiento como desde el recubrimiento hacia el sustrato. Al analizar los perfiles en línea y compararlos con las microestructuras, se distinguen cuatro fases: (ver figura 5.20).

- La más externa tiene un espesor aproximado de 10 μm en ambos aceros. Mediante el análisis en línea realizado sobre esta fase, se determinó que dicha fase está formada principalmente por el compuesto intermetálico $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$.
- La segunda fase corresponde a los precipitados equiaxiales claros que se encuentran embebidos en el compuesto $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$. El análisis puntual y lineal realizado mediante EDS sobre dichos precipitados, han dado una relación estequiométrica de Fe, Cr, y Al diferente, a la de la fase $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$, hay un aumento del contenido de Cr y Fe y una disminución del contenido de Al (figura 5.18). Por lo que, de acuerdo a los porcentajes atómicos encontrados para el Al, Fe y Cr en estos precipitados, se podría proponer la siguiente relación estequiométrica $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})\text{Al}$.
- La tercera fase está ubicada entre el compuesto $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$ y el sustrato del acero. Dicha fase, en el caso del acero P-91, tiene un tamaño aproximado de 2 μm y para el acero HCM-12A de 3 μm aproximadamente y está constituido principalmente por Al, Fe y Cr, pero presenta una estequiometría



totalmente diferente. El porcentaje atómico de Al es de 43-45%at, el de *Fe* entre 43 y 45%at y el de *Cr* entre 9 y 10% at. Esta relación estequiométrica corresponde al compuesto intermetálico *FeAl* según el diagrama de fases *Fe-Al*. De acuerdo a los porcentajes de *Al*, *Fe*, y *Cr* encontrados, se podría decir que la composición química de esta fase en nuestro caso es $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al$.

- La cuarta fase está localizada en la zona de difusión del *Al* dentro del material base. En esta zona, se observa que, como consecuencia de la difusión de aluminio dentro del sustrato, se han formado algunos precipitados en forma de agujas que corresponden a nitruros de *Al* (*AlN*). Similares precipitados han sido previamente observados por otros autores como: Y. Zang y B.A Pint (178) también y por A. Agüero y otros (179).

Además en el HCM-12A, se observó la formación de una capa interior cercana al sustrato del compuesto $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_3Al$.

Por otro lado, de acuerdo a los análisis realizados mediante SEM/EDS, se observó que como producto de este tratamiento térmico, se produjo un incremento del espesor de la capa de recubrimiento con respecto a los espesores originales de las capas sin tratamiento térmico.

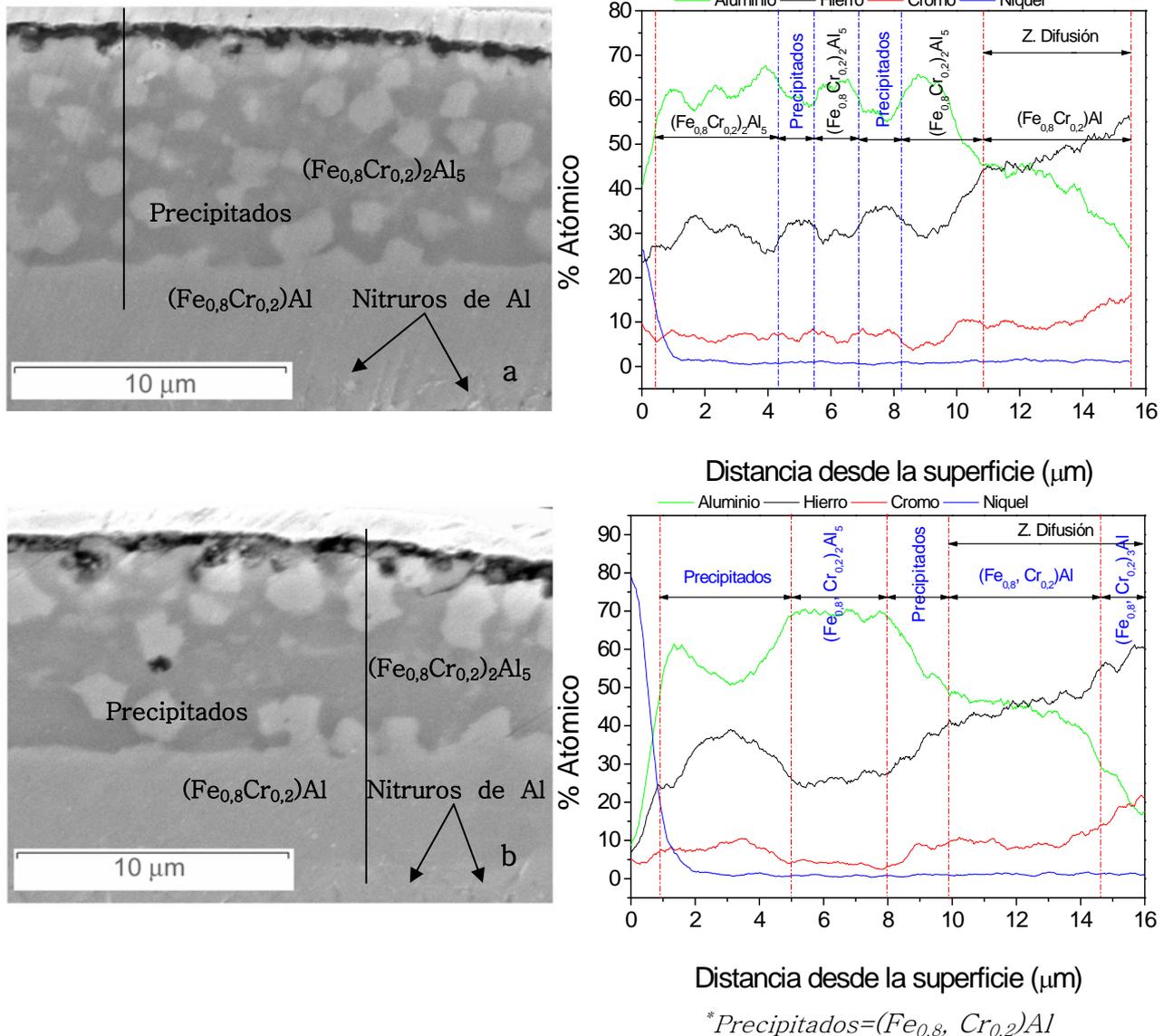


Figura 5.20. Micrografías y análisis lineal del corte transversal de las muestras recubiertas con Al tratadas térmicamente a $700^{\circ}C$ en una atmósfera de Ar a) P-91 y b) HCM-12A.

5.2.4 Discusión

Los resultados experimentales han permitido validar la simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman durante el proceso de deposición de Al (ver figura 5.21) ya que por las diferentes técnicas de análisis utilizadas SEM/EDS, y DRX se ha identificado que los recubrimientos obtenidos sobre los aceros, están formados por los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.

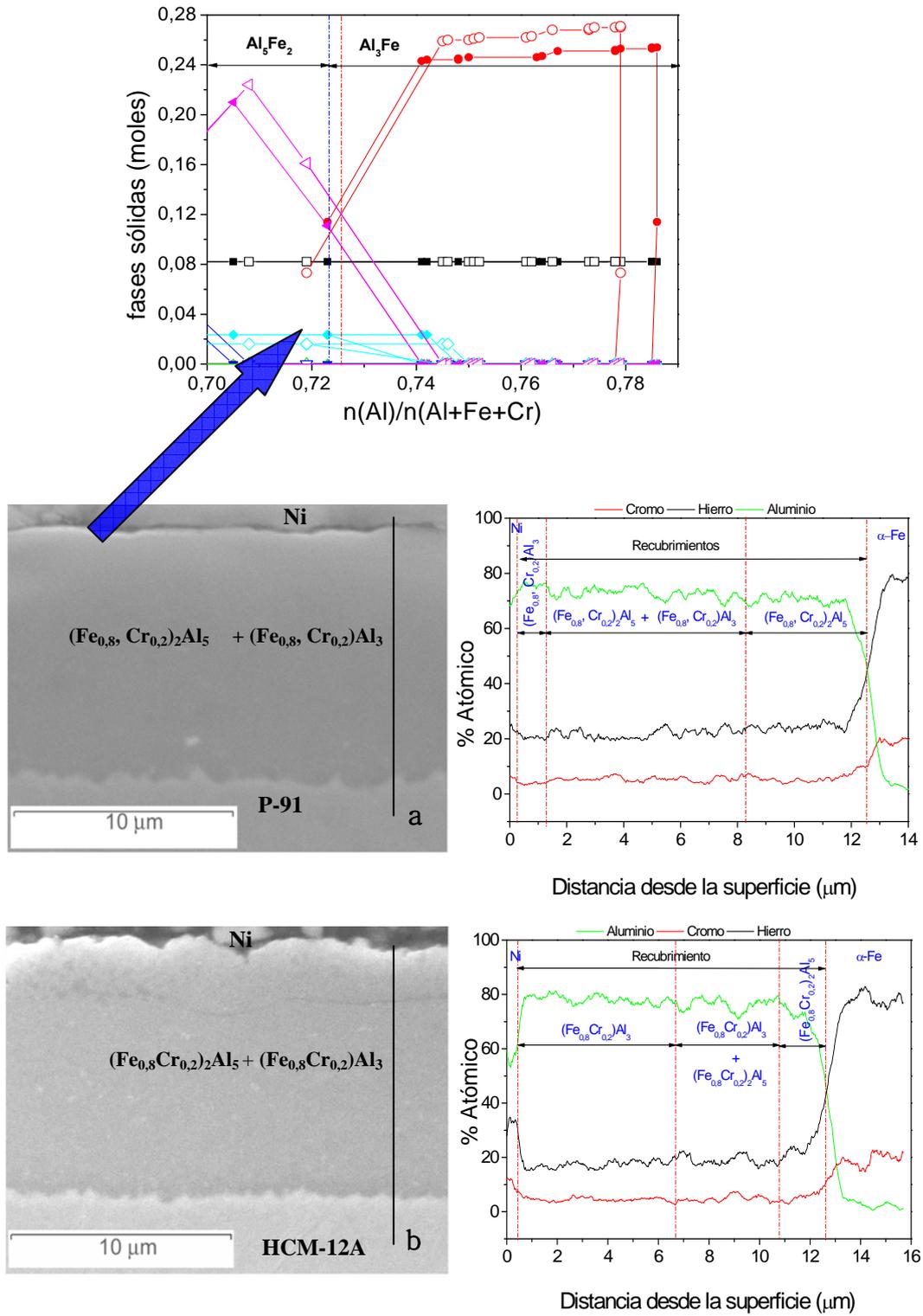


Figura 5.21. Validación de la simulación termodinámica de las fases sólidas formadas durante el proceso de deposición de Al sobre ambos aceros.



5.2.4.1 Análisis de la cinética de crecimiento de las capas de Aluminio

A partir de los resultados obtenidos de la evaluación del efecto del tiempo y la temperatura de deposición de los recubrimientos de *Al*, se ha podido confirmar que las capas en ambos aceros esta principalmente formadas por $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})_2Al_5$ y $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})Al_3$. La incorporación del *Cr* en los compuestos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$, puede justificar que no se haya formado el compuesto Al_8Cr_5 que aparecía en la simulación termodinámica. Por otra parte, a partir del estudio del efecto de la temperatura y el tiempo de deposición, se puede decir que muy posiblemente, la reactividad de la superficie es el factor limitante del crecimiento de la capa de *Al* en el proceso de CVD-FBR. Es decir, que el crecimiento de la capa está limitado, principalmente, por los fenómenos de quimisorción y/o reacción química, migración superficial, incorporación a la red y la desorción. Como se puede apreciar en los gráficos de temperatura frente al espesor del recubrimiento, estos fenómenos superficiales dependen principalmente de la temperatura a la cual se realice el proceso de deposición.

En la figura 5.22, se muestra un diagrama esquemático que ilustra el posible proceso de crecimiento del recubrimiento de *Al* mediante CVD-FBR. Como se observa en la figura 5.22 a), en los primeros instantes, los átomos de *Al* reaccionan con el sustrato de acero formando una pequeña capa del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 que de acuerdo a las consideraciones termodinámicas antes mencionadas, es la especie que se encuentra más favorecida a la temperatura de trabajo en las que se efectuó el proceso de deposición. Posteriormente, tras el análisis de los resultados se observó que el crecimiento de la capa en ambos aceros es de tipo lineal, y probablemente esté controlado por un proceso de reacción-difusión (180-184), el cual ocurre en la interfase entre el acero y el Fe_2Al_5 . Este proceso de crecimiento de la capa de *Al* se podría explicar mediante la comparación entre los coeficientes de difusión del *Al* y del *Fe* en el Fe_2Al_5 para el rango de temperaturas de 500 y 600 °C. El coeficiente de difusión de *Al* en el Fe_2Al_5 , de acuerdo con la literatura, es un orden de magnitud mayor que el del *Fe* (185). Esto quiere decir que bajo estas condiciones, la difusión del *Al* está más favorecida a través de la capa de Fe_2Al_5 hasta la interfase entre el acero y el Fe_2Al_5 que la difusión del *Fe* hacia el exterior. Esto posibilita la

llegada de nuevos átomos de *Al* hasta dicha interfase, y su posterior reacción con el sustrato, lo que permite el crecimiento de la capa de Fe_2Al_5 , tal como se puede observar en la figura 5.22 b). Sin embargo, como consecuencia de la incorporación de *Cr* en la capa de Fe_2Al_5 , se produce una reducción de la velocidad de difusión de los nuevos átomos de *Al* a través de esta capa, por esta razón se incrementa el tiempo que tardan estos átomos en llegar hasta la interfase entre el sustrato y la capa de Fe_2Al_5 . Esto provoca el enriquecimiento en *Al* de la parte externa de la capa de Fe_2Al_5 , lo que favorece la formación de una nueva fase de *Al* ($FeAl_3$). Este mecanismo podría explicar de una forma muy aproximada el proceso de crecimiento de la capa de *Al* sobre los dos sustratos de acero. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concluir que debido a que la incorporación de *Cr* en la capa Fe_2Al_5 es mayor para el acero HCM-12A que para el acero P-91. Esto hace que en el acero HCM-12A se favorezca más la formación del $FeAl_3$ que en el acero P-91.

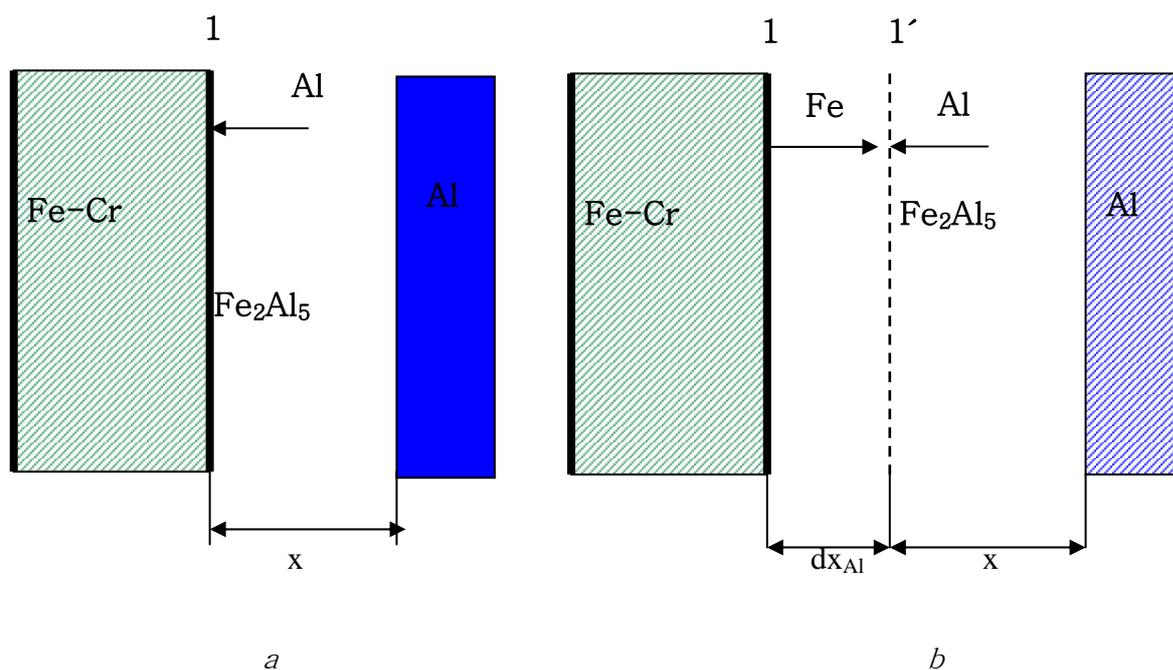


Figura 5.22. Diagrama esquemático que ilustra el proceso de crecimiento del recubrimiento de Al realizado mediante CVD-FBR.

5.2.4.2 Posible mecanismo de crecimiento de la capa.

En el CVD-FBR al igual que en la cementación en caja, el proceso de deposición es producido por la interacción de los precursores gaseosos con los



sustratos metálicos. En este caso, los precursores gaseosos de aluminio interactúan con los sustratos de aceros ferríticos dentro de un reactor de CVD-FBR (figura 5.23). Estos precursores de Al son los encargados de transportar los átomos de Al hasta la superficie del acero. En los primeros instantes en la interfase gas metal, se podrían estar llevando a cabo las siguientes etapas (figura 5.23):

- Absorción del monocloruro de Al sobre la superficie.
- Reacción de descomposición del AlCl sobre la superficie en Al y AlCl₃ de acuerdo a las reacciones mostradas en la tabla 5.4
- Desorción de las especies volátiles (AlCl₃) y transporte hacia el flujo de gases
- Nucleación y crecimiento de la monocapa de Fe_xAl_yCr_z

El crecimiento de esta monocapa de aluminio sigue una cinética de tipo lineal, lo que indica que la etapa que controla el crecimiento de la capa es el proceso de reacción-difusión. Éste es un proceso físico químico que permite el crecimiento de una capa de un compuesto sólido en la interfase formada entre el sustrato y la capa. Por lo tanto, en base a este mecanismo, se propone que el crecimiento de la capa de Fe₂Al₅ es producido por la reacción del Al con el sustrato de acero de acuerdo con 5.12. Por otro lado, la capa de Fe₂Al₅ puede continuar su proceso de crecimiento mediante la siguiente secuencia de etapas (ver figura 5.23).



- Deposición de Al sobre la capa de Fe₂Al₅.
- Difusión de Al a través de la capa de Fe₂Al₅

- Reacción del Al en la interfase Fe/Fe_2Al_5 y formación de una nueva monocapa de Fe_2Al_5 .
- Como consecuencia de la incorporación de Cr en la capa de Fe_2Al_5 , se dificulta la llegada de átomos de Al hasta la interfase entre Fe/Fe_2Al_5 . Esto posibilita la formación de una capa más rica en Al de $FeAl_3$.

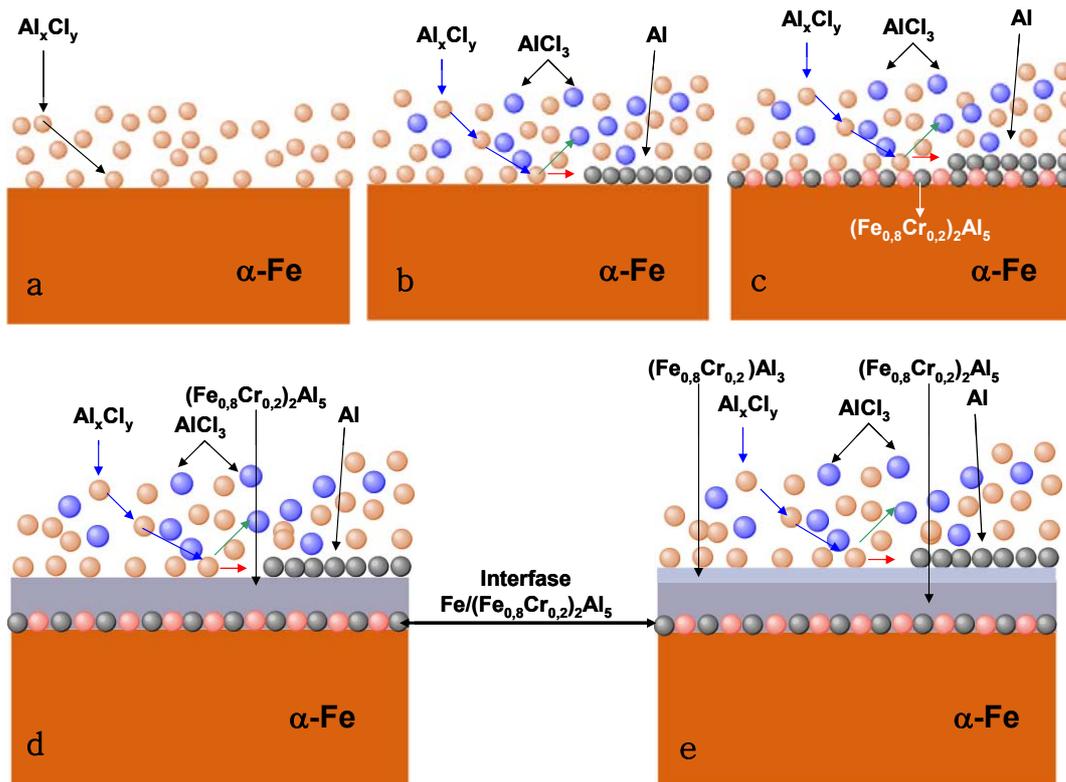


Figura 5.23. Diagrama esquemático propuesto del proceso de crecimiento del recubrimiento mediante CVD-FBR a) adsorción de especies de Al_xCl_y b) deposición de Al y desorción de especies de cloruros volátiles c) nucleación y crecimiento de la monocapa de Fe_2Al_5 d) difusión de los átomos de Al a través del Fe_2Al_5 y reacción en la interfase Fe/Fe_2Al_5 (crecimiento de la capa por reacción difusión) e) crecimiento de una capa más rica en Al de $FeAl_3$.

La formación de estos compuestos intermetálicos ricos en Al está relacionada con los coeficientes de interdifusión que tienen dichos compuestos, los cuales son más altos que los de los compuestos $Fe-Al$ ricos en Fe . Larikov y otros (185, 186), han determinado estos coeficientes de difusión de Al y Fe en el Fe_2Al_5 a $520\text{ }^\circ\text{C}$ y han



indicado los siguientes valores: $8,7 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1,9 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para *Al* y *Fe* respectivamente. De acuerdo con este estudio, el coeficiente de difusión de *Al* en el Fe_2Al_5 es un orden de magnitud más alto que el del *Fe*. Por lo que, estos resultados estarían en concordancia, con el mecanismo propuesto para el crecimiento de la capa y con los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras, ya que en los análisis efectuados sobre los cortes transversales, no se observó difusión de *Al* hacia el interior del sustrato. Esto indica que la formación de la capa se debe principalmente, a la difusión de los átomos de *Al* a través de la capa de Fe_2Al_5 y que estos átomos de *Al* reaccionan en la interfase *Fe/Fe₂Al₅* con los átomos de *Fe*.

Este tipo de aluminuros ricos en *Al* encontrados pueden ser aplicados por una gran variedad de métodos que incluyen: la cementación en caja, CVD, “*slurry spraying*”, proyección térmica, y baños de aluminio fundidos entre otros (173, 176, 187-193). Sin embargo, el CVD-FBR puede ser una importante alternativa frente a estos métodos de deposición, para la obtención de estos aluminuros sobre sustratos de aceros ferríticos ya que, de acuerdo a estos resultados, se pueden obtener capas de aproximadamente 10 μm en tiempos cortos, a presión atmosférica, a bajo costo y lo más importante, a temperaturas de deposición menores a 600 °C que no afectan la microestructura de los sustratos.

5.2.4.3 Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras recubiertas.

Las muestras recubiertas fueron sometidas a un tratamiento térmico, con el propósito de favorecer la transformación de las fases ricas en *Al* ($\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})\text{Al}_3$ en otras de mayor contenido de *Fe* para mejorar de esta forma las propiedades mecánicas y frente a la corrosión de la capa. De acuerdo al diagrama de fases *Fe-Al* (20), son varias las fases intermetálicas que se pueden formar debido al proceso de interdifusión entre el sustrato y la capa.

En la figura 5.24 se ilustra, de forma esquemática, el efecto producido por el tratamiento térmico sobre la capa de recubrimiento. En ella, se puede apreciar que el tratamiento térmico de difusión favoreció tanto la difusión de *Al* hacia el sustrato como la de *Fe-Cr* hacia el recubrimiento. Sin embargo, es importante resaltar que la

difusión de *Al* bajo las condiciones a las que se realizaron los tratamientos térmicos es mayor hacia el sustrato que la del *Fe-Cr* hacia el recubrimiento. Esto podría ser explicado en base a que a $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ el coeficiente de difusión del *Al* en *Fe* tiene un valor de $1,8 \times 10^{-4}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ (20). Este valor es mayor que el de los coeficientes de difusión de *Fe* y *Al* en el Fe_2Al_5 a $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ que tienen unos valores de $1,9 \times 10^{-16}$ y $8,7 \times 10^{-15}$ respectivamente (185). Es importante resaltar que estos valores de coeficientes de difusión de *Fe* y *Al* en el Fe_2Al_5 son muy bajos y aunque se incrementara la temperatura hasta $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, sus valores serían inferiores a los del *Al* en *Fe*. Por lo tanto, se puede concluir que, a las condiciones a las cuales se realizó el tratamiento de difusión, está mucho más favorecida la difusión del *Al* hacia el interior del sustrato que la del *Fe* y *Cr* hacia el exterior.

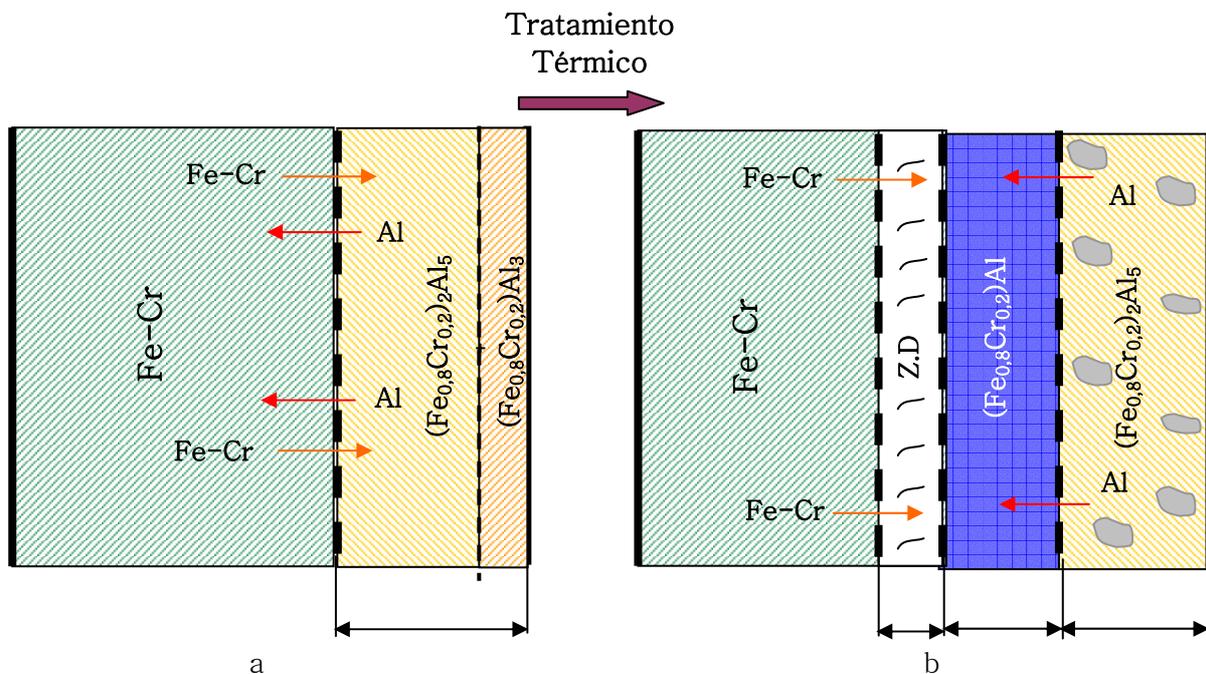


Figura 5.24. Diagrama esquemático propuesto para el proceso de interdifusión a) inicio del proceso de difusión del *Al* hacia el interior del sustrato y del *Fe-Cr* hacia el recubrimiento; b) formación de precipitados equiaxiales ricos en *Cr*.

5.2.5 Conclusiones

El proceso de CVD-FBR ha demostrado ser un método viable para la obtención de recubrimientos de *Al* sobre aceros ferríticos. Se pueden obtener recubrimientos de Fe_2Al_5 de $10\text{ }\mu\text{m}$ de espesor a temperaturas bajas ($580\text{ }^{\circ}\text{C}$) y en un



tiempo limitado (2 horas). Con un tratamiento térmico de difusión se ha optimizado la composición inicial del recubrimiento, consiguiendo la transformación de una fracción de la capa de Fe_2Al_5 en una fase con un mayor contenido de Fe , $FeAl$, la cual, es más resistente a la corrosión y tiene mejores propiedades mecánicas. Además, la capa de difusión ha aumentado su espesor de 10 μm a 15 μm para ambos aceros.

El proceso de CVD-FBR es un método viable para la deposición de capas de Al a temperaturas mucho más bajas que el "Pack Cementation" y a presión atmosférica. Esto es muy importante, debido a que, bajo estas condiciones de presión y temperatura, no se alteran sustancialmente las propiedades microestructurales del sustrato, porque si se sobrepasan los 750 $^{\circ}C$ se podría producir un cambio en la microestructura del material, afectando de esta manera tanto sus propiedades mecánicas como su resistencia a la corrosión.

La simulación termodinámica muestra que para las condiciones de trabajo seleccionadas, el ataque producido por el HCl es mínimo, por lo que, bajo estas condiciones se encuentra más favorecida la formación de precursores de haluros de Al . Por otro lado, estos cálculos termodinámicos también permitieron la optimización de las condiciones de deposición de los principales precursores de Al (Al_2Cl_6 , $AlCl_3$, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_2H$ y $AlClH_2$) en el rango de temperaturas deseado.

La simulación termodinámica realizada para las especies sólidas en las condiciones seleccionadas muestra que, los compuestos que pueden formarse sobre la superficie de los sustratos del acero son: Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ y el Cr_5Al_8 . De acuerdo a los análisis realizados mediante SEM/EDS y DRX, se ha encontrado que la capa de recubrimiento en el acero P-91 está formada por Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. Sin embargo, aunque el recubrimiento en el acero HCM-12A ha sido depositado bajo las mismas condiciones y está formado por los mismos compuestos $FeAl_3$ y Fe_2Al_5 , se observa que el espesor de la capa de $FeAl_3$ formada sobre este acero es mayor.



El crecimiento de la capa de *Al* sobre los aceros P-91 y HCM-12A, se ha encontrado que sigue una ley tipo lineal, de acuerdo con un mecanismo de crecimiento mediante un proceso de reacción-difusión. También se ha determinado la energía de activación del proceso de crecimiento de la capa, **E**, para ambos aceros, siendo: para el P-91 de 143,71 kJ/mol y para el HCM-12A de 99,78 kJ/mol.



5.3 Recubrimientos de *Si*



5.3 Recubrimientos de Si

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la deposición de silicio sobre los aceros P-91 y HCM-12A mediante el proceso de CVD-FBR. Al igual que para los recubrimientos de Al, los parámetros iniciales del proceso fueron seleccionados por medio de la simulación termodinámica del proceso de deposición con la ayuda del programa informático Thermocalc. Estos parámetros fueron elegidos como una guía inicial para obtener las condiciones experimentales que permitan la formación del recubrimiento de Si.

Optimizadas las condiciones para el crecimiento de los recubrimientos de Si, se realizaron una nueva serie de experimentos con el fin de obtener un nuevo grupo de muestras recubiertas con Si que posteriormente se someterían a los ensayos de oxidación cíclica y en condiciones de vapor.

A continuación se van a presentar los resultados experimentales obtenidos del estudio de los recubrimientos de Si depositados sobre los acero P-91 y HCM-12A mediante CVD-FBR.

5.3.1 Simulación Termodinámica

Antes de realizar los experimentos para la deposición de las capas de Si, se ha efectuado el estudio termodinámico del proceso de deposición de forma similar a como se había hecho en el caso del Al. El sistema utilizado para hacer estas aproximaciones termodinámicas con Thermocalc han sido: los principales elementos de aleación de los aceros (Fe, Cr), el polvo del lecho Si y los gases HCl, H₂ y Ar.

Los cálculos termodinámicos de la presión de vapor de las especies gaseosas de Si en condiciones de equilibrio fueron realizados con el propósito de encontrar todas las posibles especies gaseosas que pueden formarse en el rango de temperaturas estudiado dentro del reactor CVD-FBR. Las condiciones iniciales que sirvieron como guía para realizar los cálculos fueron tomadas de



estudios experimentales previos (89, 90).

La simulación termodinámica del proceso de deposición de *Si* se ha realizado bajo las siguientes condiciones: 69,6vol% *Ar*, 28 vol% *H₂* y 2,4 vol% *HCl(g)*, para un 10% de *Si* en peso del lecho fluidizado total y para un rango de temperaturas comprendido entre 300 y 700 °C.

5.3.1.1 Simulación termodinámica del proceso de deposición de *Si* sobre los dos aceros P-91 y HCM-12A.

Se realizó la simulación termodinámica de las fases sólidas y gaseosas que se pueden formar en función de la temperatura, para ambos aceros. En la figura 5.25 a) se han representado las presiones parciales de los principales precursores gaseosos que se forman en condiciones de equilibrio frente a la temperatura para el sistema formado por el *Si*, los gases reactivos y el sustrato. Los resultados de la simulación muestran que, para la deposición de *Si*, los principales precursores formados en el rango de temperaturas de 300-700 °C para una presión parcial mayor a 1×10^{-5} Pa son: *ClH₃Si*, *Cl₃HSi*, *Cl₂H₂Si*, *Cl₄Si*, *Cl₂Si* y el *Cl₃Si*. De todos ellos tanto el *Cl₄Si* como el *ClH₃Si* son los principales y los más estables de los precursores de *Si* que se forman en el rango de temperaturas estudiado.

En este gráfico también se observa que, para ambos aceros, se encuentra favorecido bajo estas condiciones, la formación de cloruros de *Fe* y *Cr* tales como el *Cl₂Cr*, el *Cl₂Fe*, el *Cl₃Cr* y el *Cl₄Fe*. La estabilidad de estas especies se va incrementando con el aumento de la temperatura, de tal forma que, a temperaturas superiores a 550 °C el valor de la presión parcial del *Cl₂Fe* y el *Cl₃Cr* es superior a 0,01 Pa. Por lo que, a partir de estos resultados se puede concluir, que bajo estas condiciones, es muy factible que se produzca un ataque del sustrato durante el proceso de deposición de la capa de *Si*.

En la figura 5.25 b) se han representado la composición en el equilibrio de los moles de fases sólidas formados en función de la temperatura. Se puede observar que el compuesto que presenta una mayor estabilidad termodinámica en el rango de



temperaturas de 300 a 700 °C, es el $FeSi$; aunque también puede formarse la fase BCC_A2 y el Cr_5Si_3 .

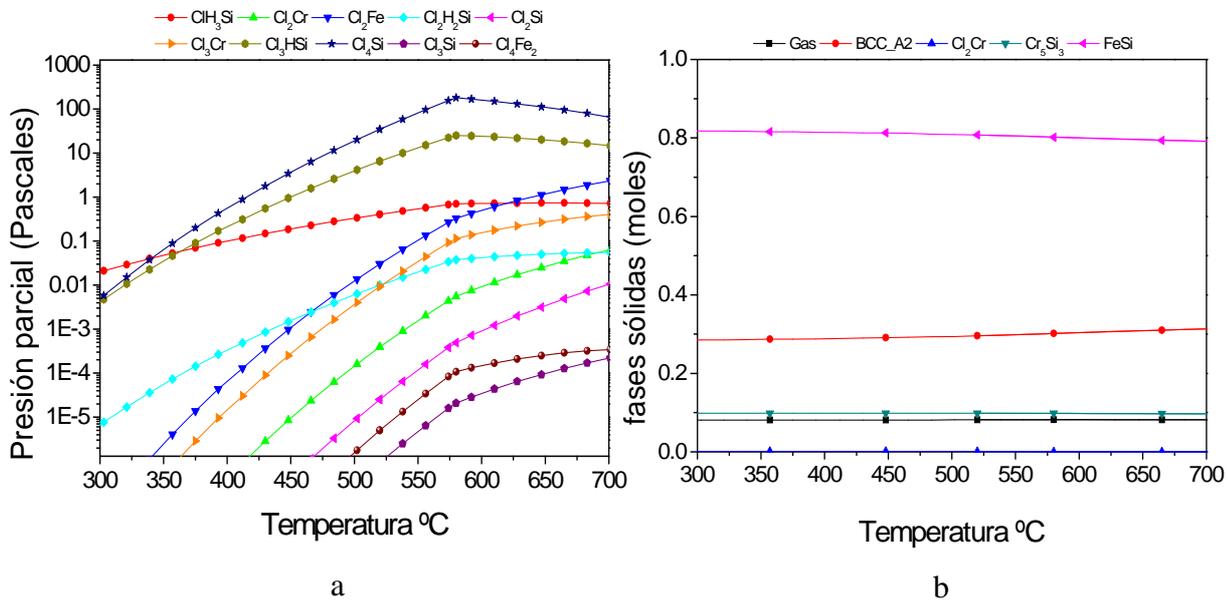


Figura 5.25. Simulación termodinámica del proceso de deposición de Si sobre el acero P-91 para el sistema compuesto por 0,5 moles de Si con una mezcla de gases de 69,6% vol Ar, 2,4% vol HCl y 28% vol H_2 .

Por tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos de la simulación anterior, se pueden plantear una serie de reacciones químicas como consecuencia de la reacción directa del Si con el HCl y el H_2 en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C. Estos resultados están recopilados en la tabla 5.13, donde se pueden ver cuales son las especies que se pueden formar cuando el sistema alcanza las condiciones de equilibrio, debido a la reacción directa del Si con el HCl. Sin embargo, en el caso del $SiCl_2$, es posible que su formación no se deba a la interacción directa entre Si y el HCl, sino que este compuesto se forme como un subproducto de otras reacciones que pueden suceder en este sistema.



Tabla 5.13. Reacciones de formación de los precursores de Si que pueden tener lugar.

Reacciones Químicas	ΔG (KJ)			
	T=502 °C	T=527 °C	T=552 °C	T=577 °C
$\text{Si}_{(s)} + \text{HCl}_{(g)} \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{ClH}_3\text{Si}_{(g)}$	-37,69	-35,22	-32,75	-30,28
$\text{Si}_{(s)} + 3\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_3\text{HSi}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	-119,59	-116,39	-113,10	-109,86
$\text{Si}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{H}_2\text{Si}_{(g)}$	-44,96	-42,18	-39,41	-36,65
$\text{Si}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{Si}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	5,67	5,12	4,58	4,03
$\text{Si}_{(s)} + 3\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_3\text{Si}_{(g)} + 1,5\text{H}_{2(g)}$	-9,95	-8,51	-7,07	-5,64
$\text{Si}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_4\text{Si}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	-162,69	-158,76	-154,84	-150,94

A partir de los resultados obtenidos de los cálculos termodinámicos, se pueden plantear una serie de reacciones químicas como consecuencia de la reacción directa de los sustratos de acero P-91 y HCM-12A con el *HCl* y el *H₂* en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C. Estos resultados están recopilados en la tabla 5.14. De acuerdo con los valores de energía libre de la tabla, estas especies pueden formarse cuando el sistema alcance las condiciones de equilibrio, por la reacción directa del *Fe* y del *Cr* de los aceros con el *HCl*. Sin embargo, en el caso del *Cl₄Fe*, es posible que su formación no se deba a la interacción directa entre *Fe* y el *HCl*, sino que este compuesto se forme como un subproducto de otras reacciones que pueden suceder en el sistema.

Tabla 5.14. Reacciones de formación de los cloruros de Fe y Cr que pueden tener lugar.

Reacciones Químicas	ΔG (KJ)			
	T=502 °C	T=527 °C	T=552 °C	T=577 °C
$\text{Fe}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{Fe}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	-44,67	-41,39	-38,13	-34,87
$\text{Fe}_{(s)} + 4\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_4\text{Fe}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	761,55	775,15	788,80	802,49
$\text{Cr}_{(s)} + 2\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_2\text{Cr}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	-99,49	-96,30	-93,12	-89,97
$\text{Cr}_{(s)} + 3\text{HCl}_{(g)} \leftrightarrow \text{Cl}_3\text{Cr}_{(g)} + 1,5\text{H}_{2(g)}$	-94,78	-88,87	-82,97	-77,10



5.3.1.2 Simulación termodinámica de las fases sólidas depositadas sobre los aceros P-91 y HCM-12A en función de los moles de Si.

Por otro lado, también se realizó la simulación de las fases sólidas que se pueden formar en función de los moles de Si, para ambos aceros. En la figura 5.26, se puede observar que los compuestos más estables son: BCC_A2, FeSi y Cr_5Si_3 . Cuando el contenido de Si es inferior a 0,2 moles la fase más estable es la BCC_A2 y por encima de 0,38 moles la fase más estable es el FeSi. También se puede ver que la otra especie que puede formarse aunque en menor proporción es el Cr_5Si_3 , para contenidos superiores 0,15 moles de Si y se mantiene constante para todo el intervalo.

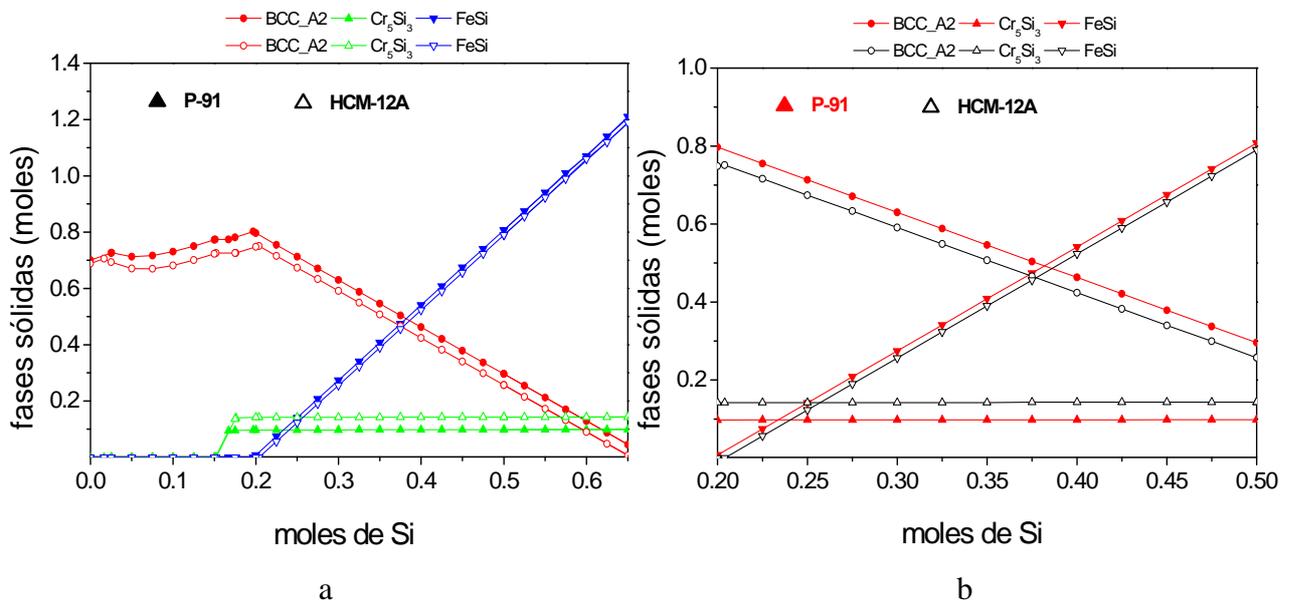


Figura 5.26. Simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar sobre ambos aceros en función de los moles de Si. b) detalle ampliado de la zona donde se forman los principales compuestos de Si.

La simulación termodinámica del proceso de deposición de Si ha permitido determinar las condiciones más idóneas para realizar la deposición del recubrimiento de Si sobre los aceros P-91 y HCM-12A, mediante CVD-FBR a temperaturas inferiores a 700 °C. Estos cálculos han sido realizados para ver en función de la presión parcial en el equilibrio, cuales son los principales precursores de Si que se pueden formar dentro del reactor en función de la temperatura. Se ha determinado



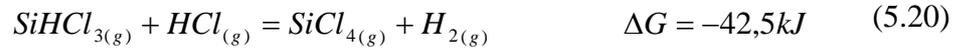
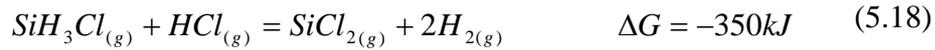
que en el rango de temperatura de 300 a 700 °C, los precursores de cloruros de *Si* y clorosilanos a presiones parciales superiores a 1×10^{-5} Pa que tienen una mayor tendencia a formarse bajo estas condiciones son: ClH_3Si , Cl_3HSi , Cl_2H_2Si , Cl_4Si , Cl_3Si , Cl_2Si y el $ClHSi$.

Por lo tanto, los posibles equilibrios que tienen lugar en el proceso de formación de la capa son:



La simulación termodinámica del proceso de deposición lleva a considerar que el proceso de formación del recubrimiento de *Si* sobre los aceros P-91 y HCM-12A, es debido muy posiblemente a un mecanismo competitivo entre varios precursores. De acuerdo a Sanjurjo (194), en los procesos de deposición de *Si* a baja temperatura las especies que tienen una mayor incidencia en el mecanismo de formación del recubrimiento son: $SiCl_2$, SiH_2Cl_2 y $SiHCl_3$, debido a que son mucho más reactivas bajo estas condiciones que el $SiCl_4$. Sin embargo, hay otras especies tales como: SiH_3Cl , $SiCl_3$ y el $SiCl$ que son mucho más reactivas que las anteriores que también se pueden formar, pero su tiempo de vida es muy corto, por lo que su participación en los procesos de formación de las capas pueden ser menos importantes.

Petit y Zeman (195) sugieren como principales reacciones que ocurren en los procesos de formación de las capas de *Si* las siguientes:



Estos autores consideran que el posible mecanismo de formación de las capas de *Si* consta de dos etapas: una primera etapa de adsorción de $\text{SiCl}_{2(g)}$ en la superficie del sustrato y la segunda etapa es la reducción del $\text{SiCl}_{2(g)}$ con la deposición de *Si* y desorción de *HCl*. Esta reacción es reversible (reacción 5.19) y esto podría llevar a un ataque de la capa de *Si* producido por la alta cantidad de *HCl*, lo que disminuye la velocidad de deposición del *Si*.

En los procesos de CVD, y de acuerdo a la simulación termodinámica, se pueden formar diferentes haluros de *Si* producto de la interacción del polvo de *Si* y la mezcla de *HCl* y H_2 . Por tanto, la formación del recubrimiento de *Si* es probablemente debido a la interacción de diferentes precursores tales como el SiHCl_3 y SiCl_2 . Termodinámicamente, el Cl_4Si y el SiH_3Cl son los precursores de *Si* más estables en el rango de temperaturas estudiado y de estas dos especies se considera que el SiH_3Cl es el que tiene una mayor incidencia en el proceso de deposición comparado con el Cl_4Si , ya que de acuerdo con la reacción 5.21 la deposición de *Si* por reducción directa del Cl_4Si con H_2 no se encuentra favorecida.



Sin embargo el SiCl_4 podría estar interviniendo en el proceso de deposición de la capa de *Si* por la siguiente reacción de dismutación.





Por otro lado, el SiH_3Cl tiene una alta estabilidad en este rango de temperaturas y aunque su tiempo de vida puede ser muy corto, su participación en el crecimiento de la capa podría ser considerado poco importante. Sin embargo, en los procesos de CVD los precursores son generados muy cerca del sustrato, por lo que, el SiH_3Cl podría estar jugando un papel importante en el proceso de formación del recubrimiento de Si aunque su tiempo de vida sea muy corto.

Por otra parte, mediante la simulación termodinámica de las fases sólidas se ha visto que las fases que tienen una mayor probabilidad de formarse en ambos aceros en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C son el $FeSi$ y el Cr_5Si . Adicionalmente mediante estas simulaciones, se determinó que para contenidos de Si superiores a 0,38 moles, las fases más estables eran $FeSi$, BCC_A2 y el Cr_5Si .

5.3.2 Estudio de la influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de deposición del Si .

Después de realizar el estudio termodinámico del proceso de deposición de Si , se procedió a hacer una evaluación de la incidencia de la temperatura y del tiempo en el crecimiento del recubrimiento de Si . En tabla 5.15 se muestra la matriz de experimentos que se ha realizado para dicho estudio.

Tabla 5.15. *Matriz de experimentos realizada para el estudio del efecto de la temperatura y el tiempo en el crecimiento del recubrimiento de Si .*

Temperatura (°C)	Tiempo de tratamiento (minutos)		
	40	60	90
490	X	X	X
520	X	X	X
550	X	X	X



5.3.2.1 Efecto de la temperatura de operación en el crecimiento de la capa de Si.

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de la evaluación del efecto de la temperatura en la cinética de crecimiento del recubrimiento de Si, manteniendo constantes las otras variables implicadas en el proceso de deposición tales como: la naturaleza del lecho utilizado (90% Al_2O_3 lecho inerte y 10% Si lecho reactivo), la concentración de gases reactivos (28 % vol H_2 y 2,4 % vol HCl) y el tiempo de tratamiento. De todos los ensayos realizados, se ha elegido para discutir la caracterización de los recubrimientos los realizados con un tiempo de tratamiento de 60 minutos y para cada una de las temperaturas estudiadas (490 °C, 520 °C, 580 °C), para ambos materiales.

5.3.2.1.1 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización morfológica y química de las capas de Si, se realizó mediante SEM/EDS y DRX.

a) Difracción de rayos X

Por difracción de rayos X se han identificado las fases que forman el recubrimiento depositado sobre los aceros P-91 y HCM-12A. En la tabla 5.16 se puede ver que el recubrimiento depositado sobre el acero P-91 para las tres temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 60 min, se han identificado el ($\alpha-Fe$) y el compuesto Fe_3Si . También se puede apreciar que para el acero HCM-12A a 490 °C y 520 °C, se han identificado el $\alpha-Fe$ y el compuesto Fe_3Si . Sin embargo, a 550 °C en este acero además de estas dos fases, se insinúa la presencia del compuesto Cr_3Si .



Tabla 5.16. Resultados de DRX de los aceros P-91 y HCM-12A recubiertos con Si, durante 60 minutos de tratamientos.

Aceros	Fases detectadas		
	490 °C	520 °C	550 °C
P-91	α -Fe, Fe ₃ Si	α -Fe, Fe ₃ Si	α -Fe, Fe ₃ Si
HCM-12A	α -Fe, Fe ₃ Si,	α -Fe, Fe ₃ Si	α -Fe, Fe ₃ Si, Cr ₃ Si

b) Microscopía electrónica de barrido

Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha caracterizado el aspecto superficial del recubrimiento para las diferentes temperaturas de deposición 490, 520 y 550 °C, para los dos aceros. En la figura 5.27 se presentan las micrografías de la superficie de los recubrimientos de Si, depositados sobre el acero P-91, para las tres temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 60 minutos. Se puede observar que el aspecto de las capas en los tres casos estudiados es heterogéneo. El recubrimiento crece mediante un proceso de nucleación y crecimiento de pequeños nódulos de siliciuros de hierro que han sido identificados por DRX como Fe₃Si. Para el recubrimiento obtenido a 550 °C, se ha producido un desprendimiento parcial del mismo. Los EDS son aproximados ya que hay un efecto matriz del material base. No obstante, sí dan una idea de la cantidad de Si depositada para cada una de las temperaturas ensayadas.

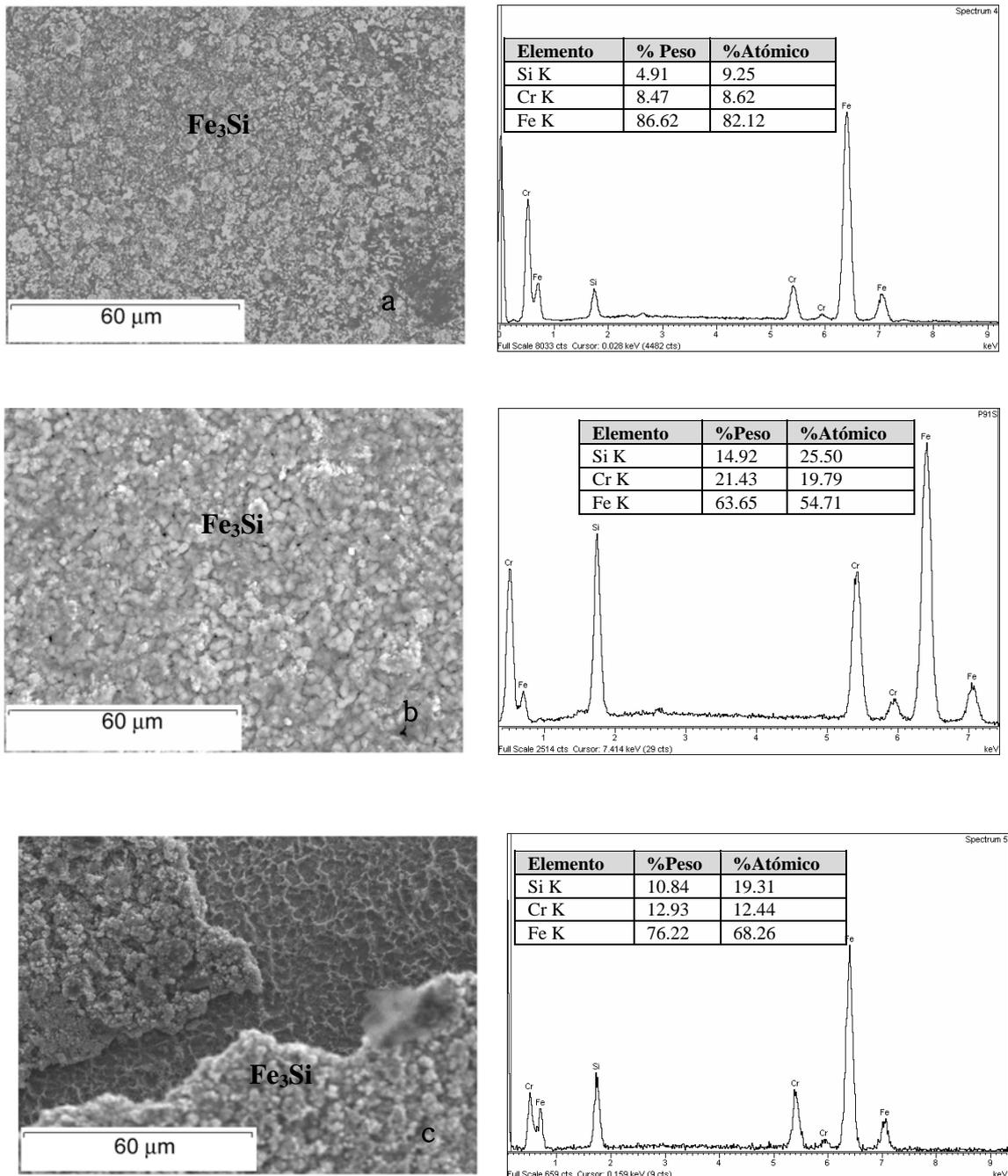


Figura 5.27. Micrografía y análisis de EDS del recubrimiento de Si depositado sobre el acero P-91 durante 60 minutos a) 490 °C, b) 520 °C y c) 550 °C.

En la figura 5.28 se presentan las micrografías del aspecto superficial de los recubrimientos de Si depositados sobre el acero HCM-12A. En este caso, se observa que el recubrimiento es más compacto para todas las temperaturas, no se observa ningún desprendimiento de éste y se ha identificado por DRX que estas capas están

formadas por Fe_3Si para los recubrimientos depositados a 490 y 520 y por Fe_3Si y Cr_3Si para los depositados a 550 °C.

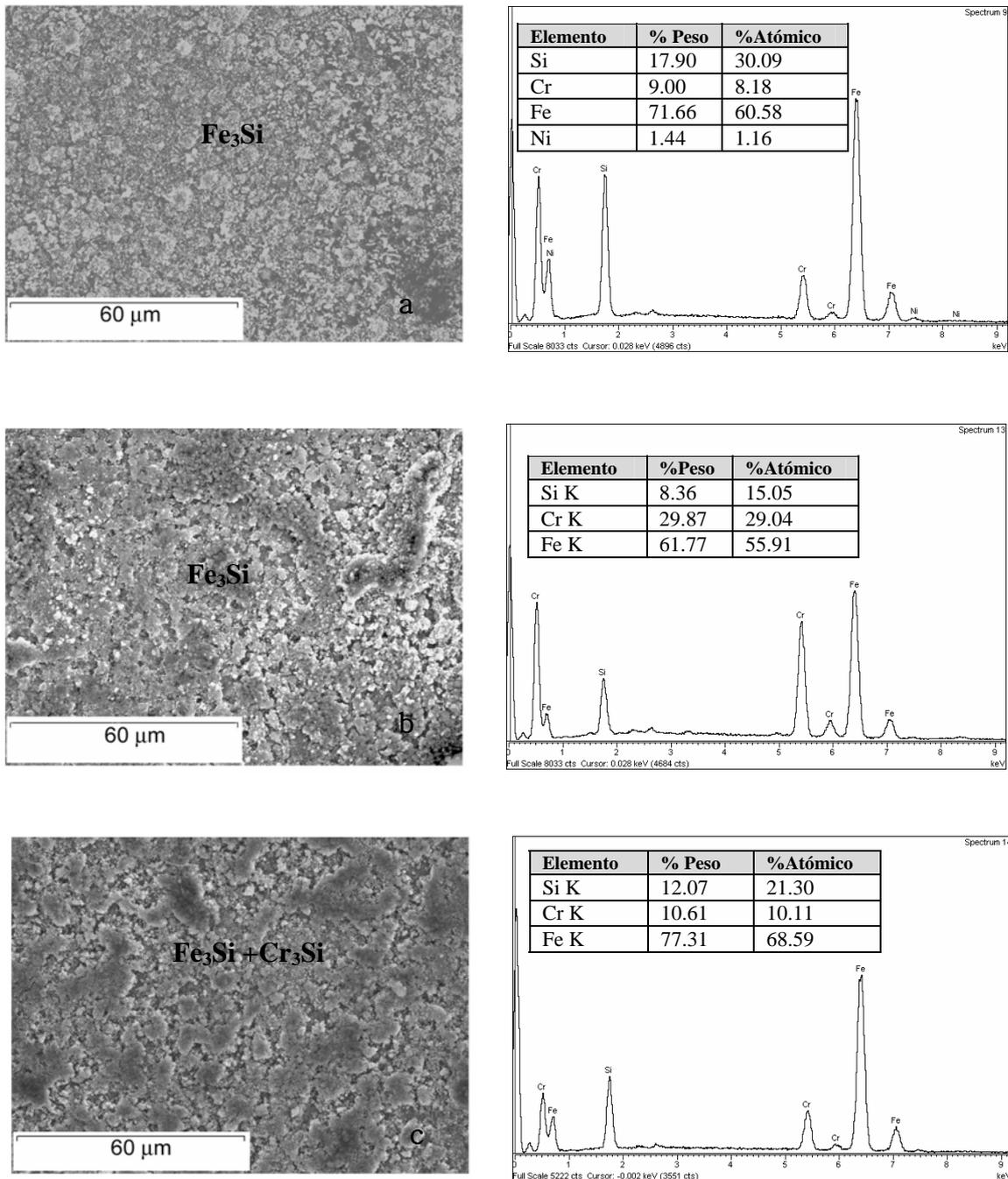


Figura 5.28. Micrografía y análisis EDS del recubrimiento de Si depositado sobre el acero HCM-12A durante 60 minutos a) 490 °C, b) 520 °C, c) 550 °C.



5.3.2.2 Efecto del tiempo de tratamiento en el crecimiento de la capa de Si

El efecto del tiempo de deposición de Si sobre los aceros P-91 y HCM-12A se estudió de acuerdo a la matriz de experimentos mostrada en la tabla 5.15 para las tres temperaturas estudiadas (490 °C, 520 °C, 550 °C). De todos los ensayos realizados, se han elegido para discutir la caracterización de los recubrimientos los realizados a una temperatura de 520 °C y para los tres tiempos de tratamiento (40 minutos, 60 minutos y 90 minutos), para ambos aceros.

a) Microscopía electrónica de barrido

Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha caracterizado las secciones transversales de los recubrimientos de Si depositados sobre ambos aceros.

Los resultados se muestran en las figuras 5.29 y 5.30. Se puede observar que para ambos aceros, al incrementar el tiempo de tratamiento, también aumenta el espesor del recubrimiento. Sin embargo, es importante destacar que el análisis en línea efectuado para tiempos superiores a 60 minutos ha sido realizado sobre la capa que permanece adherida al sustrato, debido a que para tiempos mayores de 60 minutos se produce un desprendimiento parcial del recubrimiento.

En la tabla 5.17 se han recopilado los valores de los espesores de recubrimiento obtenidos. Se puede ver que para el acero P-91 los espesores de las capas de recubrimiento son mayores que los hallados en el acero HCM-12A.

Tabla 5.17 Espesores de la capa de Si depositada sobre los aceros ferríticos P-91 y HCM-12A, para una temperatura de 520 °C y para diferentes tiempos de tratamiento.

Sustrato	Tiempo en horas		
	0,5	1h	1,5
P-91	0,9 μm	6,6 μm	5 μm
HCM-12A	0,4 μm	4,5 μm	3,4 μm



En la micrografía también se observa que los recubrimientos formados en ambos aceros son irregulares y presentan un gran número de poros. En el análisis puntual y en línea realizado por EDS, se ha determinado que las capas depositadas están formadas por:

- Para 40 minutos de tratamiento se observa la formación de una capa muy fina con un contenido promedio de *Si* de 9% at, de *Cr* de 14% at y de *Fe* de 77% at. Por tanto, de acuerdo con esta relación estequiométrica y considerando el diagrama de fases *Fe-Si* correspondería a las fases $\alpha\text{-Fe}(\text{Si})$ y Fe_3Si .
- A 60 minutos de tratamiento se aprecia una capa con un mayor espesor y con un gran número de poros en los dos aceros. En los perfiles en línea se puede ver que, de acuerdo con las relaciones estequiométricas halladas, el recubrimiento en el acero P-91 está formado por una capa externa de Cr_3Si y una capa interna de Fe_3Si . También se observa que en el HCM-12A se formó una capa de Fe_3Si . Se aprecia además que durante el proceso de niquelado de las muestras para la protección del recubrimiento se produce la incorporación de *Ni* a la capa a través de los poros.
- A 90 minutos de tratamiento, se muestra una sección de la capa que no se desprendió depositada en el acero P-91, la cual es bastante compacta. En el perfil en línea se puede ver que, de acuerdo a las relaciones estequiométricas halladas, este recubrimiento está formado por una capa externa constituida por la mezcla de compuestos Fe_3Si y FeSi y una capa interna formada por Fe_3Si . También se observa que la capa formada sobre el acero HCM-12A, es muy irregular y presenta un gran número de poros. En el análisis puntual se puede ver que esta capa tiene un alto contenido de *Cr* y *Fe*.

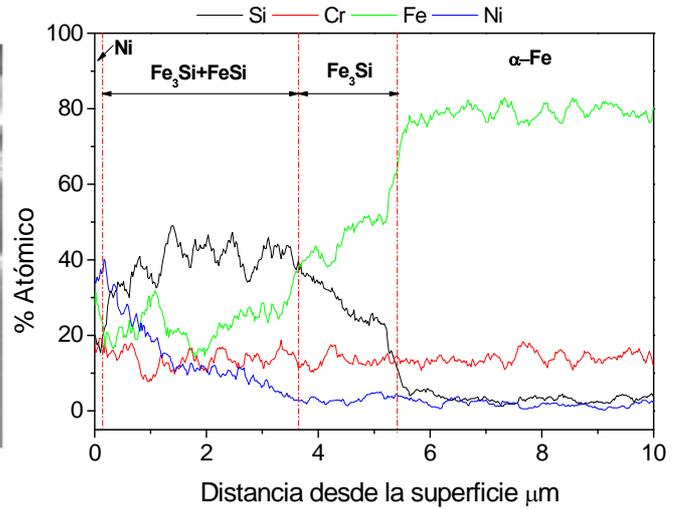
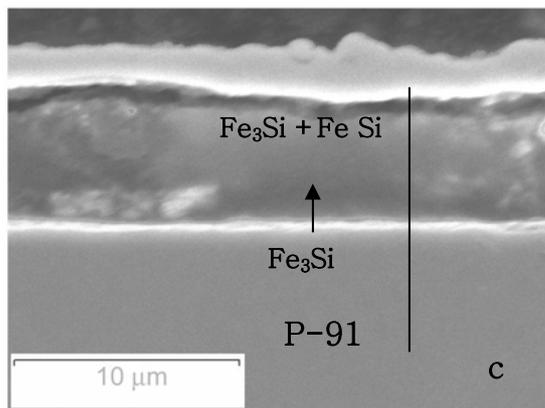
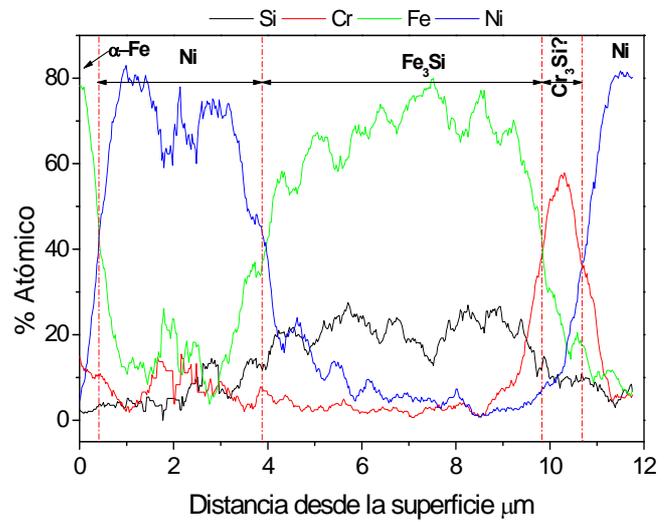
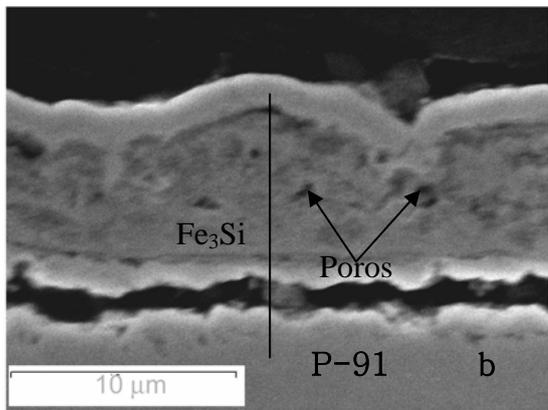
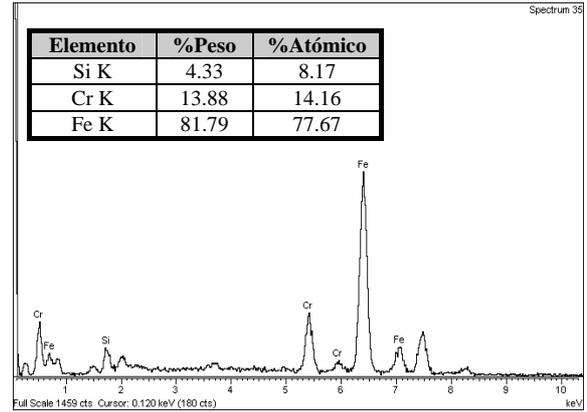
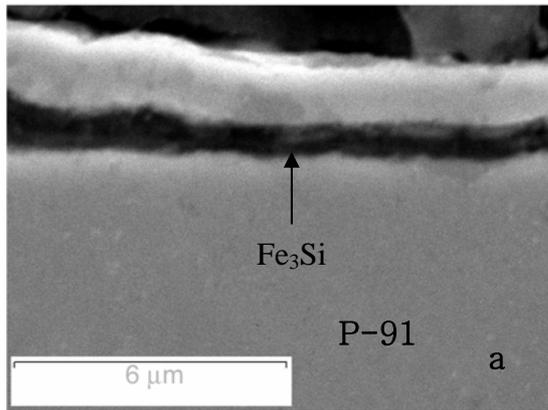


Figura 5.29. Micrografía y análisis en línea del corte transversal del recubrimiento de Si depositado a 520 °C sobre el acero P-91, para los siguientes tiempos de tratamiento: a) 30, b) 60 y c) 90 minutos.

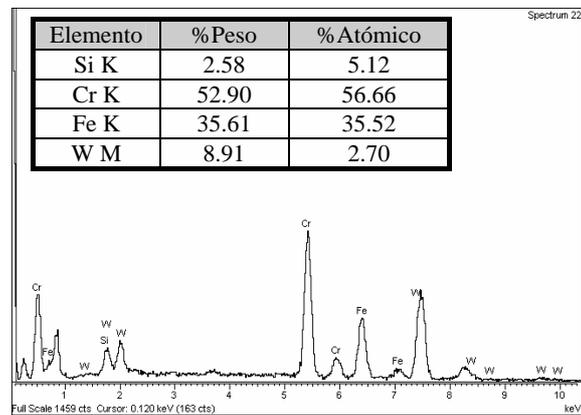
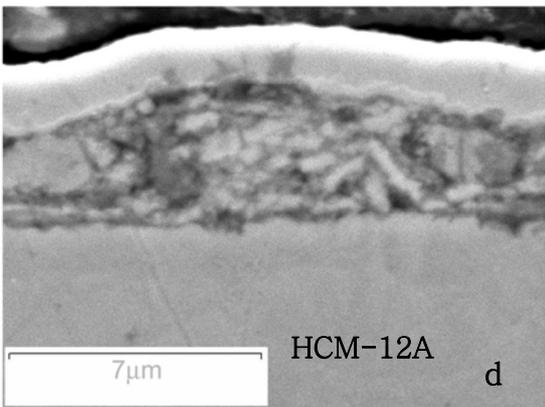
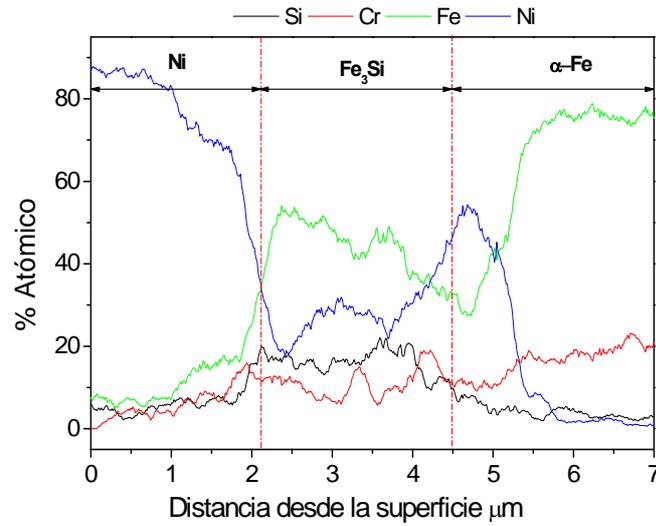
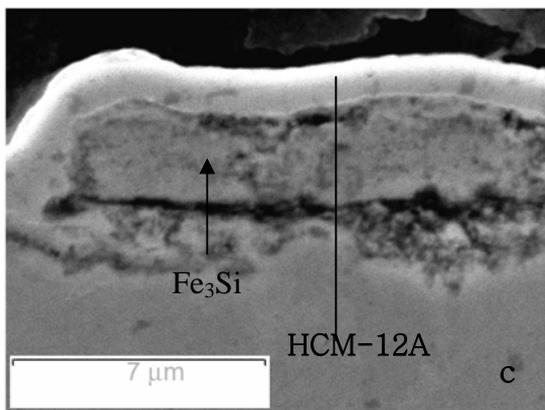
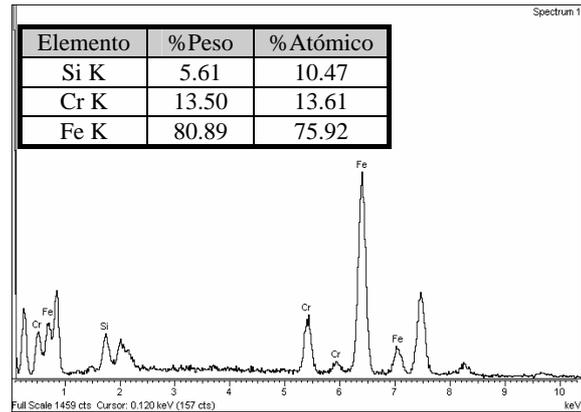
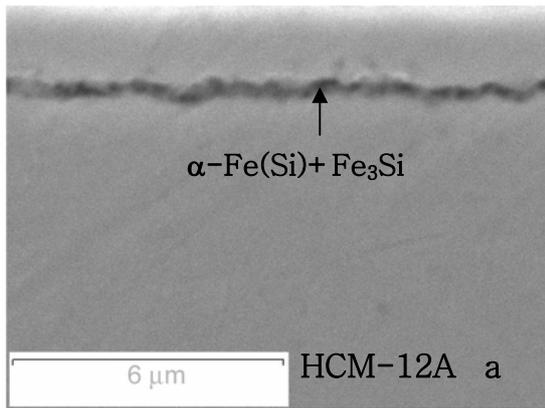


Figura 5.30. Micrografía y análisis de EDS del recubrimiento de Si depositado sobre el acero HCM-12A a una temperatura de 520 °C a) 40 minutos, b) 60 minutos, c) 90 minutos.



5.3.2.3 Análisis del efecto de la temperatura y el tiempo en el crecimiento de los recubrimientos de Si

A partir de los resultados obtenidos de estos experimentos, se concluye que al incrementar la temperatura o el tiempo de tratamiento se aumenta tanto el contenido de silicio en la capa como el espesor de la misma. Sin embargo, a temperaturas superiores a 520 °C y para tiempos mayores a 60 minutos, estas capas presentan el inconveniente de que se desprenden fácilmente. En la figura 5.31 se muestra la micrografía del inicio del desprendimiento de la capa depositada y el difractograma de rayos X realizado sobre la capa desprendida. Mediante el análisis de rayos X se determinó que la capa desprendida estaba formada principalmente por el compuesto intermetálico Fe_3Si . Estos resultados están de acuerdo a los resultados obtenidos por Sanjurjo y otros (67). Estos autores observaron que las capas ricas en Si, tales como el $FeSi$, se formaban a altas temperaturas y para tiempos largos. Pérez-Mariano y otros (92) también han obtenido resultados muy similares a los obtenidos por Sanjurjo; en este caso ellos depositaron capas de Si sobre aceros inoxidable AISI 316 mediante CVD-FBR en el rango de temperaturas de 450 °C a 500 °C. Los recubrimientos obtenidos por estos mismos autores estaban principalmente formados por Fe_3Si . Por otro lado, estos autores también han obtenido recubrimientos de Si a temperaturas cercanas a los 675 °C, logrando obtener recubrimientos con altos contenidos de Si, pero tenían el inconveniente de que se desprendían muy fácilmente.

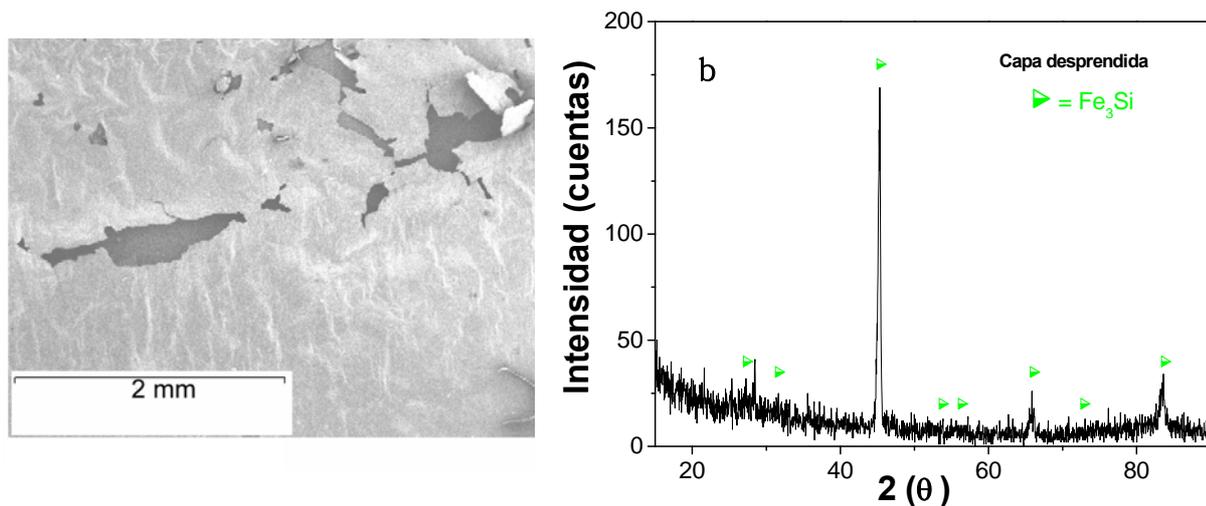


Figura 5.31. a) Microfotografía del desprendimiento de la capa de Si y b) difractograma de rayos X de una capa desprendida.

Por tanto, de acuerdo a estos resultados y a los datos obtenidos de la bibliografía para la deposición de recubrimientos de Si sobre aceros, se puede concluir que las mejores condiciones para depositar los recubrimientos de Si sobre los aceros P-91 y HCM-12A son a una temperatura de 520 °C durante 60 minutos.

5.3.3 Obtención del recubrimiento de Silicio

En las secciones anteriores, se ha estudiado la termodinámica y se ha evaluado el efecto de la temperatura y el tiempo en el crecimiento de las capas de Si sobre los aceros P-91 y HCM-12A. Tras la optimización de las condiciones de deposición para la obtención de los recubrimientos de Si, se realizó una nueva serie de ensayos para obtener un grupo de muestras, que permitan evaluar el comportamiento de este tipo de recubrimientos en diferentes condiciones de oxidación.

5.3.3.1 Recubrimientos de Silicio

De acuerdo a los estudios termodinámicos y la evaluación del efecto de la temperatura y el tiempo de deposición en el crecimiento de la capa se seleccionaron



las condiciones de deposición más adecuadas para la obtención de los recubrimientos. En la tabla 5.18 se recogen dichos parámetros.

Tabla 5.18. Condiciones seleccionadas para la obtención de los recubrimientos de Si.

Variable	Condiciones experimentales del proceso de deposición
<i>P</i>	1 atm
<i>T</i>	520 °C
<i>Tiempo de tratamiento</i>	60 minutos
<i>HCl/H₂</i>	2,4%/28%Vol
<i>Ar</i>	1600ml/min
<i>Al₂O₃</i>	90%
<i>Si</i>	10%

5.3.3.1.1 Caracterización de los recubrimientos de Si mediante DRX

Por difracción de rayos X se han tratado de identificar las fases que forman el recubrimiento de Si depositado sobre los aceros P-91 y HCM-12A. La figura 5.32 a) muestra el difractograma de rayos X realizado sobre el recubrimiento depositado sobre el P-91. Se han identificado los principales picos de difracción pertenecientes al sustrato y al compuesto intermetálico Fe_3Si . En la figura 5.32 b) se muestra el difractograma de rayos X realizado sobre el recubrimiento de Si depositado sobre el acero HCM-12A. En este difractograma al igual que en el caso del acero P-91, se han identificado los principales picos de difracción pertenecientes al sustrato y al Fe_3Si y también se pueden asignar algunos picos del compuesto intermetálico Cr_3Si .

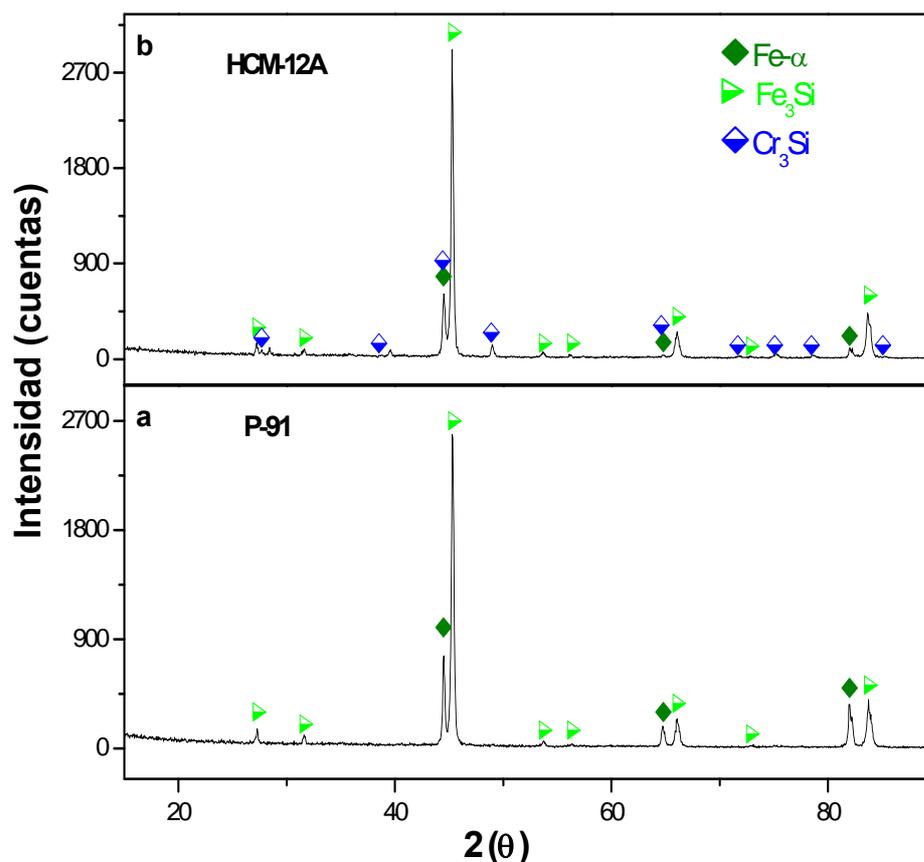


Figura 5.32. Difractograma de rayos X de las muestras de recubiertas con Si a 520 °C y 60 minutos a) acero P-91 y b) acero HCM-12A.

5.3.3.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Si mediante SEM/EDS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la microestructuras de los recubrimientos de Si y sus análisis de composición química. Esta caracterización fue efectuada sobre las secciones transversales de las muestras recubiertas con Si.

La figura 5.33 muestra las microestructuras correspondientes a los cortes transversales de los recubrimientos de Si depositados sobre los aceros P-91 y HCM-12A, así como de los perfiles EDS de los análisis en línea realizados sobre estos recubrimientos. En la figura se observa que el recubrimiento obtenido en los dos tipos de aceros bajo las condiciones de ensayo seleccionadas, son bastante irregulares y presentan una gran cantidad de poros. El espesor promedio de la capa



de Si es de 8 μm para el acero P-91 y de 6,2 μm para el acero HCM-12A. Los análisis en línea efectuados sobre estos recubrimientos de Si muestran que se encuentran formados fundamentalmente por un intermetálico de Fe-Si, que ha sido identificado por DRX como Fe_3Si . Por otra parte, en la superficie del HCM-12A, se observa un alto contenido de Cr y Si que corresponde a un compuesto de Cr-Si, que ha sido identificado por DRX como Cr_3Si .

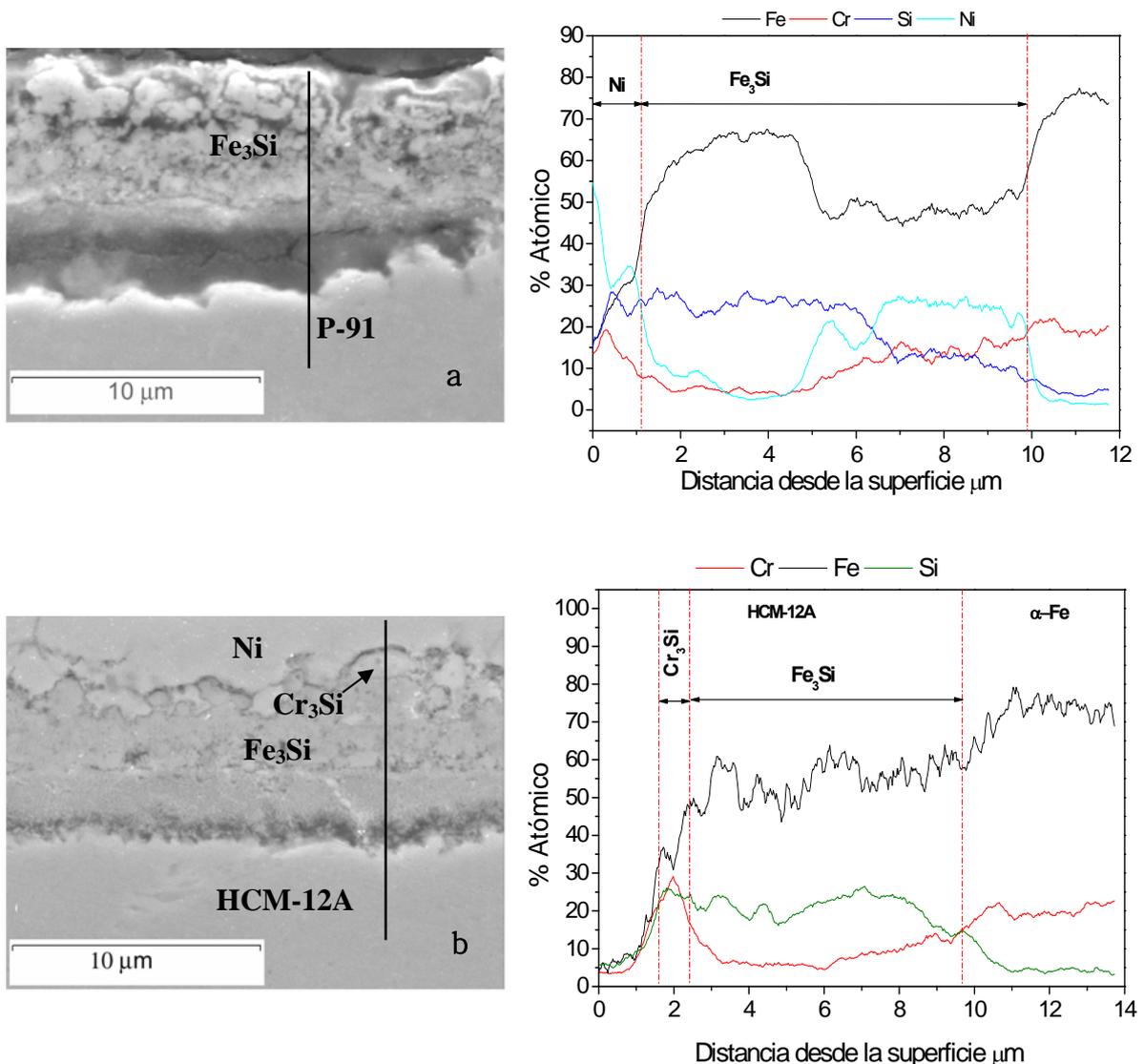


Figura 5.33. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Si a una temperatura de 520 $^{\circ}\text{C}$ sobre el acero a) P-91 y b) HCM-12A.

5.3.4 Discusión

La simulación termodinámica predice que el compuesto que se forma en el rango de temperaturas de 300–700 °C es el $FeSi$. Este compuesto sólo ha sido detectado a 520 °C y para un tiempo de 90 minutos y para el resto de los casos la fase que se obtiene experimentalmente es el Fe_3Si .

Se ha representado de forma esquemática los mecanismos de crecimiento de las capas de Si sobre los aceros P-91 y HCM-12A. En los primeros instantes del proceso de deposición en la interfase se adsorbe el clorosilano sobre la superficie, luego se produce la reacción de disociación del clorosilano en la superficie del acero, se forman pequeños núcleos de Fe_3Si y finalmente, se desorben las especies volátiles que son transportadas al flujo de gas (ver figura 5.34 a)). La formación de nuevos núcleos de Fe_3Si favorece el crecimiento de la capa (ver figura 5.34 b)). El crecimiento de esta capa continua hasta que se forma una capa uniforme sobre la superficie de acero.

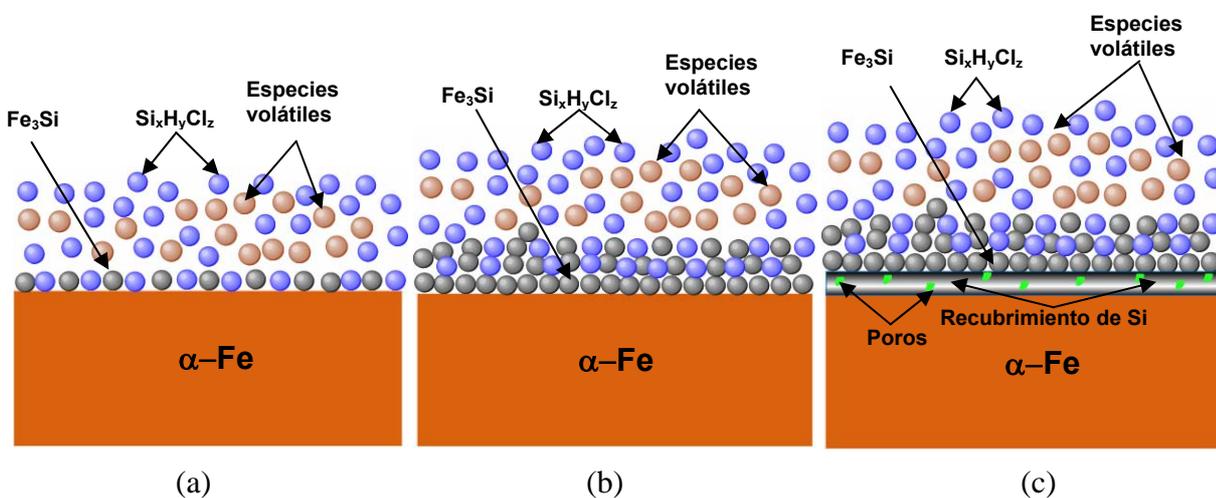


Figura 5.34. Diagrama esquemático de las etapas iniciales de crecimiento de la capa de Si mediante CVD-FBR a) adsorción de $Si_xH_yCl_z$ y nucleación del Fe_3Si b) deposición de Si y desorción de especies volátiles c) nucleación y crecimiento de la monocapa de Fe_3Si .



Este mecanismo de crecimiento puede ser muy similar al propuesto por Stratman y otros (196). Estos autores propusieron dos mecanismos para el crecimiento de las capas de Si sobre sustratos de hierro en función de la temperatura de deposición. A temperaturas inferiores a 600 °C la capa crece en forma de nódulos esféricos de Fe_3Si , debido a la difusión de Fe a través de los límites de grano y a lo largo de los defectos de la red. Por otra parte a temperaturas superiores a 800 °C, la difusión de Si hacia el sustrato es el proceso dominante, lo que permite la formación de una capa más compacta.

En los recubrimientos obtenidos en este trabajo presentan un mecanismo de crecimiento similar al propuesto por Stramant y otros a temperaturas inferiores a 600 °C. Por tanto se puede decir que para el rango de temperaturas comprendido entre 490 y 550 °C las capas crecen en forma de nódulos esféricos debido a la difusión de Fe desde el sustrato hacia el exterior.

5.3.5 Conclusiones

Los recubrimientos de Si fueron obtenidos usando el proceso de deposición de CVD-FBR sobre los aceros ferríticos P-91 y HCM-12A. El proceso fue realizado a temperaturas inferiores a los 600 °C con el propósito de conservar las propiedades microestructurales del material.

El estudio termodinámico fue usado como una guía para seleccionar las condiciones iniciales para realizar el proceso de deposición de los recubrimientos de Si a temperaturas inferiores a los 700 °C. Basados en estos cálculos en el equilibrio se seleccionó el rango de temperaturas comprendido entre 500-600 °C para llevar a cabo los experimentos.

Los mejores resultados obtenidos han sido para un tiempo de tratamiento de una hora a 520 °C. Se obtienen recubrimientos formados por Fe_3Si en ambos aceros y con un espesor de aproximadamente de 8 μm para el acero P-91 y de 6,2 para el acero HCM-12A.



5.4 Recubrimientos *Al-Hf*



5.4 Recubrimientos de *Al-Hf*

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la deposición de *Al-Hf* sobre los dos aceros ferríticos, P-91 y HCM-12A (P-122) mediante el proceso de CVD-FBR. Al igual que en caso de los recubrimientos de *Al* los parámetros iniciales del proceso fueron determinados por medio de una simulación termodinámica del proceso de deposición, con la ayuda del programa informático Thermocalc (35). Dichos parámetros fueron elegidos como una guía inicial para seleccionar las condiciones de partida para llevar a cabo los experimentos de deposición de *Al-Hf*. Adicionalmente, con el propósito de evaluar el efecto producido por el *Hf* como elemento reactivo (ER) en la velocidad de crecimiento de la capa de *Al*, se realizó un estudio variando el contenido de *Hf* dentro del lecho. Las cantidades usadas han sido 1, 3 y 5 % en peso del lecho reactivo. El polvo de *Hf* utilizado tiene un tamaño de partícula aproximado de 250 μm y una pureza de 99%. El tiempo de deposición al cual se efectuaron los experimentos ha sido de 2 horas.

A partir de los anteriores experimentos y considerando los resultados obtenidos del estudio termodinámico del crecimiento de la capa de *Al-Hf*, se procedió a hacer una evaluación de la cinética de crecimiento de la capa de *Al-Hf* en función de la temperatura para un tiempo de 90 minutos.

Optimizadas las condiciones para el crecimiento de las capas de *Al-Hf*, se realizaron una nueva serie de experimentos con el fin de obtener un grupo de muestras recubiertas de *Al-Hf* que, posteriormente, fueron sometidas a un tratamiento térmico de difusión como etapa previa a los ensayos de oxidación cíclica y en condiciones de vapor.

A continuación se van a presentar los resultados experimentales obtenidos del estudio de la modificación de los recubrimientos de *Al* con *Hf* depositados sobre los aceros ferríticos mediante CVD-FBR.



5.4.1 Simulación termodinámica

Antes realizar el proceso de deposición de las capas de *Al-Hf* sobre los aceros P-91 y HCM-12A, se ha efectuado la simulación termodinámica del proceso de deposición de manera similar a como se hizo con los recubrimientos de *Al*. Los datos utilizados para hacer estas simulación termodinámica con Thermocalc han sido los principales elementos de aleación de los aceros (*Fe*, *Cr*), los polvos del lecho, *Al* y *Hf* y los gases, *HCl*, *H₂* y *Ar*.

5.4.1.1 Simulación termodinámica del sistema *Al-Hf* para la formación de precursores gaseosos, en función de la temperatura.

Se han simulado los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas entre 300 y 700 °C.

En la figura 5.35 se han representado las presiones parciales de los principales precursores que se forman en condiciones de equilibrio frente a la temperatura, tanto para el sistema del *Al* como para el sistema del *Al-Hf*. Los resultados muestran que para la deposición de *Al* los principales precursores formados son: *AlCl₃*, *Al₂Cl₆*, *AlCl*, *AlCl₂H* y *AlClH₂*. De todas estas especies, el *AlCl₃* es el compuesto más estable para todo el rango de temperaturas. También se aprecia que la presión parcial del *Al₂Cl₆* disminuye con el aumento de la temperatura y para temperaturas superiores a 550°C su presión parcial se hace incluso menor que las presiones parciales de los compuestos *AlCl₂H* y *AlCl*.

Con la adición del *Hf* al sistema, se observa en la figura 5.35 b) un cambio importante en las presiones parciales de los precursores de *Al*, por la aparición de tres nuevas especies de cloruros de *Hf* (*HfCl₂*, *HfCl₃* y el *HfCl₄*). Como consecuencia de la adición del *Hf* al sistema, se produce una variación en las presiones parciales de los cloruros de aluminio.

El compuesto *AlCl* es el que ahora, tiene la presión parcial mayor de todos los cloruros de aluminio, incluso mayor que la del *AlCl₃* que en el caso del *Al* era el

cloruro con mayor estabilidad. Por lo que, se puede concluir que, de acuerdo a la simulación termodinámica con el *Hf*, se favorece la formación del *AlCl* sobre el *AlCl₃*.

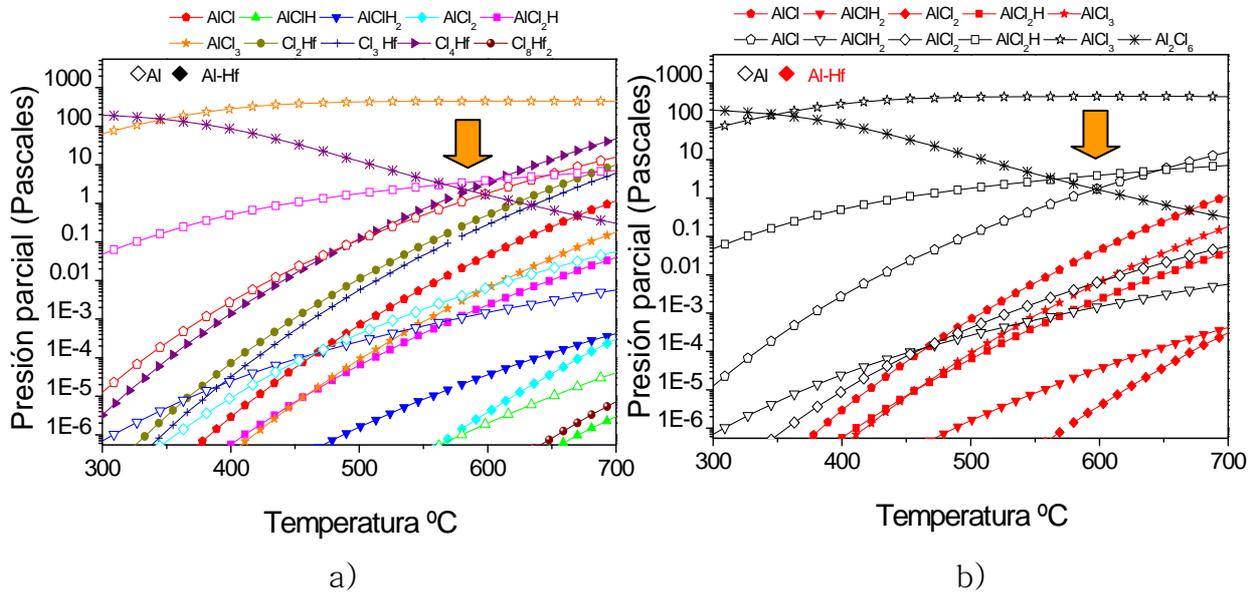


Figura 5.35. Simulación termodinámica de los precursores gaseosos de Al y Al-Hf. b) Detalle del efecto que produce la adición de Hf sobre los cloruros de Al.

5.4.1.2 Simulación termodinámica del sistema *Al-Hf* para la formación de las fases sólidas en función de la temperatura en los dos aceros P-91 y HCM-12A.

Los resultados obtenidos de la simulación termodinámica para el sistema *Al-Hf* de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura para ambos aceros, se han representado en la figura 5.36. Se puede apreciar, que en ambos aceros, los compuestos más estables son: *Fe₂Al₅*, *FeAl₃*, y el *Al₈Cr₅*, siendo el *Fe₂Al₅* el que mayor estabilidad presenta en todo el rango de temperaturas. También se puede observar que el *Hf* tiene un efecto muy pequeño en la formación de estas fases en comparación con los resultados obtenidos para los recubrimientos de *Al*.

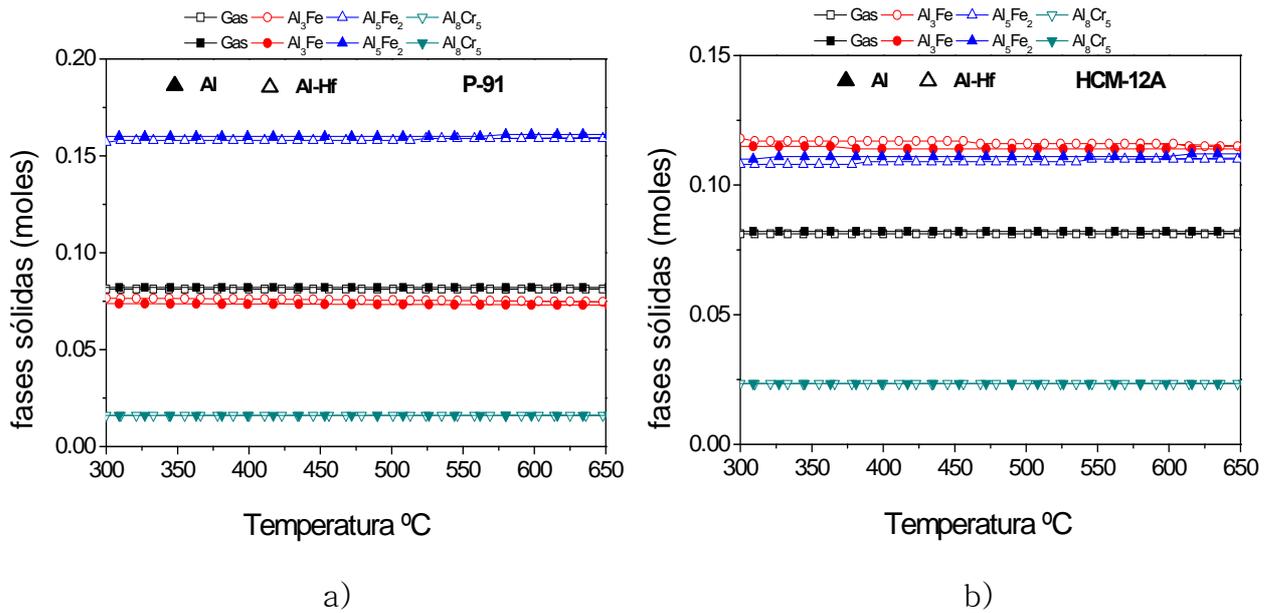


Figura 5.36. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la temperatura: a) para el acero P-91 b) para el acero HCM-12A.

5.4.1.3 Simulación termodinámica del efecto del *Hf* en la formación de las fases sólidas en función de los moles de *Al* para los dos aceros P-91 y HCM-12A.

Por otro lado, se realizó una simulación para determinar el efecto del *Hf* en la formación de las fases sólidas que pueden formarse en función de los moles de *Al* para ambos aceros, se han representado en la figura 5.37. También se han incluido los valores obtenidos para el *Al* solo, para poder comparar si el *Hf* produce alguna variación en la composición de las fases. Como se puede apreciar la adición del *Hf* al sistema no afecta a la composición de las fases sólidas que se forman en función de los moles de *Al*. Cuando el contenido de *Al* es inferior a 0,08 moles, la fase estable es la BCC_A2; en el rango de 0,09 y 0,015 moles de *Al* la fase más estable es la $FeAl_2$; entre 0,15 y 0,18 moles es el Fe_2Al_5 y para contenidos superiores a 0,19 moles el compuesto se forma el $FeAl_3$.

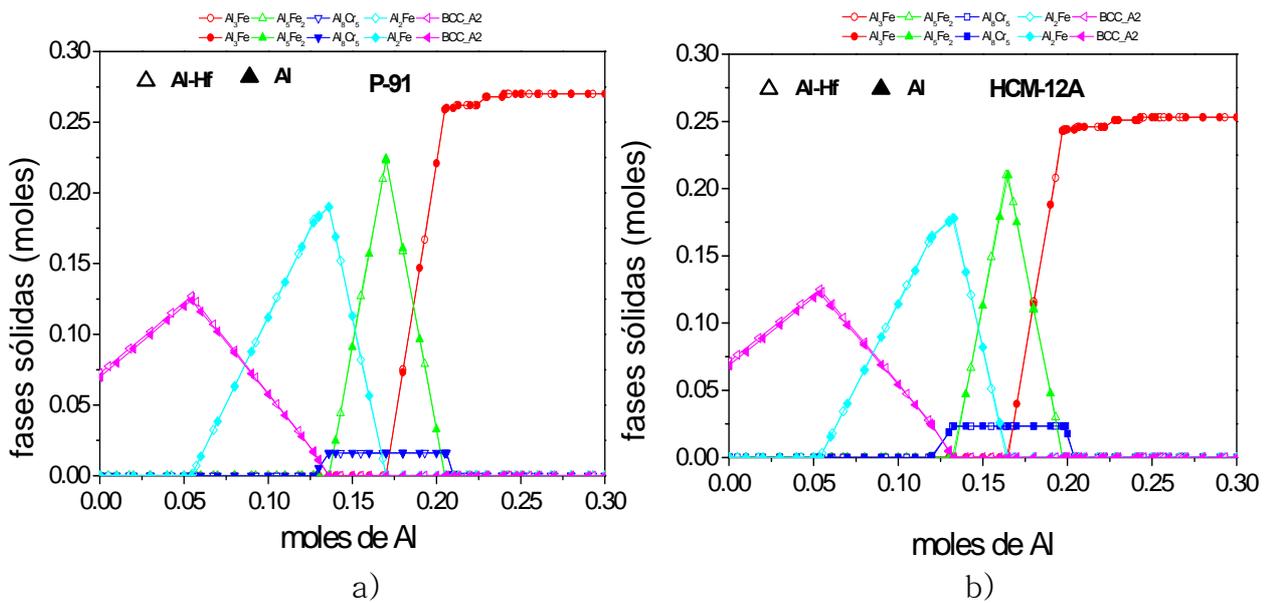


Figura 5.37. Simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en función de los moles de Al. a) para el acero P-91 b) para el acero HCM-12A.

También se realizó la simulación de la fracción molar de Al, con el fin de determinar el efecto de los distintos elementos que conforman el recubrimiento y así tratar de establecer la composición óptima del mismo.

En la figura 5.38 se presenta el gráfico de la composición de los moles de fases formados en el equilibrio en función de la fracción molar de Al, para ambos aceros. Se observa que en ambos aceros, los compuestos que se forman son: BCC_A2, Al_2Fe , Al_5Fe_2 y Al_3Fe . También se aprecia que para fracciones molares de Al en el rango entre 0 y 0,53 se forma la BCC_A2; entre 0,53 y 0,68 se forma el Al_2Fe ; entre 0,68 y 0,71 se forma Al_5Fe_2 y para fracciones molares de Al superiores a 0,71 se forma el Al_3Fe . Además, también se observa que las diferencias entre ambos aceros son mínimas y que para fracciones molares de 0,71 (figura 5.38 puntos A y B) aproximadamente, se pueden formar simultáneamente sobre ambos aceros, los compuestos intermetálico Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$.

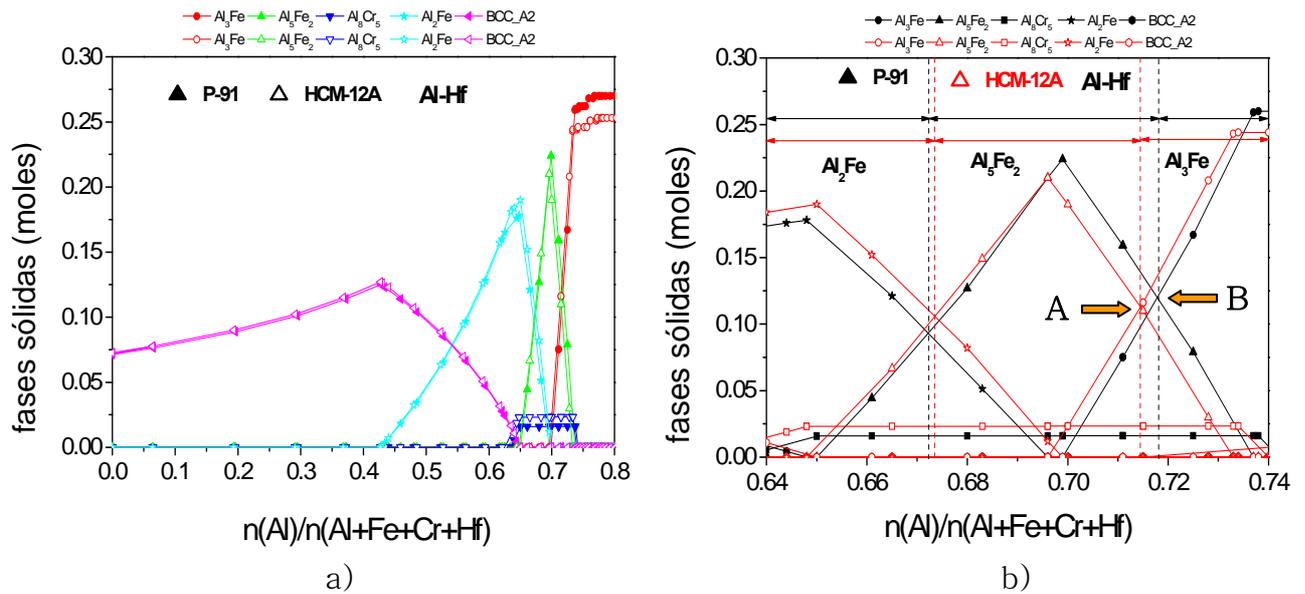


Figura 5.38. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Al para ambos aceros. b) detalle ampliado.

A partir de los resultados de la simulación termodinámica realizada para ambos aceros, se pueden plantear una serie de reacciones químicas, formadas por la reacción directa del Al y Hf con el HCl en el rango de temperaturas de 500 °C a 600 °C. En la tabla 5.19 se dan valores de las energías libres de algunas de estas especies que pueden formarse cuando este sistema alcanza el equilibrio, debido a la interacción directa de estos elementos con el HCl. En esta tabla además, se pueden ver que los valores de las energías libres de los cloruros de Hf (HfCl_2 , HfCl_3 y el HfCl_4) son muy negativos, lo que indica que estas especies son muy estables y su formación está más favorecida que la de algunas especies de Al tales como el AlCl o el AlCl_2 .



Tabla 5.19. Reacciones de formación de precursores de aluminio y hafnio que pueden tener lugar.

Reacciones Químicas	ΔG (KJ)		
	T=502°C	T=552°C	T=602°C
$Al_{(s)} + 3 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{3(g)} + 1,5 H_{2(g)}$	-248,30	-244,76	-241,05
$2Al_{(s)} + 6 HCl_{(g)} \leftrightarrow Al_2Cl_{6(g)} + 3 H_{2(g)}$	-254,73	-247,20	-240,16
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_2H_{(g)} + 0,5 H_{2(g)}$	-128,84	-126,05	-123,53
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{2(g)} + H_{2(g)}$	-70,60	-71,46	-72,30
$Al_{(s)} + HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{(g)} + 0,5 H_{2(g)}$	-17,89	-21,52	-25,11
$Hf_{(s)} + 2HCl_{(g)} \leftrightarrow Cl_2Hf_{(g)} + H_{2(g)}$	-141,08	-141,68	-142,29
$Hf_{(s)} + 3HCl_{(g)} \leftrightarrow Cl_3Hf_{(g)} + 1,5H_{2(g)}$	-258,50	-255,79	-253,09
$Hf_{(s)} + 4HCl_{(g)} \leftrightarrow Cl_4Hf_{(g)} + 2H_{2(g)}$	-399,85	-392,99	-386,17

Los resultados obtenidos de la simulación termodinámica del proceso de deposición de los recubrimientos de *Al-Hf* mediante CVD-FBR sobre los aceros P-91 y HCM-12A, demuestran que, al igual que en el caso de los recubrimientos de *Al*, los haluros de *Al* que tienen una alta tendencia a formarse en el rango de temperaturas de 300–700 °C son: *AlCl*, *AlCl₂*, *AlCl₃*, *Al₂Cl₆*, *AlHCl₂*. Además, al adicionar el *Hf* al sistema también se forman nuevos compuestos de *Hf* tales como: *HfCl₂*, *HfCl₃* y el *HfCl₄* que tienen una gran tendencia a formarse en este rango de temperaturas.

Esta simulación termodinámica, permite predecir cuáles son los principales haluros de *Al* que van a reaccionar con las superficies de los aceros y, de esta forma, van a aportar los átomos de *Al* a la superficie para la formación del recubrimiento. Sin embargo, a diferencia de la simulación termodinámica de los recubrimientos de *Al*, en este caso se ha visto que debido a la adición del *Hf* al sistema, se produjo la inversión en el orden de los precursores de *Al*, lo que ha permitido que el *AlCl* pase a ser el precursor de *Al* más importante en el rango de temperaturas estudiado.

Las reacciones más importantes en el proceso de crecimiento de la capa de *Al* con la adición del *Hf* al lecho son:



Por lo tanto, se puede concluir que al haber una mayor cantidad de $AlCl$ en el sistema el crecimiento del recubrimiento cuando se adiciona Hf al lecho estará más favorecido que el de los recubrimientos de Al para el rango de temperaturas de 500–600 °C.

5.4.2 Influencia del contenido de Hf en el crecimiento de la capa de Al

En este apartado se va evaluar el efecto de la adición de diferentes contenidos de Hf en el crecimiento de las capas de Al . A continuación se presentan los resultados obtenidos de dicho estudio. Estos ensayos han sido realizados a una temperatura de 550 °C, un tiempo de 90 minutos y variando el contenido de Hf (1, 3, y 5 % en peso) en el lecho.

5.4.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante difracción de rayos X se ha tratado de identificar las fases que constituyen la capa de recubrimiento depositado sobre el acero P-91 para las diferentes adiciones de Hf (figura 5.39). Al igual que ocurrió con el análisis de los recubrimientos de aluminio, se han identificado los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$. Hay que señalar que para cantidades pequeñas de Hf (1% peso) solo se ha identificado el compuesto Fe_2Al_5 .

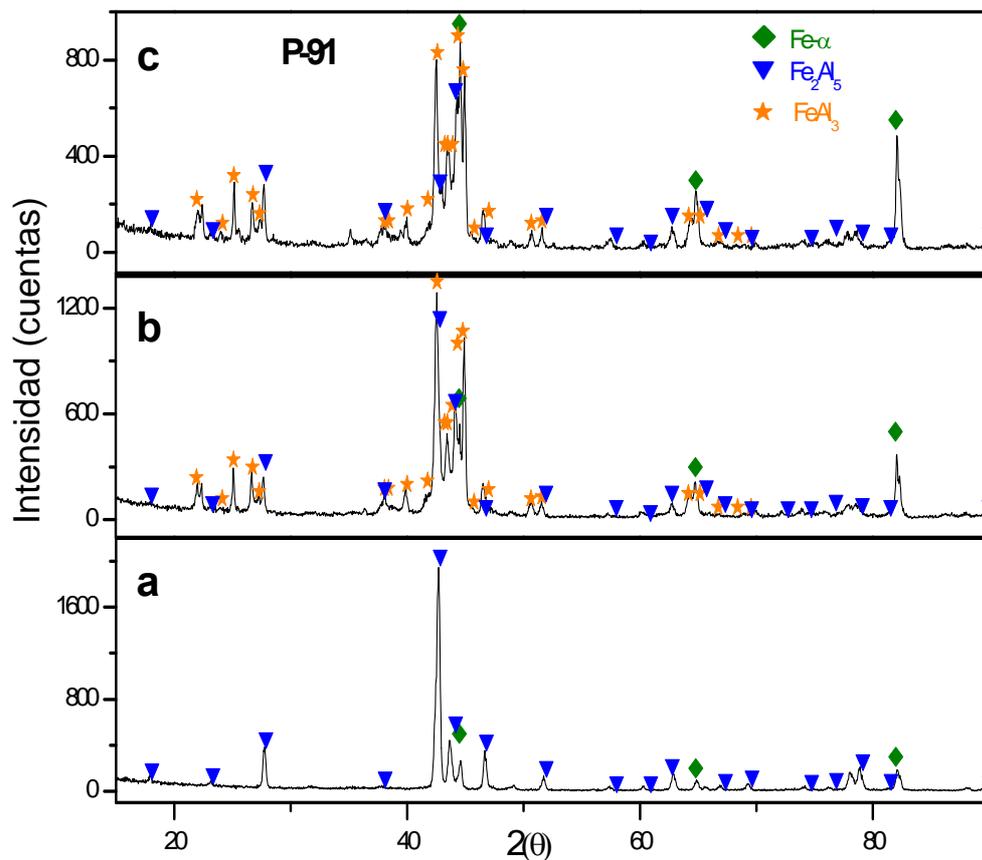


Figura 5.39. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Hf sobre P-91 a 550°C y durante 90 minutos con la adición de diferentes porcentajes de Hf en el lecho. a) 1% peso de Hf b) 3% peso Hf c) 5% peso de Hf

5.4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS)

A continuación se van a discutir los resultados obtenidos de la caracterización de las capas de Al-Hf, que han permitido evaluar el efecto producido por la adición de Hf en el crecimiento de las capas mediante el proceso de CVD-FBR. En las figuras 5.40 y 5.41 se muestran los resultados de la caracterización de las capas obtenidas variando el contenido de Hf (1, 3 y 5 % en peso) en el lecho y para una temperatura de 550°C y un tiempo de deposición de 90 minutos para el acero P-91.

En primer lugar, en la figura 5.40 se puede observar que la adición de Hf en el lecho afecta principalmente al espesor de la capa, el cual aumenta con el incremento



del contenido de *Hf* en el lecho, siendo el espesor máximo para un contenido de 3%. La capa obtenida con la adición de 1% en peso de *Hf* en el lecho tiene un espesor promedio de 3 μm y es una capa muy irregular. Cuando se añade un 3% en peso de *Hf* al lecho se forma una capa de un espesor promedio de 7,7 μm , pero se puede apreciar que la superficie irregular y presenta gran cantidad de picos y valles. Por el contrario, cuando se adiciona un 5% en peso de *Hf*, se obtiene una capa de un espesor promedio de 7 μm , y su superficie es más uniforme.

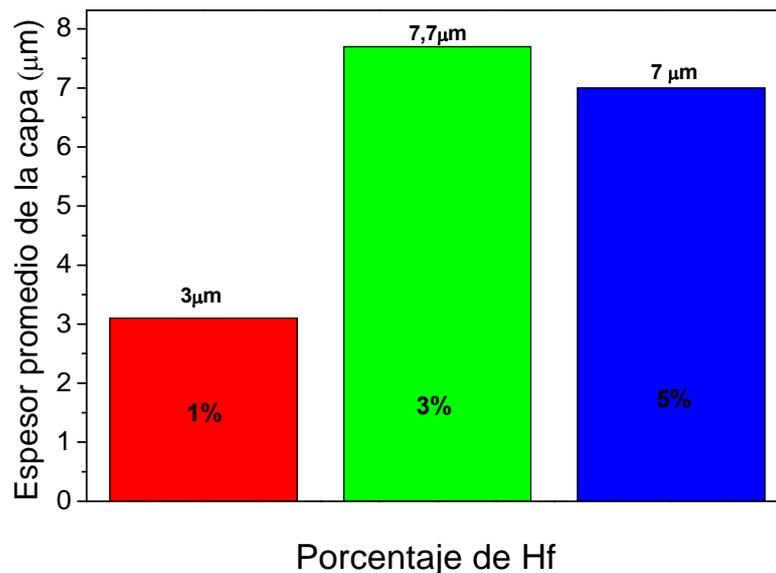


Figura 5.40. Variación del espesor de los recubrimientos de Al sobre el acero P-91 frente al contenido de Hf adicionado en el lecho.

En el análisis puntual y de los perfiles en línea representados en la figura 5.41 se observa que:

- Los recubrimientos obtenidos con la adición de 1% peso de *Hf* tienen un contenido de Al de 71 %at, de Fe un 27 %at y de Cr un 2,5% at aproximadamente. Por tanto, de acuerdo a esta relación estequiométrica, se puede concluir que esta capa está formada por el compuesto intermetálico $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$, que ha sido identificado por DRX como Fe_2Al_5 .
- El recubrimiento obtenido con la adición de 3% en peso de *Hf* está formado por 3 capas: una capa interior constituida por el compuesto intermetálico



$(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$, una intermedia compuesta por la mezcla de compuestos intermetálicos $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$ y una capa externa del compuesto intermetálico $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$.

- El recubrimiento obtenido con la adición de 5% peso de *Hf* presenta dos capas: una capa interior de $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y una capa exterior formada por la mezcla de compuestos intermetálicos $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$.

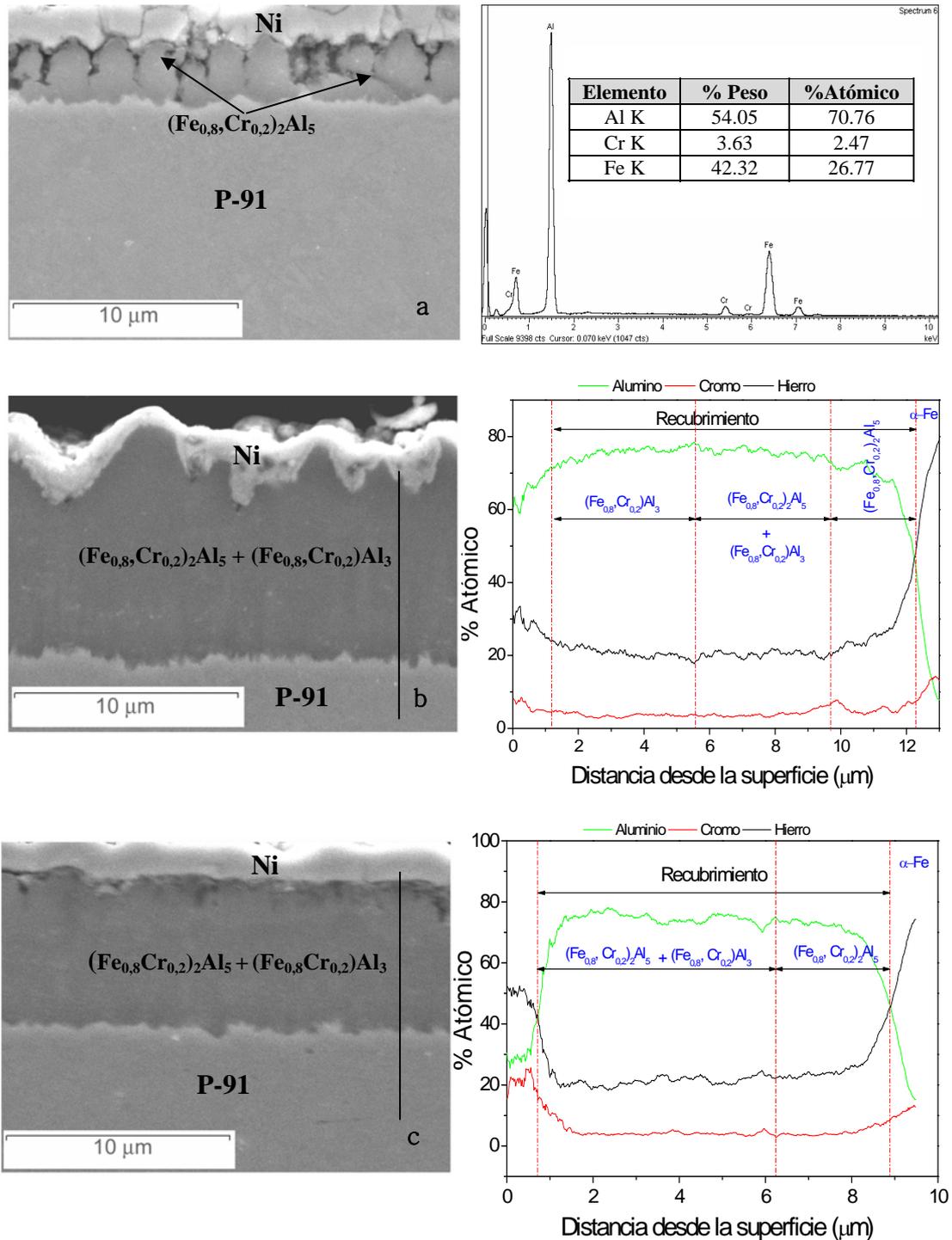


Figura 5.41. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Hf sobre el acero P-91 durante 90 minutos con la adición de diferentes porcentajes de Hf en el lecho a) 1% en peso de Hf, b) 3% en peso de Hf y c) 5% en peso de Hf.



5.4.3 Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de deposición de *Al-Hf*.

A continuación, se van a presentar los resultados del estudio realizado para ver el efecto que tiene la temperatura en la velocidad de deposición y como es la capa de recubrimiento obtenida mediante el proceso de CVD-FBR. El tiempo de deposición ha sido de 90 minutos para cada una de las temperaturas estudiadas (520 °C, 550 °C y 580 °C) y la cantidad de *Hf* ha sido de 3% en peso.

5.4.3.1 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización morfológica y química de las capas obtenidas con la adición de *Hf* al lecho, se realizó mediante SEM/EDS y DRX.

5.4.3.1.1 Difracción de rayos X

Por difracción de rayos X se han tratado de identificar las fases que forman la capa de recubrimiento depositada sobre los aceros P-91 y HCM-12A. En la figura 5.42 se puede ver como para el acero P-91, para las diferentes temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 90 minutos, se forman los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$.

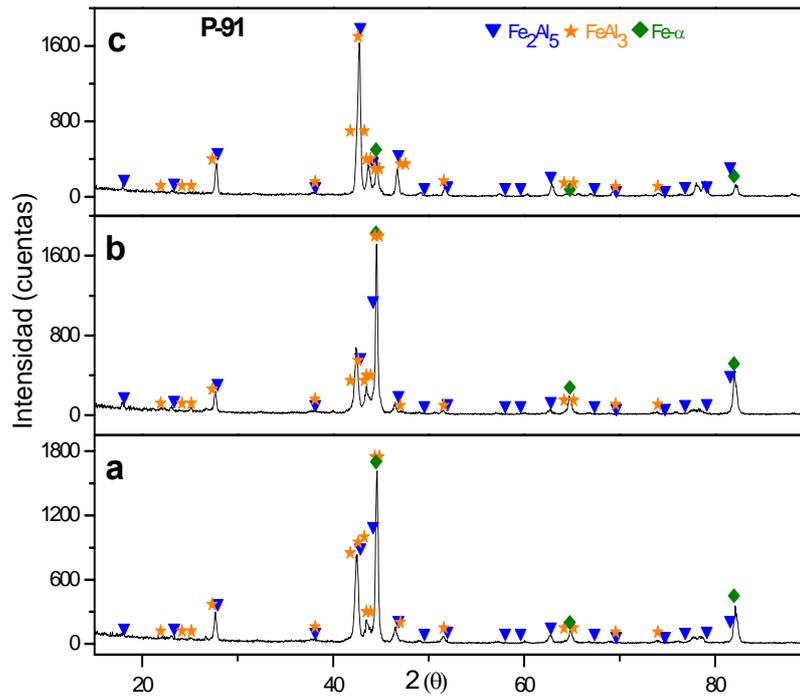


Figura 5.42. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Hf sobre P-91 durante 90 minutos a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C y con un porcentaje de Hf del 3% en peso.

En la figura 5.43 se representan los difractogramas de las capas depositadas sobre el acero HCM-12A para las tres temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 90 minutos. En estas capas, al igual que el caso anterior, se pueden apreciar los principales picos de difracción pertenecientes a los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.

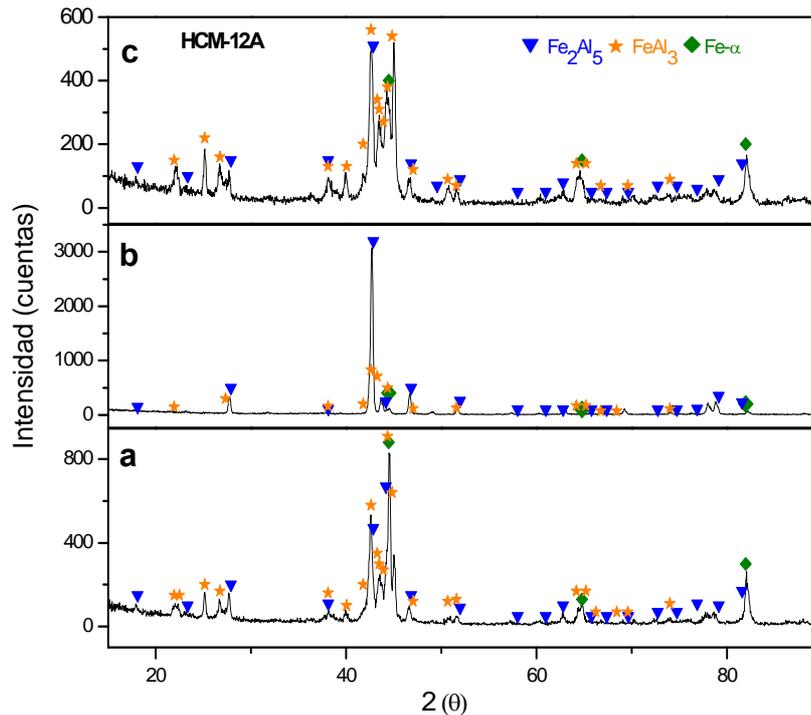


Figura 5.43. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Hf sobre HCM-12A durante 90 minutos a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C y con un porcentaje de Hf del 3% en peso.

5.4.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido.

Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se han caracterizado las secciones transversales de los recubrimientos realizados sobre ambos aceros a cada una de las temperaturas ensayadas y para un tiempo de 90 minutos.

Los resultados se muestran en las figuras 5.44 y 5.45. Se puede observar que para ambos aceros, al aumentar la temperatura de deposición, también se aumenta el espesor del recubrimiento, al igual que ocurría con los recubrimientos de Al.

En la tabla 5.18 se han recopilado los valores de los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros con un lecho de Al y con Al-Hf.

Se puede ver que para el acero P-91, la adición de Hf al lecho, ha incrementado el espesor del recubrimiento a cada una de las temperaturas con



respecto al obtenido con *Al* solo. En el acero HCM-12A este efecto no se ha producido.

Tabla 5.20. *Espesores de la capa de Al y Al-Hf depositadas sobre los aceros ferríticos P-91 y HCM-12A, para diferentes temperaturas y un tiempo de deposición de 90 minutos.*

	P-91			HCM-12A		
Recubrimiento	Temperatura °C			Temperatura °C		
	520	550	580	520	550	580
<i>Al</i>	2,3 μm	6,4 μm	8,5 μm	3,5 μm	6,4 μm	9,5 μm
<i>Al-Hf</i>	3,4 μm	7,6 μm	11 μm	3,2 μm	5,0 μm	9,1 μm

Por difracción de rayos X se han identificado para ambos aceros la presencia de dos compuestos, Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.

En análisis en línea realizado por EDS ha permitido ver la cantidad de *Cr* que se incorpora en cada uno de los compuestos y como están distribuidos en la capa de recubrimiento obtenida.

En la tabla 5.21 se encuentran los resultados de los valores promedio de *Cr* en el compuesto intermetálico Fe_2Al_5 oscila en un rango de 4 a 6% at mientras que en el $FeAl_3$ está entre 3,5 y 4,5% at. Estos valores son similares a los hallados en los recubrimientos de *Al*.



Tabla 5.21. Porcentajes atómicos promedio de *Cr* incorporados a las capas de compuestos intrermetálicos en ambos aceros.

	P-91			HCM-12A		
Fases	%At Promedio de Cr			%At Promedio de Cr		
	520	550	580	520	550	580
Fe_2Al_5	4,42	4,56	4,16	5,71	5,71	5,42
$Fe_2Al_5 + FeAl_3$	3,40	4,25	3,35	4,84	4,84	5,28
$FeAl_3$	3,72	4,04	3,41	4,47	4,47	4,03

Por otro lado, se observa que aunque en el acero P-91, el porcentaje de *Cr* incorporado a la estructura cristalina del Fe_2Al_5 es similar al incorporado en el caso de los recubrimientos de *Al*, la composición de las capas es diferente, debido a que en los recubrimientos de *Al-Hf* para todas las temperaturas estudiadas se formó una capa externa del compuesto intermetálico $FeAl_3$. La formación de esta capa podría ser explicada con la ayuda de los cálculos termodinámicos, debido a que como se vio anteriormente la adición de *Hf* al sistema favorece la formación del $AlCl$. Por lo tanto, la mayor cantidad de esta especie en el sistema aumenta la concentración de *Al* en el reactor favoreciendo la formación del compuesto Fe_2Al_5 . El *Al* que se deposita no se puede difundir a través de la misma, lo que favorece la formación del compuesto $FeAl_3$ en la superficie del recubrimiento. Además, como consecuencia de esta mayor cantidad de *Al* depositada, se observa que los recubrimientos obtenidos con la adición de *Hf* al lecho para todas las temperaturas estudiadas tienen un espesor mayor que los recubrimientos de *Al*.

En el caso de los recubrimientos depositados sobre el acero HCM-12A, se ha observado que los porcentajes de *Cr* son del mismo orden de magnitud a los encontrados en los recubrimientos de *Al* y la distribución de las capas también es similar, y no hay diferencia en los espesores obtenidos. Si se analiza el contenido de *Cr* incorporado a la estructura del Fe_2Al_5 en este acero, es superior que en el acero P-91 y está muy próximo al límite de solubilidad de este elemento en la fase del Fe_2Al_5 . Por tanto, la difusión del *Al* a través de esta capa está más impedida que en el caso de los recubrimientos depositados sobre el acero P-91. Así, aunque se deposite



más *Al*, el crecimiento de la capa se encuentra limitado por la difusión de éste a través de la capa. Por lo que, el espesor de los recubrimientos obtenidos con la incorporación de *Hf* al lecho es un poco inferior al observado en los recubrimientos de *Al*.

Se puede concluir que en ambos aceros, el recubrimiento que se obtiene cuando se incorpora *Hf* al lecho esta formado por tres capas:

- Una capa interna del compuesto intermetálico $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$.
- Una capa intermedia formada por la mezcla de compuestos intermetálicos $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$.
- Una capa externa del compuesto intermetálico $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$

Para todas las temperaturas, y en ambos aceros se ha formado una capa exterior compuesta por $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$ que en el caso de los recubrimientos con *Al*, solo aparece en algunos casos.

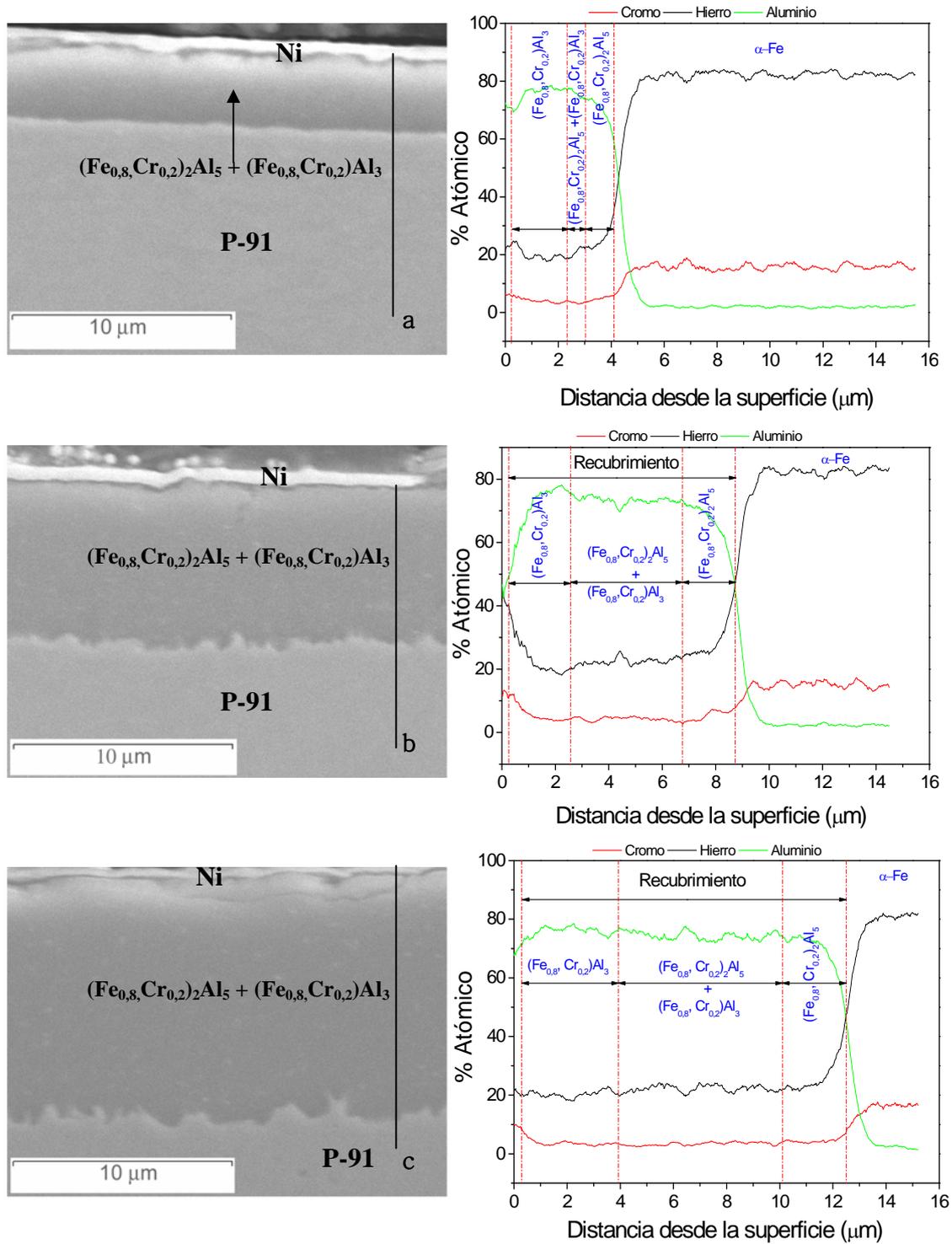


Figura 5.44. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Hf sobre el acero P-91 durante 90 minutos a) 520°C, b) 550°C, c) 580°C y para un contenido de 3% de Hf.

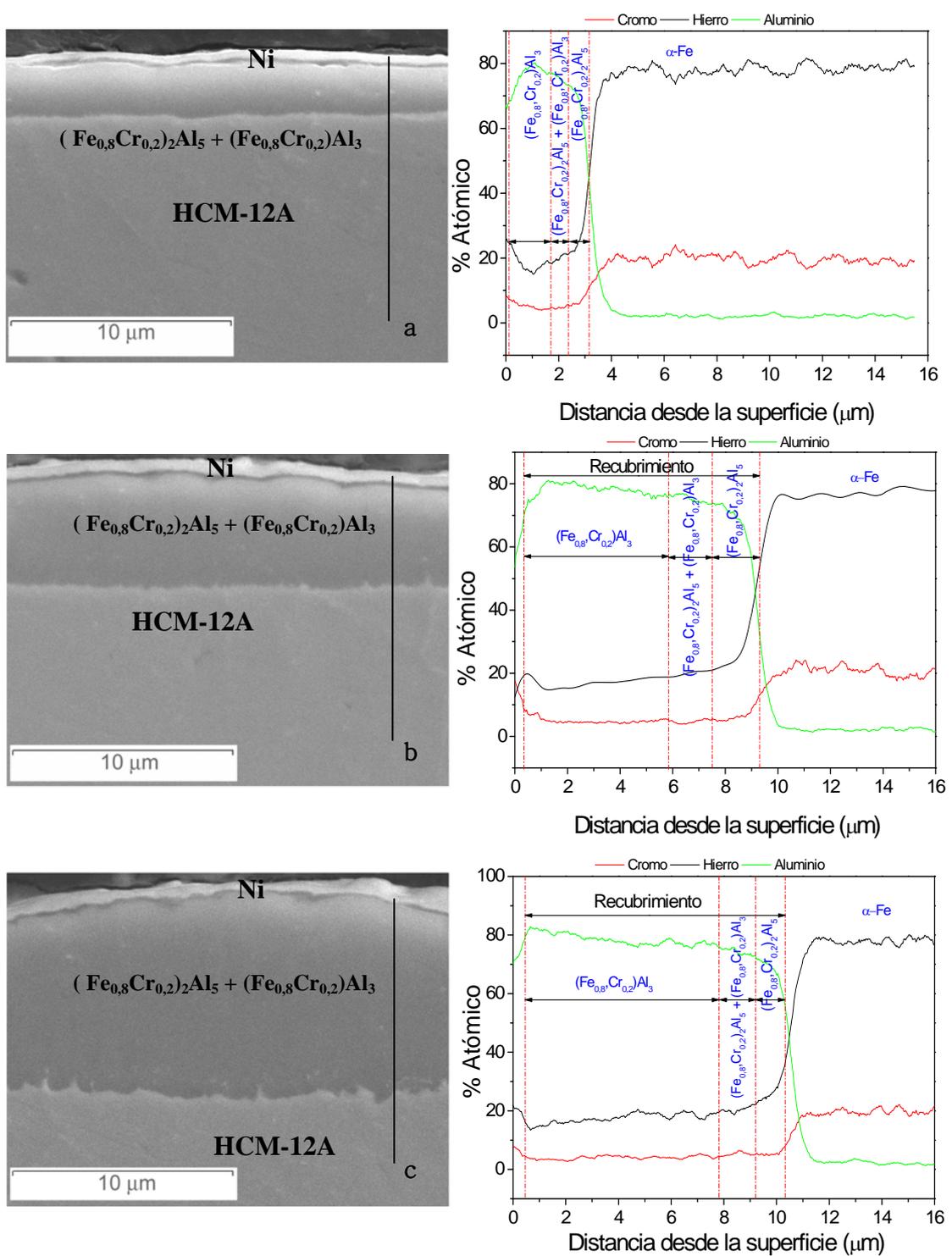


Figura 5.45. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Hf sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520 °C, b) 550 °C, c) 580 °C y para un contenido de 3 % de Hf.



5.4.3.2 Efecto de la temperatura de operación en el crecimiento de las capas de *Al-Hf*.

En este apartado como en el caso de los recubrimientos de *Al* se va a hacer el estudio de la influencia de la temperatura en el crecimiento de los recubrimientos de *Al* obtenidos con la adición de *Hf* al lecho. Lo que se pretende es analizar la tendencia del proceso de deposición, aun con la limitación del análisis con 3 puntos experimentales.

En la figura 5.46 se representa la variación del espesor de recubrimiento de *Al* en función de la temperatura de deposición para ambos aceros. En la figura 5.46 a) puede apreciarse claramente como, a medida que se aumenta la temperatura, se produce un incremento en el espesor de la capa de *Al-Hf* depositada sobre el acero P-91 de forma prácticamente lineal y es paralela al incremento del espesor de la capa de *Al* sobre este acero. También se observa que la adición del *Hf* en el lecho favorece el crecimiento de la capa, ya que, para todas las temperaturas evaluadas, el espesor del recubrimiento es mayor que en el caso de las capas de *Al*.

En la figura 5.46 b) se observa que en el acero HCM-12A el comportamiento es muy similar al del acero P-91. Puede apreciarse claramente cómo a medida que la temperatura aumenta, también lo hacen sus espesores de manera prácticamente lineal. Sin embargo, con respecto a las capas de *Al* depositadas sobre el acero HCM-12A se aprecia que la adición del *Hf* al lecho tiene un efecto opuesto al observado para el acero P-91, ya que con la adición de *Hf* se reduce ligeramente el espesor de la capa de *Al*. A partir de estos resultados se puede concluir que este porcentaje de *Hf* en el lecho reduce ligeramente la cinética de crecimiento de la capa del recubrimiento sobre este acero, ya que para todas las temperaturas estudiadas, se observa que el espesor del recubrimiento es un poco más pequeño que en el caso del *Al*.

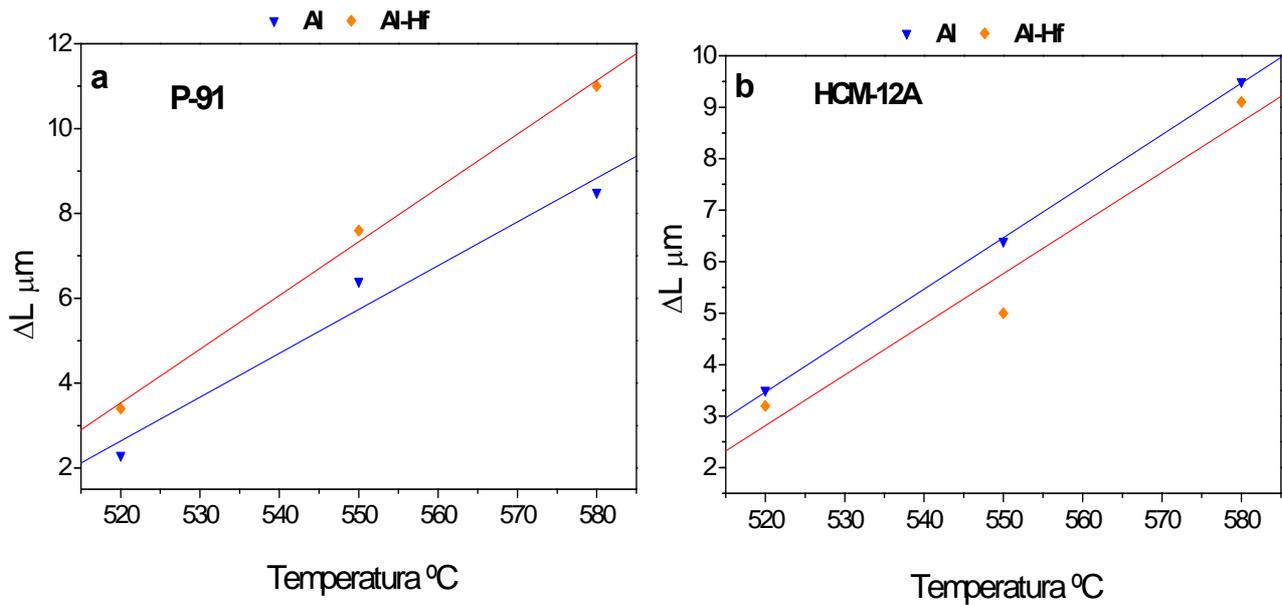


Figura 5.46. Espesor del recubrimiento de Al-Hf y de Al en función de la temperatura para un tiempo de deposición de 90 minutos y un 3% de Hf a) acero P-91 y b) acero HCM-12A.

5.4.4 Estudio de la cinética de crecimiento de la capa de Al-Hf

Siguiendo un procedimiento similar al realizado para el cálculo de la energía de activación del proceso para el crecimiento de la capa de Al, se efectuó el cálculo de las energías de activación para el proceso de crecimiento de las capas Al-Hf sobre los aceros P-91 y HCM-12A mediante CVD-FBR. Las energías de activación han sido determinadas a partir de las pendientes de las rectas mostradas en la figura 5.47. En estos recubrimientos al igual que para los recubrimientos de Al, el crecimiento de las capas se ajusta a una función tipo Arrhenius con la temperatura, aun teniendo en cuenta que el análisis se ha limitado a 3 puntos. Por ello, se ha usado este tipo de representación para analizar el fenómeno de deposición de las capas de Al-Hf (figura 5.47).

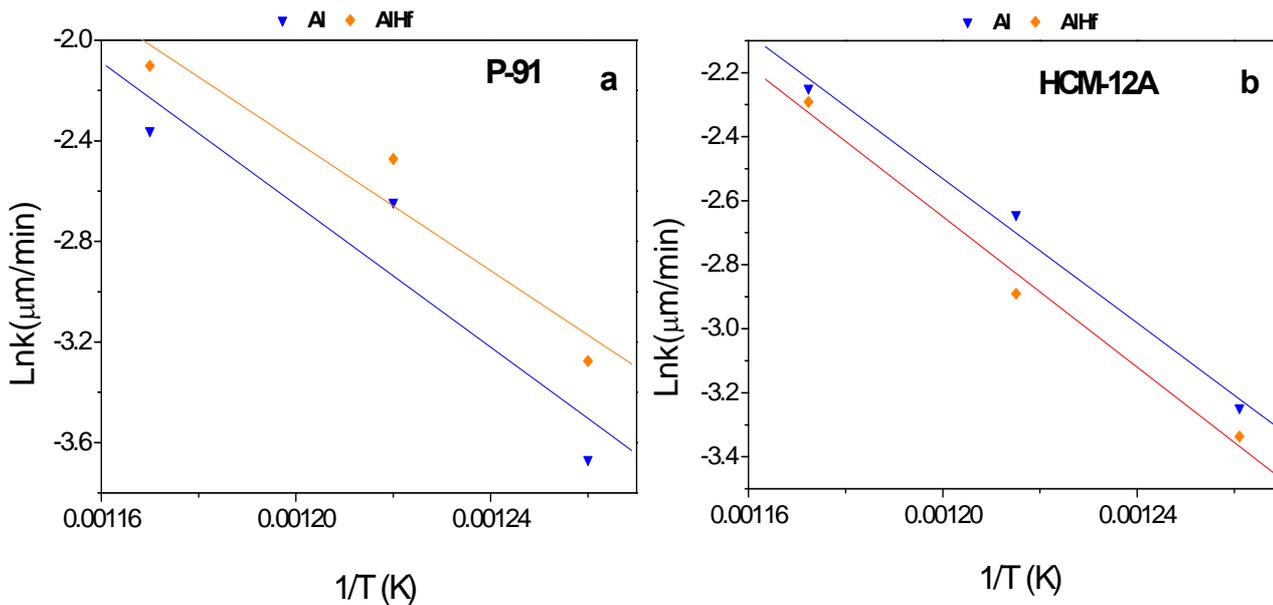


Figura 5.47. Representación semilogarítmica de la velocidad de crecimiento de la capa de aluminio y Al-Hf en función del recíproco de la temperatura a) acero P-91 y b) acero HCM-12A.

En la tabla 5.22 se recogen los valores de las energías de activación determinados para el proceso de crecimiento de las capas Al-Hf por CVD-FBR. A partir de estos resultados se observa que los valores de las energías de activación son diferentes a los valores de energías de activación que fueron obtenidos para la deposición de Al en cada uno de los aceros.

Tabla 5.22. Valores de k_0 y de la energía de activación E obtenidos para la formación de las capas de Al-Hf mediante CVD-FBR.

Material	K_0 (m/s)	E(kJ/mol)	R^2
Acero P-91	0,0072	106,54	0,926
Acero HCM	0,0016	97,75	0,989

De acuerdo a los resultados anteriores, se puede decir que las energías de activación de los recubrimientos de Al-Hf depositados sobre ambos aceros son del mismo orden de magnitud que la de los recubrimientos de Al. Por tanto, se deduce que el efecto de la temperatura sobre la cinética de nucleación y crecimiento de los aluminuros de Fe es similar para ambos tipos de recubrimiento. A partir de estos resultados, se puede concluir que la diferencia encontrada en los espesores de estos



recubrimientos, se debe a otros factores diferentes a la temperatura como: la inversión en el orden de formación de los precursores, la incorporación de *Cr* en el recubrimiento, etc.

Al reescribir la ecuación 5.8 de acuerdo con los valores de energía de activación calculados se puede deducir la velocidad de crecimiento de la capa de *Al-Hf* para los dos aceros:

Velocidad de crecimiento de la capa para el acero P-91:

$$r(m/s) = 0,0072 \exp\left(\frac{-106540}{RT}\right) \quad (5.27)$$

Velocidad de crecimiento de la capa para el acero HCM-12A

$$r(m/s) = 0,0016 \exp\left(\frac{-97750}{RT}\right) \quad (5.28)$$

En la tabla 5.23 se muestran los valores obtenidos de la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa en el acero P-91 (r_{P-91}) y la velocidad de crecimiento en el acero HCM-12A ($r_{HCM-12A}$), a las tres temperaturas estudiadas.

Tabla 5.23. Valores de la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa de *Al-Hf* para el P-91/HCM-12A ($r_{P-91}/r_{HCM-12A}$).

Temperatura °C	$r_{P-91}/r_{HCM-12A}$
520	1,19
550	1,25
580	1,30

Al representar la relación de la velocidad de crecimiento de la capa de *Al-Hf* de los dos aceros en función de la temperatura, figura 5.48, se observa que se ajusta a un comportamiento lineal siendo la correlación obtenida la siguiente:

$$r_{p-91}/r_{HCM-12A} = 0,18 + 0,0019T \quad R^2 = 0,999 \quad 520^0 C \leq T \leq 580^0 C \quad (5.29)$$

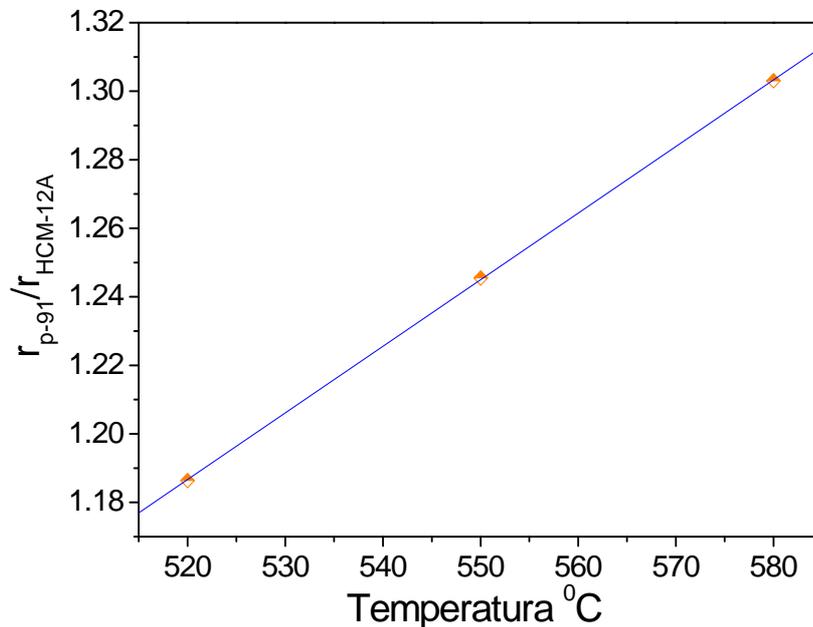


Figura 5.48. Relación entre la velocidad de crecimiento de la capa de Al-Hf para el P-91/HCM-12A ($r_{(p-91)}/r_{HCM-12A}$) en función de la temperatura.

El valor de la relación de la velocidad de crecimiento entre el acero P-91 y el acero HCM-12A para las tres temperaturas es superior a 1. Esto quiere decir que, para estas temperaturas, la velocidad de crecimiento de la capa de Al-Hf es superior en el P-91 que en el HCM-12A.

Por lo tanto a partir de los anteriores resultados, se puede afirmar que dentro del intervalo estudiado, y para las composiciones de H_2 y HCl elegidas, los espesores de los intermetálicos de Al-Fe, desde 520^0C hasta 580^0C , son mayores para el P-91 que para el HCM-12A.

5.4.5 Obtención de los recubrimientos de Al-Hf y evaluación del efecto del tratamiento térmico.

En los apartados anteriores se ha estudiado la termodinámica, el efecto de la adición de diferentes contenidos de Hf en el lecho y la cinética de crecimiento de las



capas de *Al-Hf* por CVD-FBR. Tras la optimización de las condiciones de deposición de los recubrimientos de *Al-Hf*, se realizó una nueva serie de ensayos con el propósito de obtener un grupo de muestras, que permitan evaluar el comportamiento de estos recubrimientos bajo diferentes condiciones de oxidación. Al igual que en el caso de los recubrimientos de *Al*, como etapa previa a los ensayos de oxidación, las muestras recubiertas fueron sometidas a un tratamiento de difusión, con el objetivo de mejorar las propiedades de los recubrimientos.

5.4.5.1 Recubrimientos de *Al-Hf* sin tratamiento térmico

Para seleccionar las condiciones más adecuadas para la deposición de *Al-Hf* fueron tenidos en cuenta los resultados obtenidos de la optimización de los recubrimientos:

- El estudio termodinámico del proceso de deposición de *Al-Hf*.
- El efecto de la adición de las diferentes cantidades de *Hf* en el lecho.
- La evaluación de la cinética de crecimiento de los recubrimientos de *Al-Hf*.
- Los resultados obtenidos de los ensayos de deposición de *Al*.

Los parámetros seleccionados para realizar los experimentos de deposición de las capas de *Al-Hf* se recogen en la tabla 5.24.



Tabla 5.24. Condiciones seleccionadas para la obtención de los recubrimientos de Al-Hf.

Variable	Condiciones experimentales del proceso de deposición
P	1atm
T	580 °C
t	2 horas
HCl/H ₂	1,5%/24%Vol
Ar	1600ml/min
Al ₂ O ₃	90%
Al	10%
Hf	3% del lecho de Al

5.4.5.1.1 Caracterización de los recubrimientos de Al-Hf sin tratamiento térmico mediante DRX.

A continuación se muestra el estudio realizado mediante difracción de rayos X por incidencia normal e incidencia rasante sobre las muestras recubiertas con Al-Hf, antes del tratamiento térmico de difusión.

En la figura 5.49 se muestran los difractogramas de rayos X de incidencia normal (a) y de ángulo rasante (b) realizados sobre la muestra del acero P-91 recubierta con Al-Hf. En ambos casos, se identificaron los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$. El análisis con ángulo rasante ha permitido revelar de una forma más detallada los picos pertenecientes al compuesto $FeAl_3$ que se encontraban enmascarados por los picos del Fe_2Al_5 .

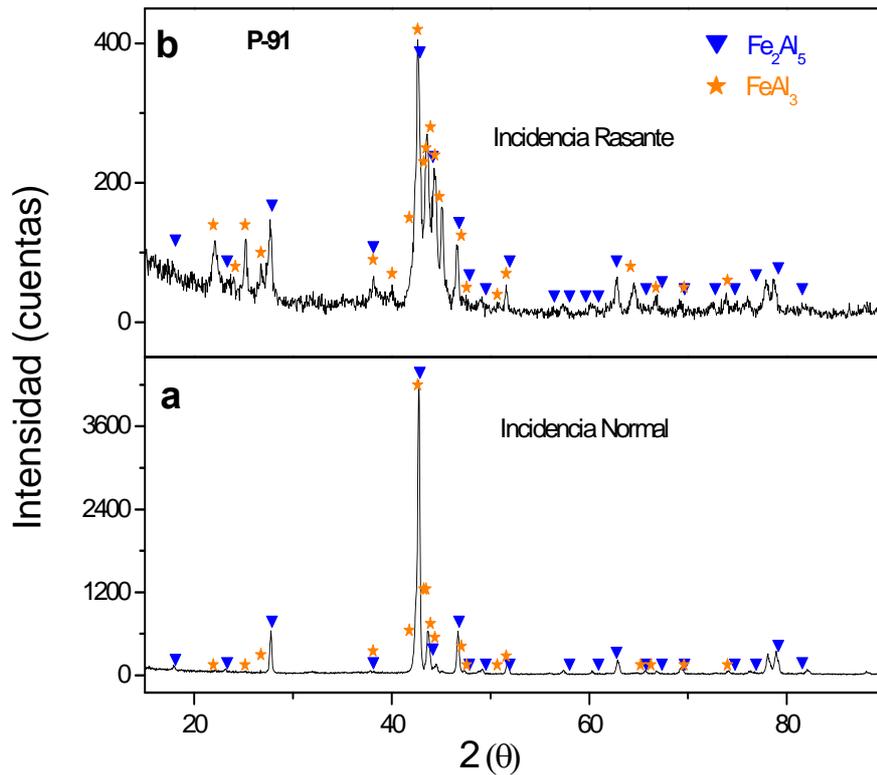


Figura 5.49. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Hf sobre el acero P-91 a) incidencia normal y b) incidencia rasante.

En la figura 5.50 se muestran los difractogramas de DRX de incidencia normal (a) y ángulo rasante (b) realizado sobre el recubrimiento de Al-Hf depositado sobre el acero HCM- 12A. En ambos casos se identifican los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$, y al igual que en caso anterior, el difractograma realizado mediante incidencia rasante confirmó la presencia del compuesto $FeAl_3$, que en incidencia normal casi no se apreció.

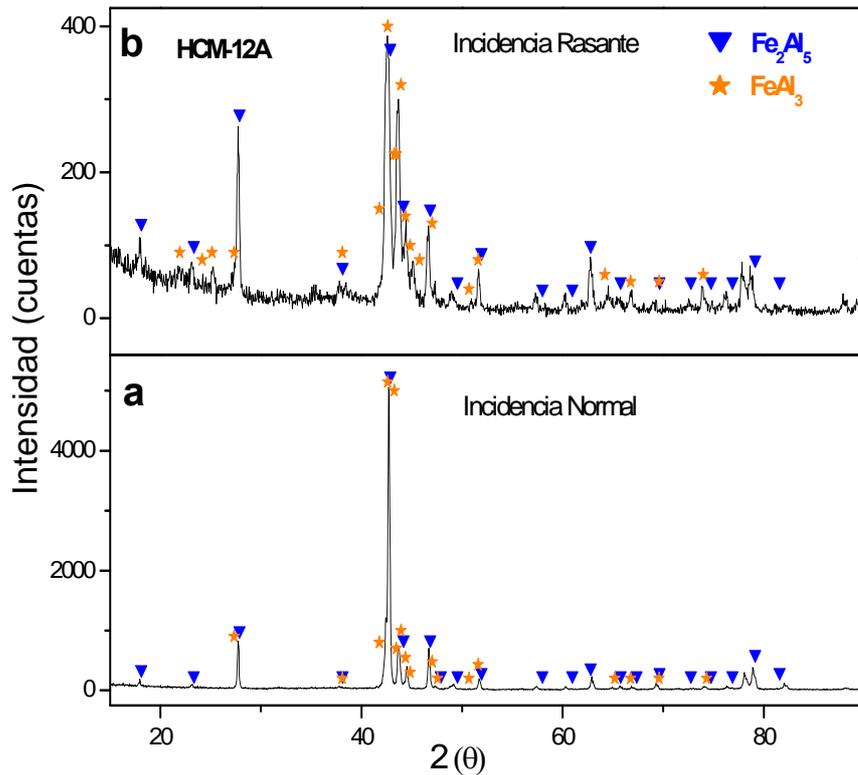


Figura 5.50. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Hf sobre el acero HCM-12A. a) incidencia normal y b) incidencia rasante.

5.4.5.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Hf sin tratamiento térmico mediante SEM/EDS.

Los estudios realizados mediante SEM/EDS permiten analizar la microestructura de los recubrimientos y su composición química. Esta caracterización ha sido efectuada sobre las secciones transversales de las muestras recubiertas con Al-Hf antes del tratamiento térmico de difusión.

La figura 5.51 muestra las microestructuras correspondientes a los cortes transversales, así como los análisis en línea de los sustratos de acero P-91 y HCM-12A recubiertos con Al-Hf en las condiciones seleccionadas (tabla 5.22). En esta figura se observa que las capas formadas presentan unas características muy similares a las que fueron obtenidas para en el caso de los recubrimientos de Al en ambos tipos de sustratos.

En esta figura se puede observar que los recubrimientos obtenidos sobre los dos aceros son compactas y homogéneos y tienen un espesor aproximado de 12,5 μm en el caso del acero P-91 y de 10 μm en el acero HCM-12A. En los perfiles EDS presentados en esta figura para los dos aceros, se puede ver que el recubrimiento en ambos casos está constituido por 3 capas:

- Una capa interna formada por los compuestos intermetálicos $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$.
- Una capa intermedia constituida por la mezcla de intermetálicos $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$ y $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})\text{Al}_3$.
- Una capa externa formada por el compuesto intermetálico $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})\text{Al}_3$.

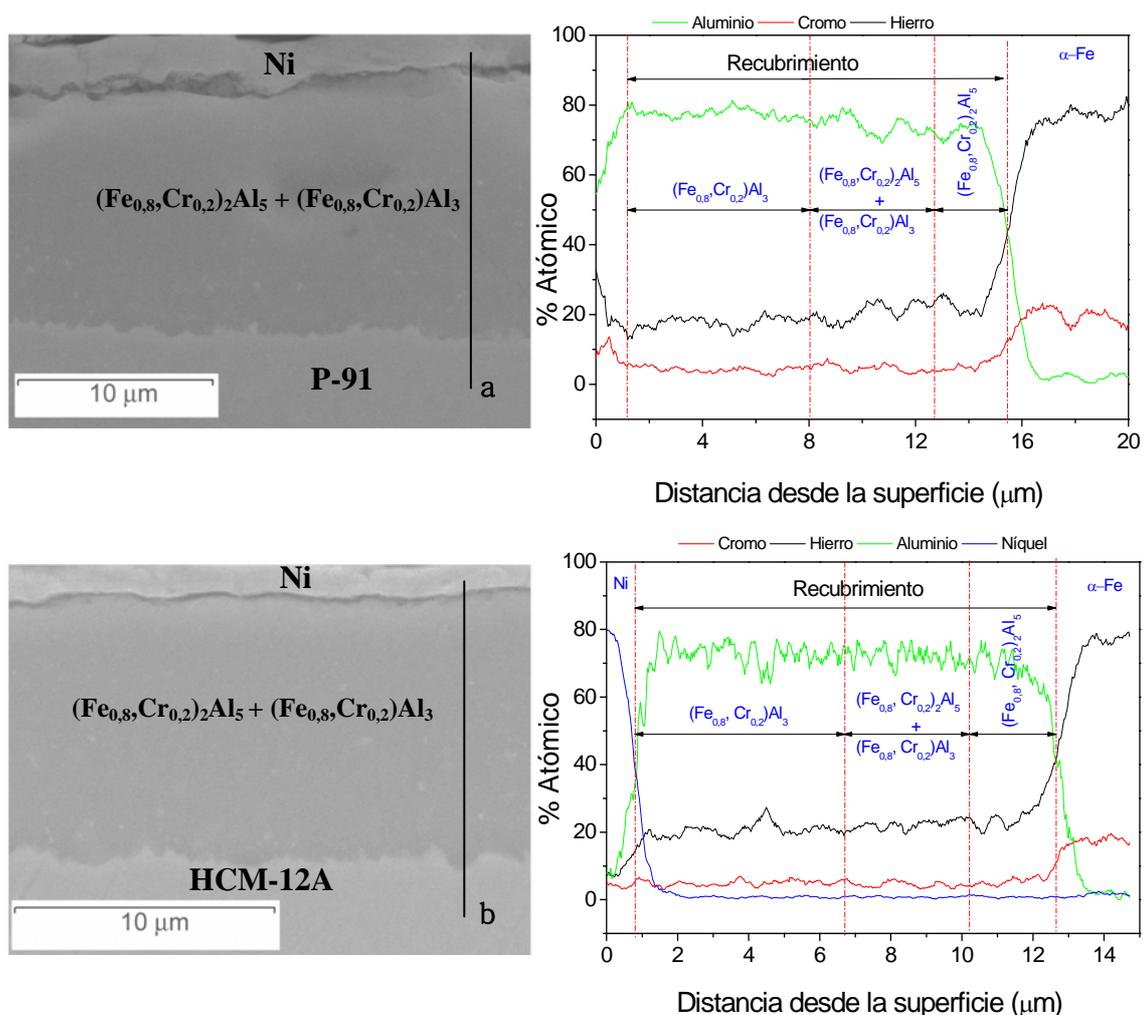


Figura 5.51. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Hf a una temperatura de 580 $^{\circ}\text{C}$ sobre a) el acero P-91 y b) el acero HCM-12A.



Al comparar los espesores de estos recubrimientos con los espesores obtenidos para los recubrimientos de *Al* en el acero P-91 se puede ver que el espesor de las capas es 2 μm superior mientras que para el acero HCM-12A sólo es 0,2 μm . Estos resultados están de acuerdo con los resultados obtenidos de la evaluación del crecimiento cinético de las capas. Dado que las capas han sido depositadas bajo similares condiciones, se podría concluir que la diferencia en los espesores encontrados entre uno y otro acero se debe a los siguientes factores:

- La adición de *Hf* favorece la formación del *AlCl*, por tanto la cantidad de átomos de *Al* que son depositados sobre los aceros es mayor y por tanto, el crecimiento del recubrimiento de *Al-Hf* está más favorecido que el crecimiento de los recubrimientos de *Al*.
- Además se ha encontrado que la incorporación del *Cr* en el recubrimiento retarda el crecimiento de las capas de *Al* debido a que afecta al proceso de difusión y también disminuye la actividad del *Al* en el $\alpha\text{-Fe}$ (177, 197).

5.4.5.2 Recubrimientos de *Al-Hf* con tratamiento térmico

Las muestras recubiertas con *Al-Hf* fueron sometidas a un tratamiento térmico similar al efectuado sobre las muestras de *Al*. Este tratamiento térmico consistió en un calentamiento progresivo hasta 700 $^{\circ}\text{C}$, con un mantenimiento a esta temperatura durante 4 horas en una atmósfera de argón y posteriormente se dejaron enfriar lentamente en el horno.

5.4.5.2.1 Caracterización de Recubrimientos de *Al-Hf* con tratamiento térmico mediante DRX.

En la figura 5.52 se presentan los difractogramas de rayos X tanto de incidencia normal como de ángulo rasante realizados sobre el recubrimiento de *Al-Hf* depositado sobre el acero P-91 y HCM-12A tras haber sido efectuado el tratamiento térmico de difusión. En el difractograma realizado por incidencia normal en ambos aceros se han identificado los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y FeAl y en el



difractograma de incidencia rasante sólo se han identificado los picos pertenecientes al compuesto intermetálico Fe_2Al_5 . Por lo tanto, se puede concluir que como consecuencia del tratamiento térmico, se ha producido la transformación del compuesto intermetálico $FeAl_3$ en Fe_2Al_5 y que una fracción de la capa de Fe_2Al_5 se ha transformado en $FeAl$.

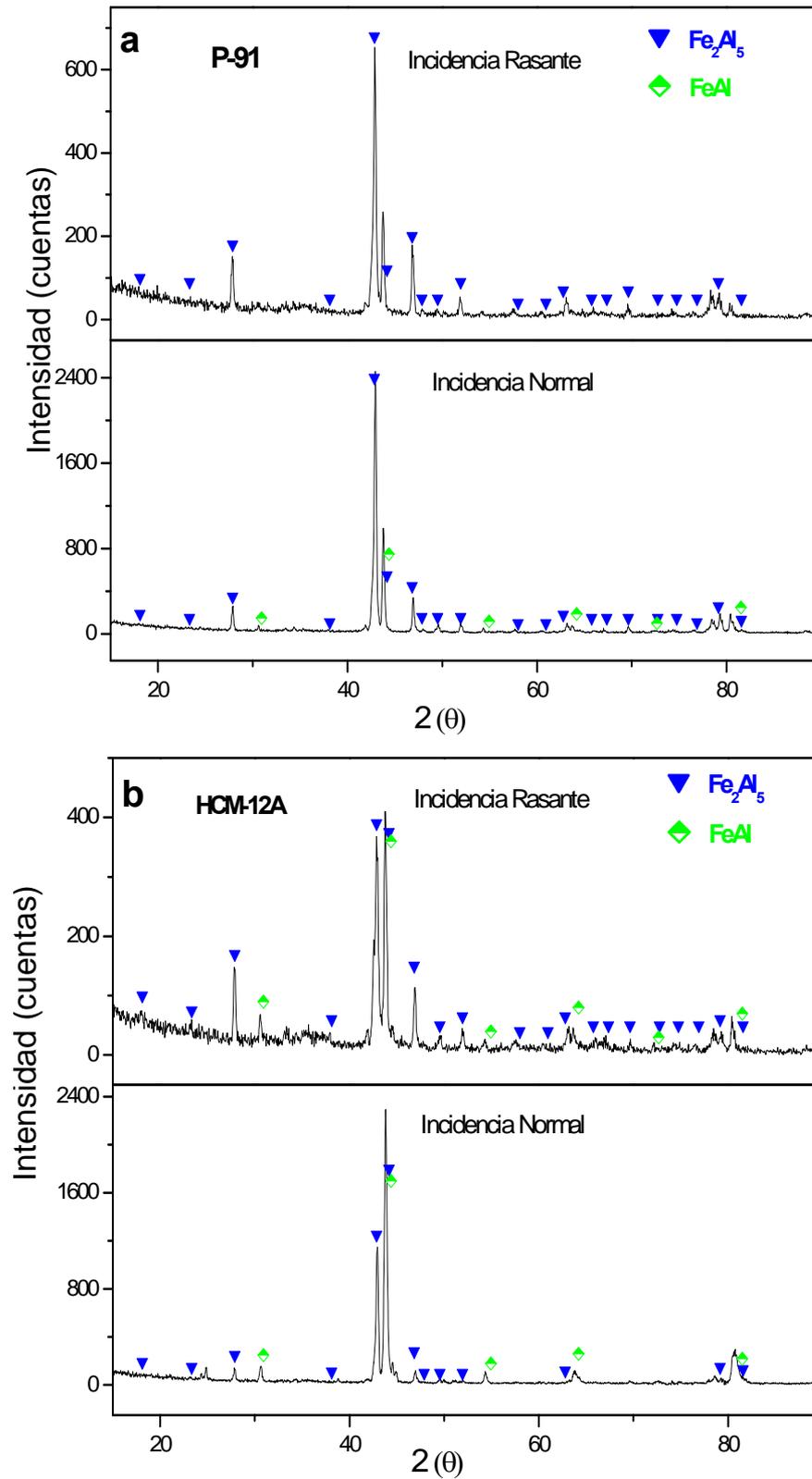


Figura 5.52. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Hf después de haber sido tratadas térmicamente a 700 °C en una atmósfera de Ar a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.



5.4.5.2.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Hf con tratamiento térmico mediante SEM/EDS.

La figura 5.53 muestra los cortes transversales, así como los perfiles en línea pertenecientes a los recubrimientos de Al-Hf depositados sobre los aceros P-91 y HCM-12A, después de efectuar el tratamiento térmico de difusión. Se puede ver que el recubrimiento en ambos aceros está formado por cuatro fases comunes para ambos aceros bien diferenciadas:

- La primera fase tiene un tamaño aproximado de 8,5 μm en el acero P-91 y de 5,3 μm en el acero HCM-12A. Mediante el análisis en línea efectuado sobre esta fase, se encontró que estaba formada fundamentalmente por el compuesto intermetálico $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$.
- La segunda fase corresponde a los precipitados equiaxiales de color gris claro que se encuentran embebidos en la matriz del compuesto $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$. El análisis puntal y en línea efectuado sobre dichos precipitados permitió determinar los elementos que lo forman: Al, Fe y Cr, con una relación estequiométrica diferente a la del compuesto $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$. En ellos se observó también un aumento del contenido de Fe y Cr y una reducción en el contenido de Al. Por tanto, de acuerdo con los porcentajes atómicos hallados para estos tres elementos en estos precipitados, se puede decir que son similares a los encontrados en los recubrimientos de Al con tratamiento térmico y tienen la siguiente relación estequiométrica $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})\text{Al}$.
- La tercera fase está ubicada entre el compuesto $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2\text{Al}_5$ y los sustratos de acero. El tamaño promedio de esta fase en ambos aceros es de aproximadamente 4 μm . Mediante el análisis en línea se determinó que el contenido promedio de Al es 42,2% at, el de Fe es 46,1%at y el Cr es 9,5%at en ambos aceros. Por tanto, se puede concluir que la relación estequiométrica de esta fase es $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})\text{Al}$.



- La cuarta zona corresponde a la zona de difusión de *Al* dentro de los materiales base. Se observan en ambos aceros la formación de precipitados aciculares de nitruros de *Al* (*AlN*).

En estos perfiles también se observó la formación de otras dos fases en la zona más próxima al sustrato de acero HCM-12A que, de acuerdo con las relaciones estequiométricas entre el *Al*, *Fe* y *Cr* encontradas, correspondían a las fases ($Fe_{0,8}, Cr_{0,2}$)₃*Al* y α -*Fe*(*Al*).

Por otro lado, de acuerdo con estos análisis se observó que como consecuencia del tratamiento térmico, se produce un aumento del espesor del recubrimiento con respecto a los espesores originales de las capas sin tratamiento térmico.

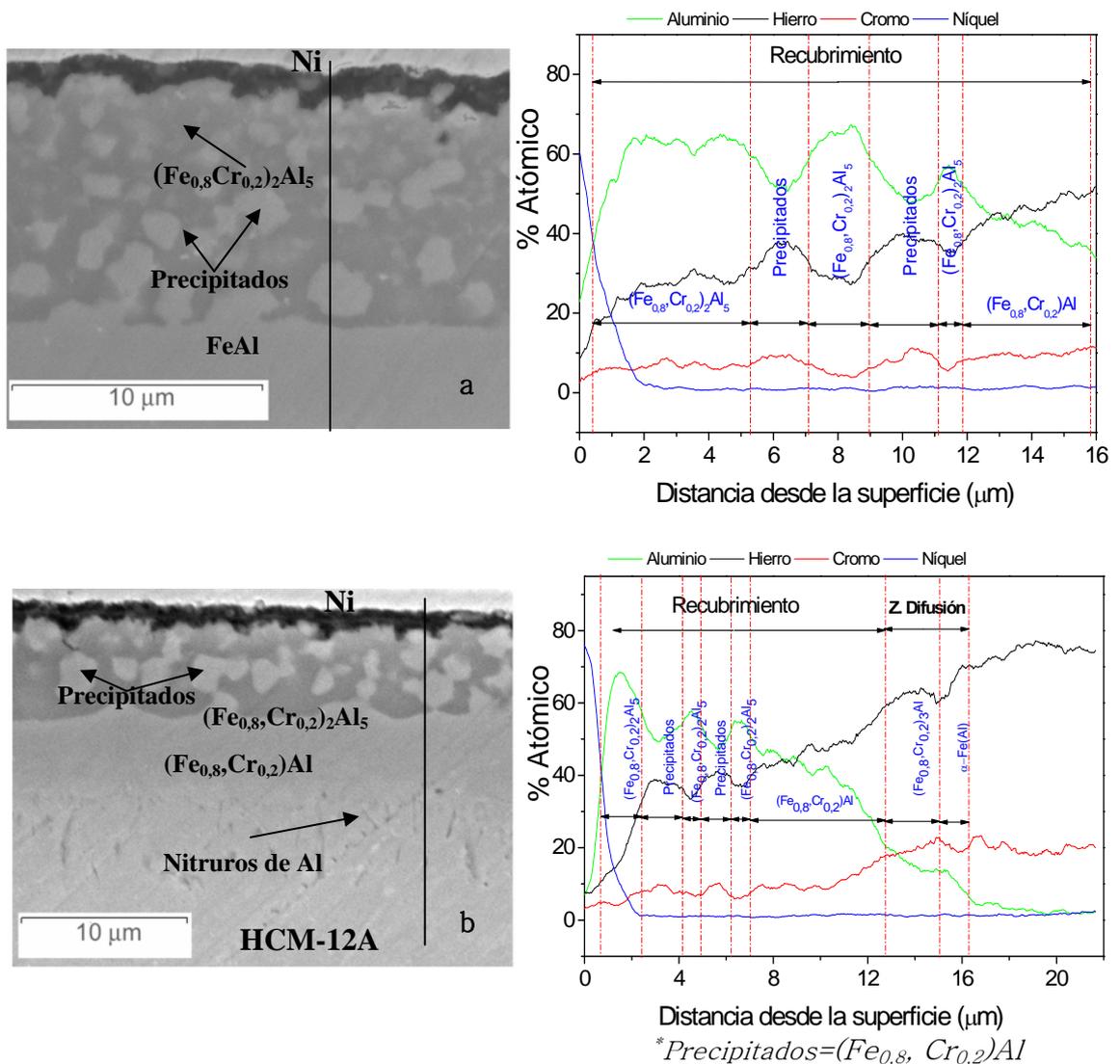


Figura 5.53. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Hf después del tratamiento térmico a 700 °C en una atmósfera de Ar a) acero P-91 y b) acero HCM-12A.

5.4.6 Discusión

Los resultados experimentales han permitido validar la simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en el proceso de deposición de Al con la adición de Hf al lecho (ver figura 5.54) ya que por las diferentes técnicas de análisis utilizadas SEM/EDS, y DRX se ha identificado que los recubrimientos obtenidos sobre los aceros, están formados por los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.

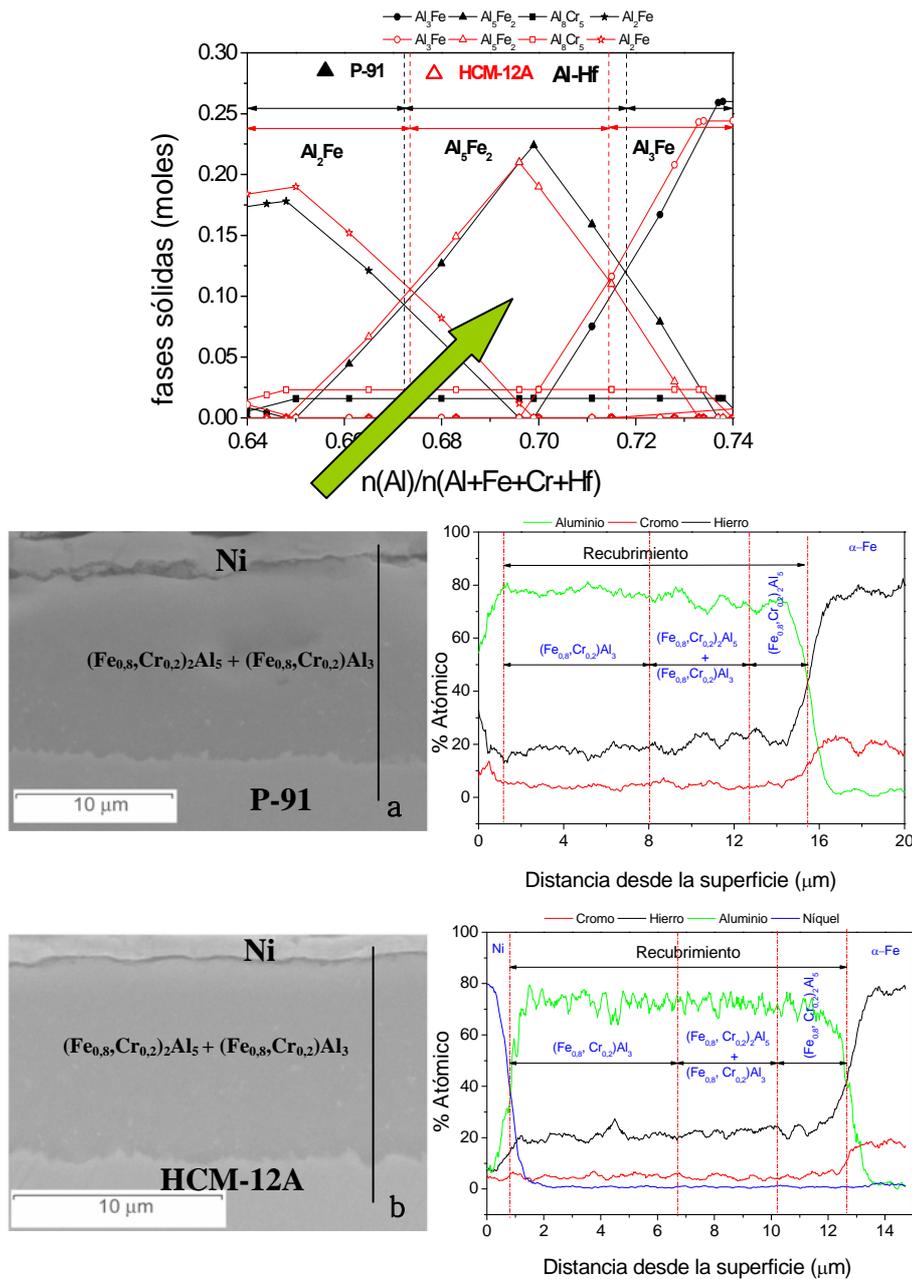


Figura 5.54. Validación de la simulación termodinámica de las fases sólidas formadas durante el proceso de deposición de Al con adición de Hf al lecho sobre ambos aceros.

5.4.6.1 Análisis de la cinética de crecimiento de las capas de Al-Hf

A partir de los análisis de estos resultados y al compararlos con los resultados obtenidos para el crecimiento de las capas de Al se puede concluir que estas capas



tienen un crecimiento muy similar al presentado por las capas de *Al*. Esto quiere decir que muy posiblemente el crecimiento de los recubrimientos de *Al-Hf* está gobernado por la cinética química de la superficie, que es el factor limitante del crecimiento de estas capas en el proceso de CVD-FBR.

El análisis de los resultados sugiere además que, posiblemente, la cinética de crecimiento de la capa está controlada por un proceso de reacción difusión similar al propuesto para el crecimiento de las capas de *Al* en la sección 5.2.4.2. Este mecanismo permite explicar de una forma muy aproximada el proceso de crecimiento de las capas de *Al-Hf* sobre ambos aceros. Por tanto, se puede decir, que al igual que en los recubrimientos de *Al*, en estos recubrimientos también se incorpora *Cr* en la capa de Fe_2Al_5 siendo mayor en el acero HCM-12A que en el acero P-91. Por otro lado, la mayor incorporación de *Cr* en la capa de Fe_2Al_5 depositada sobre el HCM-12A hace que se encuentre más favorecida la formación del $FeAl_3$ y que el espesor de los recubrimientos sea menor en el HCM-12A que en el P-91.

5.4.6.2 Posible mecanismo de crecimiento de la capa de *Al-Hf*.

En la sección 5.2.4.4 se ha discutido el posible mecanismo de crecimiento de las capas de *Al* en el proceso de CVD-FBR. En el caso de las capas de *Al-Hf*, de acuerdo a los resultados obtenidos, es muy posible que sigan un mecanismo de crecimiento similar al presentado en la sección 5.2.2.4. La adición de *Hf* al lecho favorece el proceso de crecimiento de las capas de $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})_2Al_5$ y el $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})Al_3$ en ambos aceros.

La mayor velocidad de crecimiento de las capas por la adición de *Hf* al lecho se puede deber a varios factores:

- El primer factor está relacionado con los datos obtenidos de la simulación termodinámica. La presencia de *Hf* hace que el *AlCl* se convierta en el precursor más importante que se podría formar bajo estas condiciones, lo que indica que una mayor cantidad de este precursor llegaría a la superficie



transportando átomos de *Al* favoreciendo de esta manera el crecimiento de la capa de recubrimiento.

- El segundo factor que afecta a la cinética de crecimiento del recubrimiento de *Al-Hf* sobre estos aceros está relacionado con la incorporación de *Cr* en la red cristalina del compuesto intermetálico Fe_2Al_5 . Como consecuencia de la incorporación de este elemento a dicha capa se dificulta la llegada de los átomos de *Al* hasta la interfase entre *Fe/Fe₂Al₅*. Por tanto, la formación de una capa rica en *Al* del compuesto intermetálico $FeAl_3$ se encuentra más favorecida. Por otro lado, la adición del *Hf* al lecho facilita el crecimiento de esta capa debido, a que posibilita la deposición de un mayor número de átomos de *Al*.
- El tercer factor que estaría interviniendo en la cinética de crecimiento de la capa de *Al* estaría relacionado con el aumento de la agresividad de los gases debido a la formación de algunos cloruros de *Hf* ($HfCl_2$, $HfCl_3$ y el $HfCl_4$). La presencia de estos gases estaría incrementado el ataque de la superficie en los primeros momentos del proceso de deposición lo que daría lugar a que se incremente la superficie activa y de esta forma, se favorece el proceso de nucleación y crecimiento de las capas.

5.4.6.3 Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras recubiertas con *Al-Hf*.

Las muestras recubiertas con *Al-Hf* fueron sometidas a un tratamiento térmico similar al realizado para los recubrimientos de *Al*, con el propósito de favorecer la transformación de las fases ricas en *Al* el $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})_2Al_5$ y el $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})Al_3$ en otras de mayor contenido en *Fe* y de esta forma mejorar las propiedades mecánicas y frente a la corrosión de los recubrimientos.

En el análisis realizado a las muestras recubiertas con *Al-Hf* y que fueron tratadas térmicamente mostró que:



- Existe una zona externa compuesta por el compuesto $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})_2Al_5$ que sirve como matriz para los precipitados. Esta fase tiene un espesor aproximado en el P-91 de 8,5 μm y en el acero HCM-12A de 5,3 μm , que si se comparan con los recubrimientos de *Al* tienen un espesor menor en ambos aceros.
- Hay una zona gris oscura que se encuentra ubicada entre el sustrato de acero y el $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})_2Al_5$. Esta zona ha sido identificada como $(Fe_{0.8},Cr_{0.2})Al$ y tiene un espesor aproximado de 4 μm para ambos aceros y tiene un espesor mayor que en los recubrimientos de *Al*.
- En la zona de difusión de *Al* en el sustrato de acero, se aprecia una pequeña difusión de *Al* dentro del sustrato, lo que facilita la formación de algunos precipitados en forma de agujas de nitruros de *Al*.
- De acuerdo a los análisis realizados mediante SEM/EDS, se observó que, como producto de este tratamiento térmico, de forma similar a lo observado en los recubrimientos de *Al*, se produjo un incremento del espesor de la capa de difusión con respecto a los espesores originales de las capas sin tratamiento térmico.

5.4.7 Conclusiones

La simulación termodinámica muestra que los principales precursores formados en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C son: $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $AlCl$, $AlCl_2H$ y $AlClH_2$. La incorporación de *Hf* en la simulación hace que las presiones parciales de los precursores de *Al* disminuya, y se produce una inversión de los precursores de *Al*. En otras palabras este elemento provoca una caída muy acusada de la presión parcial del $AlCl_3$ a valores por debajo del $AlCl$. Este hecho hace que de acuerdo a la simulación termodinámica, el $AlCl$ sea el precursor más importante en el proceso de deposición de los recubrimientos.



El crecimiento de las capas de *Al-Hf* sigue un mecanismo similar al encontrado para las capas de *Al*, mediante un proceso de crecimiento por reacción difusión. Además se ha calculado la energía de activación del proceso de crecimiento de la capa, **E**, para los dos aceros:

- La energía de activación para el P-91 es 106,54 kJ/mol
- La energía de activación para el HCM-12A fue de 97,75kJ/mol

En ambos aceros, se han obtenido recubrimientos compactos y homogéneos. Estos están formados por los compuestos intermetálicos $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})_2Al_5$ y $(Fe_{0,8}, Cr_{0,2})Al_3$. Además, en el acero P-91 el espesor obtenido en estos recubrimientos es mayor que los de *Al*.



5.5 Recubrimientos de *Al-Si*



5.5 Recubrimientos de *Al-Si*

Una vez estudiados y analizados los resultados obtenidos de la deposición de *Al* de *Si* y *Al-Hf*, se presentan y se discuten a continuación los resultados obtenidos de la co-deposición de *Al* y *Si* sobre los aceros ferríticos (P-91) y HCM-12A mediante el proceso de CVD-FBR. Al igual que en el caso de los recubrimientos anteriores, los parámetros iniciales del proceso fueron determinados por medio de una simulación termodinámica con la ayuda del programa informático Thermocalc (35). Dichos parámetros fueron elegidos como una guía inicial para obtener las condiciones de partida para realizar los experimentos de co-deposición de *Al-Si*.

Obtenidos los parámetros, se procedió a hacer el estudio cinético del crecimiento de la capa de *Al-Si* en función de la temperatura para un tiempo de deposición de 90 minutos.

Optimizadas las condiciones para la co-deposición de las capas de *Al-Si*, se procedió a realizar una nueva serie de experimentos con el fin de obtener un grupo de muestras recubiertas de *Al-Si* que, posteriormente, serían sometidas a un tratamiento térmico de difusión como etapa previa a los ensayos de oxidación cíclica y en condiciones de vapor.

A continuación, se van a presentar los resultados experimentales obtenidos del estudio de la co-deposición de *Al-Si* sobre los aceros P-91 y HCM-12A mediante CVD-FBR.

5.5.1 Simulación termodinámica

Antes de realizar el proceso de deposición de los recubrimientos de *Al-Si* sobre los aceros P-91 y HCM-12A, se ha efectuado un estudio del proceso de deposición de forma similar a los realizados para los recubrimientos anteriores.



Para la simulación termodinámica se ha empleado el programa *Thermocalc*. La simulación fue realizada para el sistema formado por: los polvos de $Al_{(s)}$ y $Si_{(s)}$; los gases $Ar_{(g)}$, $HCl_{(g)}$ y $H_{2(g)}$ y por los principales elementos de aleación de los aceros, Fe y Cr . A continuación se van a presentar algunos de los principales resultados obtenidos de estas simulaciones.

5.5.1.1 Simulación termodinámica de la formación de precursores gaseosos en función de la temperatura para la co-deposición de Al-Si.

Se han simulado los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperatura de 300 a 700⁰C. En la figura 5.55 se ha representado las presiones parciales frente a temperatura para la co-deposición de *Al-Si* para ambos aceros. Los resultados muestran que, para la co-deposición de *Al-Si* para estas condiciones, los principales precursores de *Al* y *Si* formados son: Al_2Cl_6 , $AlCl_3$, $AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_2H$, $AlClH_2$, ClH_3Si y SiH_4 . Se puede observar que, al igual que en la simulación del *Al*, en este sistema también aparece el $AlCl_3$ como el precursor de cloruro de aluminio más estable en todo el rango de temperaturas estudiado. También se aprecia que el Al_2Cl_6 disminuye con el aumento de la temperatura y para el rango de temperaturas entre 538 y 568 ⁰C, la presión parcial de esta especie se reduce a valores inferiores a la de los compuestos $AlCl_2H$ y $AlCl$. Además, se observa que la especie más importante de *Si* es el ClH_3Si y muy posiblemente es la especie que mayor incidencia tiene en la deposición del *Si*. Es importante resaltar que esta especie tiene una presión parcial más alta que la del $AlCl$ a temperaturas inferiores a los 538⁰C.

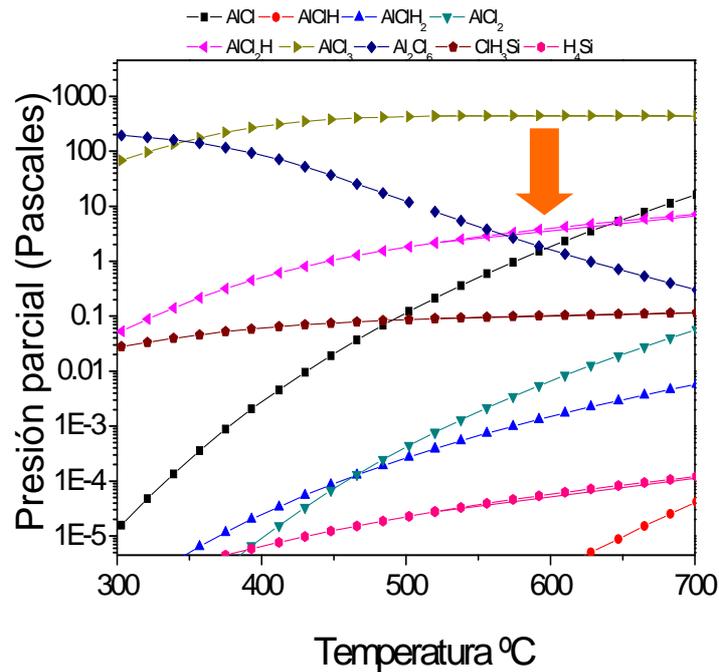


Figura 5.55. Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al-Si sobre ambos aceros para una mezcla de gases de Ar 74,5% vol, HCl 1,5% vol y H₂ 24% vol.

5.5.1.2 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura en el proceso de co-deposición de Al-Si sobre los aceros P91 y HCM-12A.

Los resultados obtenidos de la simulación de fases sólidas que se pueden formar en función de la temperatura para el proceso de co-deposición de Al-Si en ambos aceros, se han representado en la figura 5.56. Se puede observar que en los dos aceros los compuestos más estables son: Fe_2Al_5 , $FeSi$, $FeAl_3$ y el Cr_5Si_3 , siendo el Fe_2Al_5 y $FeSi$ los que presentan mayor estabilidad en todo el rango de temperaturas para el acero P91. Por el contrario, en el acero HCM-12A los que presentan mayor estabilidad en todo el rango de temperaturas son el $FeSi$ y $FeAl_3$. También se puede ver que el compuesto Cr_5Si_3 puede formarse más fácilmente en este acero que en el acero P91.

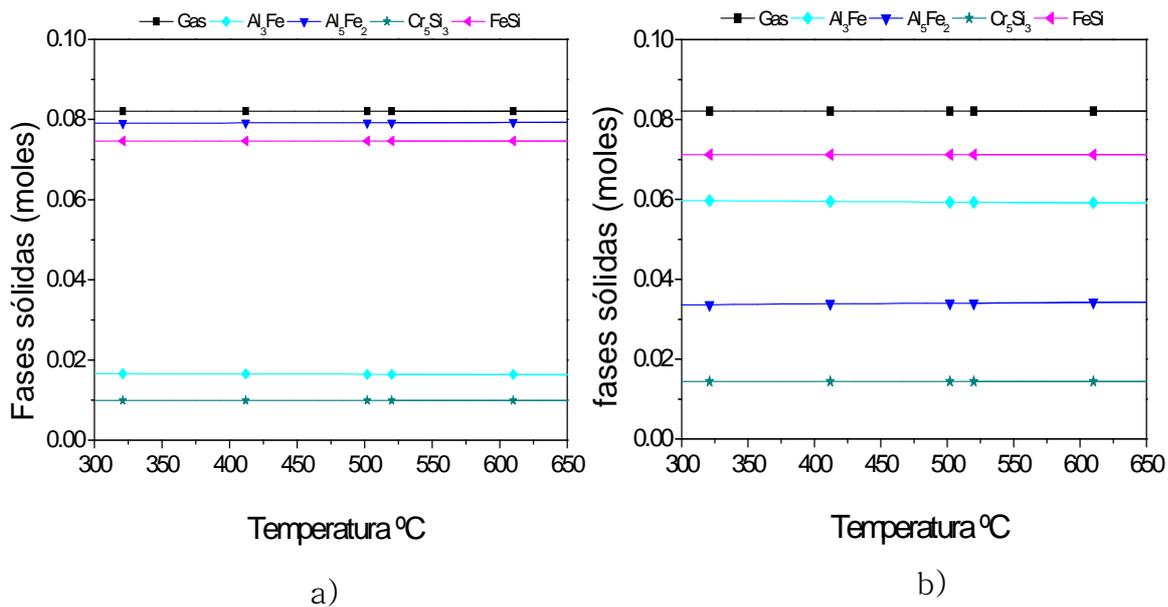


Figura 5.56. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de las temperatura: a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

5.5.1.3 Simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en función de los moles de aluminio sobre los aceros P-91 y HCM-12A.

También se realizó la simulación de las fases sólidas que se pueden formar en función de los moles de aluminio para ambos aceros. En la figura 5.57, se puede observar que los compuestos que se forman son: BCC_A2, *FeSi*, *Al₂Fe*, *Al₅Fe₂*, *Al₃Fe* y *Cr₅Si₃*. Cuando el contenido en aluminio es inferior a 0,03 moles, las fases predominantes son el *FeSi*, la BCC_A2 y *Cr₅Si₃*; en el rango comprendido entre 0,03 y 0,06 de Al las fases más estables son el *FeSi*, *Al₂Fe* y el *Cr₅Si₃*; entre 0,06 y 0,75 moles las fases predominantes son *Al₅Fe₂*, *FeSi* y el *Cr₅Si₃* y para contenidos de Al superiores a 0,75 moles, se puede formar el *Al₃Fe*, *FeSi* y el *CrSi₂*. Además, se puede observar en esta figura el efecto que tienen los aceros en la composición de las fases sólidas que se pueden formar en función de los moles de aluminio, no es significativo. Y cuando el contenido de Al es del orden de 0,07 moles se forman simultáneamente el *Al₅Fe₂*, *Al₃Fe* y *FeSi*.

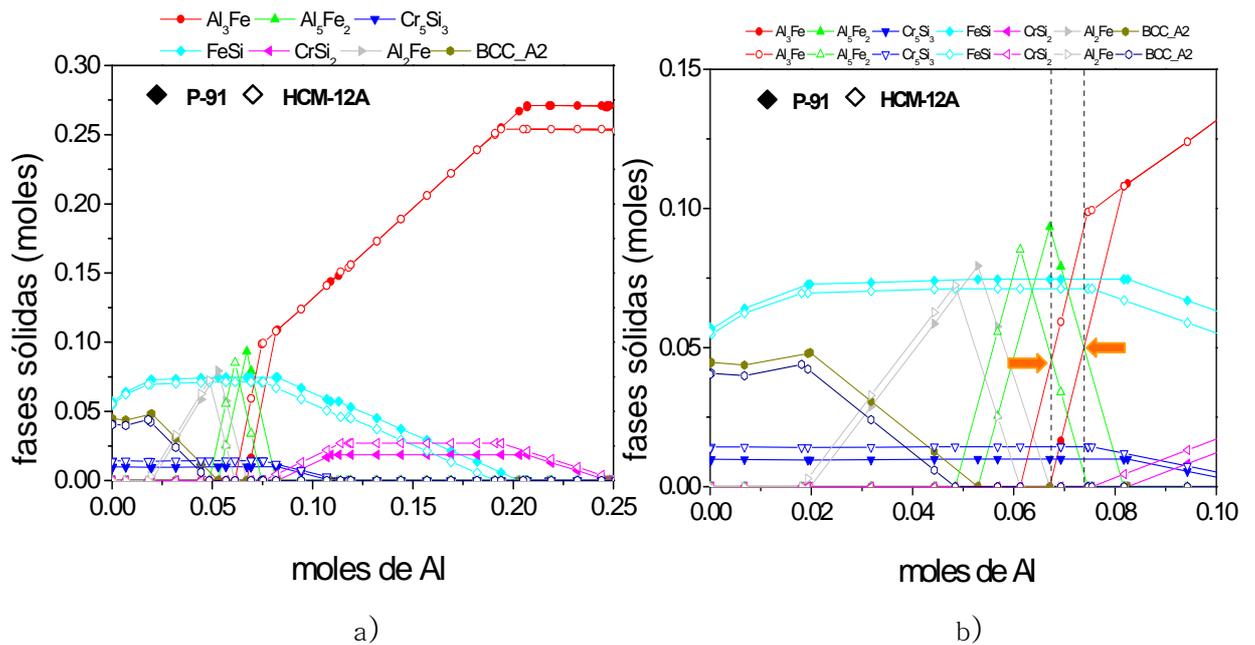


Figura 5.57. Simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en el equilibrio como producto de la interacción de los precursores de Al-Si con los sustratos de acero, para una mezcla de gases de de Ar 74,5% vol, HCl 1,5% vol y H_2 24% vol y b) detalle ampliado.

Por otro lado, también se realizó la simulación de la fracción molar de Al con el fin de determinar el efecto de los distintos elementos que conforman el recubrimiento y así, tratar de establecer la composición óptima de éste.

En la figura 5.58 se representa el gráfico de la composición de los moles de las fases que se forman en el equilibrio en función de la fracción molar de Al para ambos aceros. Se observa que en los dos aceros los compuestos que se forman son $FeSi$, BCC_A2 , Al_2Fe , Al_5Fe , y Al_3Fe . También se aprecia que las diferencias entre estos aceros son muy pequeñas y que para fracciones molares de 0,39 moles (puntos A y B) aproximadamente se puede formar sobre ellos simultáneamente el Al_5Fe , Al_3Fe y $FeSi$.

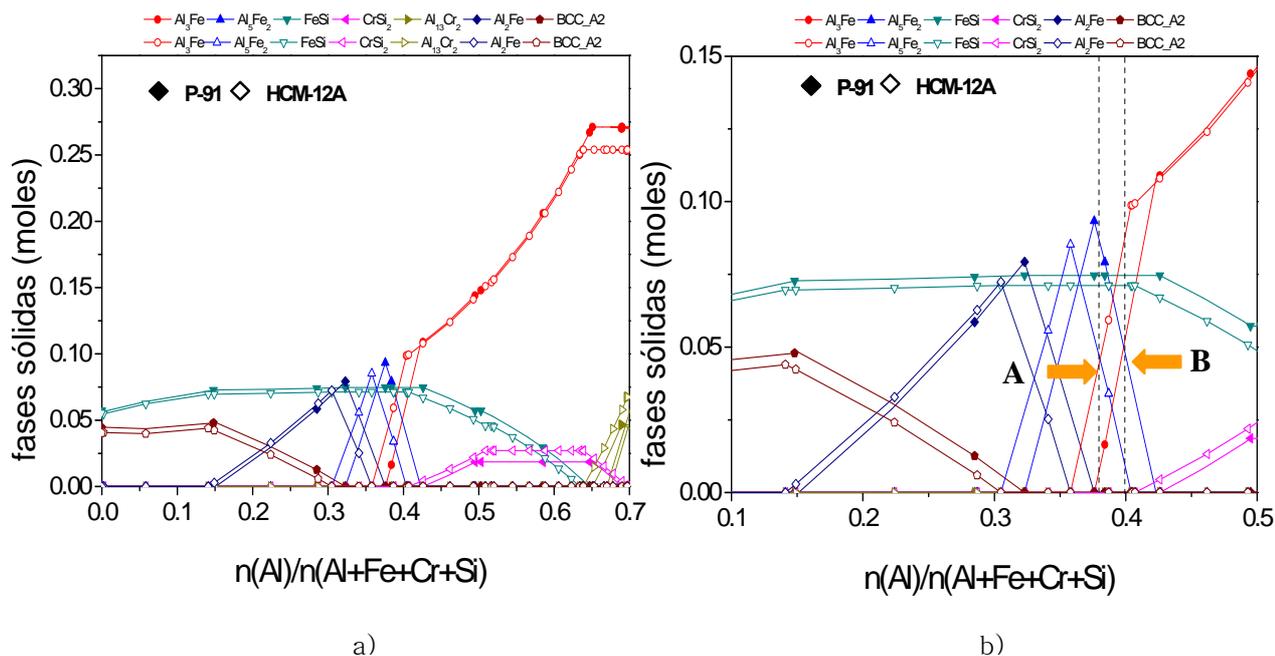


Figura 5.58. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Al, para una mezcla de gases de Ar 74,5% vol, HCl 1,5% vol y H_2 2,4% vol y b) detalle ampliado.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la simulación anterior, se pueden plantear una serie de reacciones químicas como consecuencia de la reacción directa del Al y el Si con HCl y el H_2 en el rango de temperaturas estudiado. Estos resultados están recopilados en la tabla 5.25. De los valores de energía libre que se muestran en esta tabla, en principio, todas estas especies tienen una alta probabilidad de formarse por la reacción directa del Al y el Si con el HCl.



Tabla 5.25. Reacciones de formación de precursores de aluminio y silicio por la reacción directa entre el $Al_{(s)}$ y $Si_{(s)}$ con la mezcla de gases (H_2 y HCl).

Reacciones Químicas	ΔG (kJ)		
	T=502°C	T=552°C	T=602°C
$Al_{(s)} + 3 HCl_{(g)} \rightarrow AlCl_3(g) + 1,5 H_2(g)$	-248,30	-244,76	-241,05
$2Al_{(s)} + 6HCl_{(g)} \rightarrow Al_2Cl_6(g) + 3 H_2(g)$	-254,73	-247,20	-240,16
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_2H_{(g)} + 0,5 H_2(g)$	-128,84	-126,05	-123,53
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_2(g) + H_2(g)$	-70,60	-71,46	-72,30
$Al_{(s)} + HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{(g)} + 0,5 H_2(g)$	-17,89	-21,52	-25,11
$Si_{(s)} + 3HCl_{(g)} + H_2(g) \leftrightarrow ClH_3Si_{(g)} + 2HCl_{(g)}$	-37,69	-35,75	-27,81

La simulación termodinámica del proceso de deposición ha sido utilizada como una guía para encontrar las condiciones para realizar la co-deposición de *Al-Si* mediante CVD-FBR a temperaturas inferiores a 700°C. Estos cálculos fueron realizados con el propósito de determinar la presión parcial en el equilibrio de los principales precursores de *Al* y *Si* en el reactor en función de la temperatura. El intervalo de temperaturas comprendido entre 475 y 600 °C presenta un interés especial, debido a que la presión parcial del *SiH₃Cl* se encuentra en el mismo rango que la de los precursores de aluminio *AlCl* y *AlCl₂H*.

Los cálculos termodinámicos del proceso de deposición de los recubrimientos de *Al-Si* mediante CVD-FBR sobre los aceros P-91 y HCM-12A, muestran que, al igual que en caso del *Al* y *Al-Hf*, los haluros de aluminio que presentan una alta tendencia a formarse en el rango de temperaturas entre 300 y 700°C son: *AlCl*, *AlCl₂*, *Al₃Cl*, *Al₂Cl₆* *AlHCl₂*. Por otro lado, con la adición de silicio también se puede formar el *SiH₃Cl* a presiones parciales superiores a 0,001Pa.

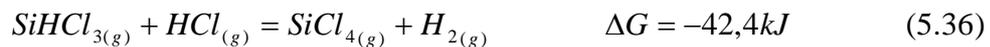
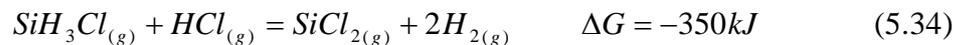
Por lo que, de todas las fases formadas, las que posiblemente intervienen en el proceso de co-deposición *Al-Si* son: *AlCl*, *AlCl₂H* y el *SiH₃Cl*. Estos precursores son los encargados de promover la co-deposición de *Al-Si*.



De acuerdo a estos resultados, las reacciones más importantes en el proceso de crecimiento de los recubrimientos de *Al-Si* sobre los aceros P-91 y HCM-12A, son:



En el caso del silicio, según Mark y Swihar (198) la descomposición del *SiH₃Cl* a *SiHCl* y *H₂* y la disociación directa del *SiHCl* en *Si* y *HCl* están favorecidas ya que el valor de la variación de la energía libre a 550 °C, es bastante negativo ($\Delta G^{550^{\circ}C} = -111,9kJ$). Por otro lado, Petit y Zeman (195) han propuesto las siguientes reacciones (5.34-5.36) como las responsables de la deposición del *Si*:



Estos cálculos termodinámicos permiten suponer, como en los casos de los recubrimientos de *Al* y de *Al-Hf*, los cuales van a ser los haluros de *Al* que van a reaccionar con la superficie de los aceros facilitando el proceso de crecimiento de las capa de *Al-Si*. La adición de silicio favorece la formación del *ClH₃Si* que es el precursor más importante de *Si* presente en todo el rango de temperaturas estudiado y es posiblemente el principal responsable de transportar los átomos de *Si* hasta la superficie de acero.

Por otra parte, mediante la simulación termodinámica de las fases sólidas se han determinado las especies que poseen una mayor estabilidad termodinámica bajo las condiciones a las que se llevaron a cabo los procesos de deposición. De acuerdo con estos resultados, se pueden conocer cuales son las especies que tienen una



mayor probabilidad de formarse en el rango de temperaturas entre 300 y 650 °C. Para ambos aceros son: el $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , Cr_5Si_3 y $FeSi$. Además mediante estas simulaciones también se ha visto que para 0,07 moles de Al , la fase de Al que se encuentra más favorecida para formarse sobre el acero P-91 es el compuesto Fe_2Al_5 (figura 5.58), mientras que para el acero HCM-12A, son el Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$.

5.5.2 Caracterización de los recubrimientos

La caracterización morfológica y química de los recubrimientos de $Al-Si$, se realizó al igual que en el caso de las capas de Al y de $Al-Hf$ mediante SEM/EDS y DRX. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación del efecto de la temperatura en el crecimiento de las capas de $Al-Si$ sobre los aceros P-91 y HCM-12A. Estos ensayos han sido realizados para un tiempo de deposición de 90 minutos a diferentes temperaturas (520, 550 y 580 °C).

5.5.2.1 Difracción de rayos X

Por difracción de rayos X se han tratado de identificar las fases que forman la capa de recubrimiento de $Al-Si$ depositadas sobre los aceros P-91 y HCM-12A (figuras 5.59 y 5.60). En los difractogramas realizados sobre los recubrimientos depositados sobre ambos aceros para las diferentes temperaturas, se han podido identificar los siguientes compuestos:

- A 520 °C, se identificaron los principales picos de difracción pertenecientes al sustrato y al compuesto intermetálico Fe_2Al_5 .
- A 550 y 580 °C, además de estos dos compuestos, también fueron encontrados algunos de los picos de difracción del compuesto intermetálico $FeAl_3$.

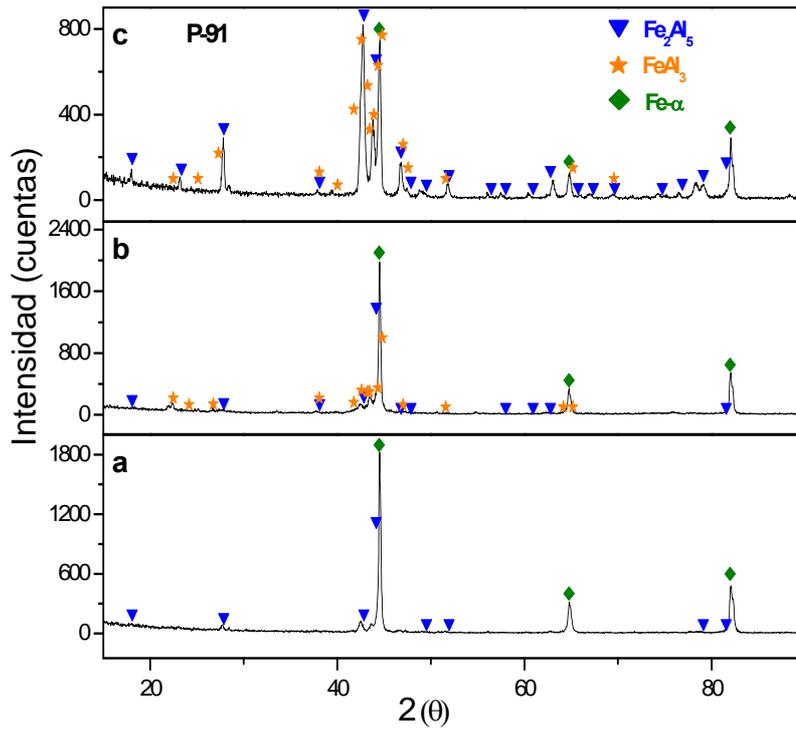


Figura 5.59. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre el acero P-91 durante 90 minutos a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C.

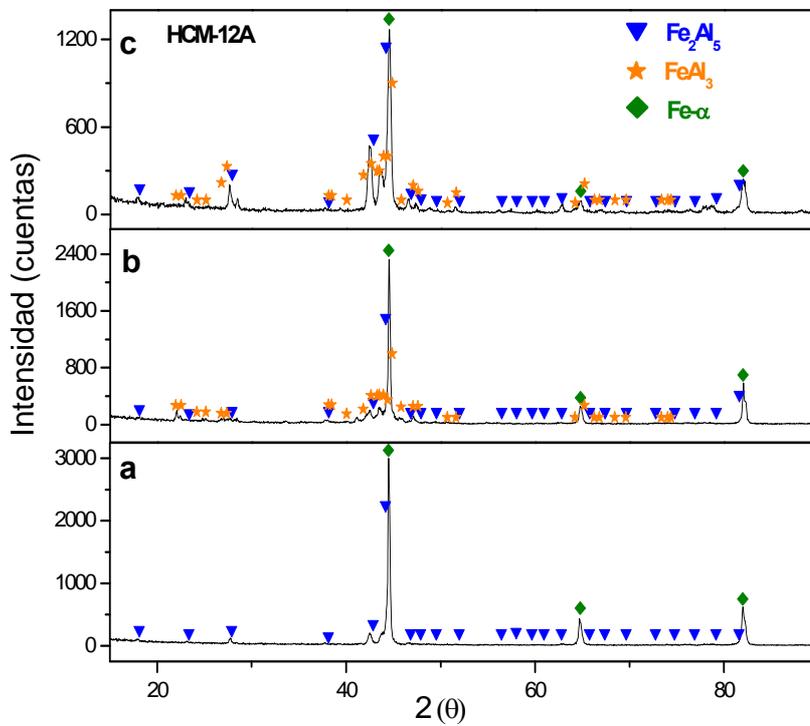


Figura 5.60. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520 °C b) 550 °C c) 580 °C.



Si se comparan estos resultados con los obtenidos anteriormente en la caracterización de las capas de *Al* y *Al-Hf* se puede afirmar que la composición de estas capas es bastante similar a la de los dos casos anteriores. Sin embargo, hay que anotar que la incorporación del silicio al lecho afecta al crecimiento de la capa y por lo tanto, muy posiblemente la cantidad de $FeAl_3$ en estos recubrimientos sea menor.

5.5.2.2 Microscopía electrónica de barrido

En las figuras 5.61 y 5.62 se presentan las micrografías de las secciones transversales de los recubrimientos de *Al-Si*, depositados sobre los aceros P-91 y HCM-12A, para las tres temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 90 minutos. En la tabla 5.26 se presentan los espesores promedio obtenidos para cada recubrimiento con el fin de compararlos con los recubrimientos de *Al*. En esta tabla se puede ver que para todos los casos, los espesores obtenidos en el recubrimiento de *Al-Si* son menores que en el recubrimiento de *Al*.

Tabla 5.26. *Espesores de la capa de Al y Al-Si depositadas sobre los aceros ferríticos P-91 y HCM-12A, para diferentes temperaturas y un tiempo de deposición de 90 minutos.*

Recubrimiento	P-91			HCM-12A		
	Temperatura °C			Temperatura °C		
	520	550	580	520	550	580
Al	2,3 μm	6,4 μm	8,5 μm	3,5 μm	6,4 μm	9,5 μm
Al-Si	1,2 μm	3,3 μm	3,1 μm	1,1 μm	2,5 μm	2,4 μm

En el análisis puntual y los perfiles en línea representados en estas figuras, se puede ver que el recubrimiento para ambos aceros y para cada una de las temperaturas estudiadas está formado por:



- En los recubrimientos obtenidos a 520 °C el contenido de *Al* es de 66,2 % at, el de *Fe* es de 24,7% at, el de *Cr* es de 4,4% at y el de *Si* es de 4,65% at, aproximadamente. Por lo que, de acuerdo con esta relación estequiométrica, se sugiere que el compuesto intermetálico Fe_2Al_5 identificado por DRX, presenta la siguiente estequiometría $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9}Si_{0,1})_5$.
- En los recubrimientos obtenidos tanto a 550 como a 580°C se aprecian dos zonas: una interna formada por el compuesto $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9}Si_{0,1})_5$ identificado por DRX como Fe_2Al_5 y una exterior constituida por la mezcla de compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9}Si_{0,1})_5$ y $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9}Si_{0,1})_3$, éste último identificado por DRX como $FeAl_3$.

Por otro lado, en los perfiles también se observa que se ha producido la incorporación de *Cr* y *Si* a la estructura cristalina de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$. Los valores promedio de estos elementos en cada fase son presentados en la tabla 5.27 para ambos aceros.

Tabla 5.27. Porcentajes atómicos promedio de *Cr* y *Si* incorporados a las capas de compuestos intrermetálicos en ambos aceros.

Compuestos	P-91						HCM-12A					
	%At de Cr			%At de Si			%At de Cr			%At de Si		
	520	550	580	520	550	580	520	550	580	520	550	580
Fe_2Al_5	3,35	4,81	5,06	2,53	2,83	1,84	4,43	4,97	6,26	4,65	4,5	3,62
$Fe_2Al_5 + FeAl_3$		6,03	4,04		4,64	4,41		3,13	6,13		8,94	5,08

En la tabla 5.27 se observa que los contenidos de *Cr* incorporados a la estructura cristalina del Fe_2Al_5 son similares a los encontrados en los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf* depositados sobre ambos aceros. A diferencia de la co-deposición de *Al-Hf* donde no se detectó la incorporación del *Hf*, para este caso sí se ha incorporado el *Si* en el recubrimiento, principalmente en la capa exterior de éste. En el acero P91, la incorporación de este elemento es menor que para el acero HCM-12A. Por tanto, se puede concluir que la incorporación de *Si* y *Cr* en el recubrimiento disminuyen la difusión del *Al* a través de la capa de Fe_2Al_5 y como



consecuencia de esto, el espesor de la capa es menor en estos recubrimientos que para el caso de los de *Al* y *Al-Hf*. El *Si* y el *Cr* se encuentran en solución sólida dentro de la red cristalina de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ y no afectan sustancialmente su estructura cristalina (174, 199).

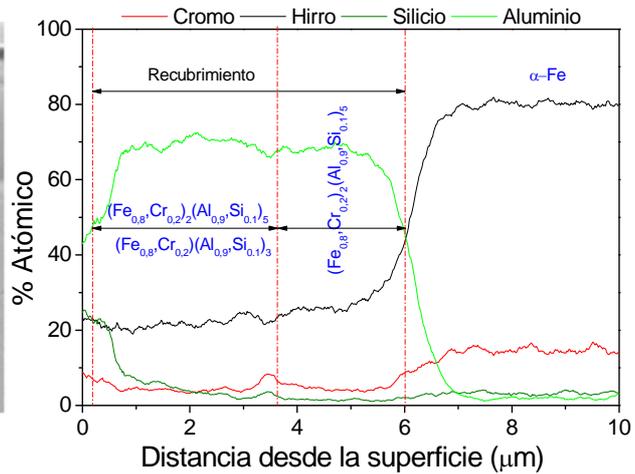
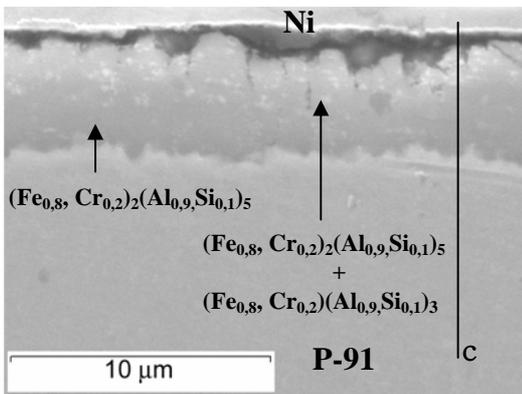
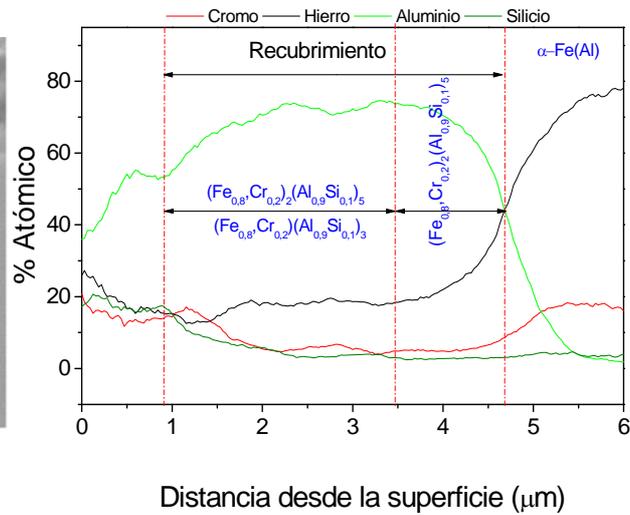
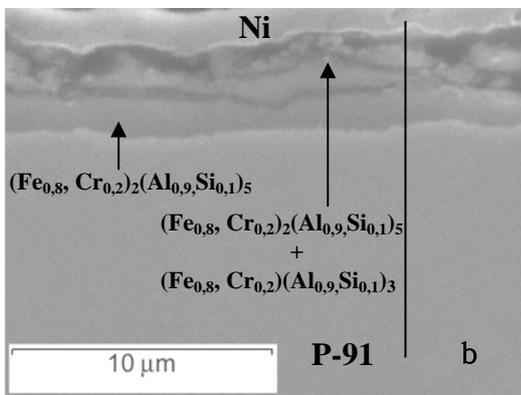
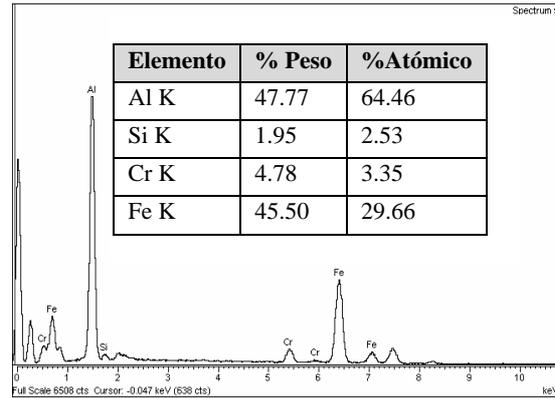
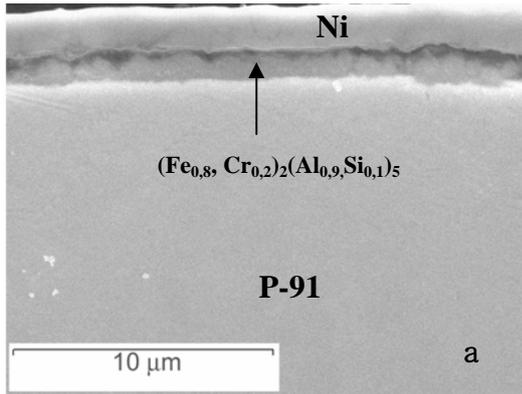


Figura 5.61. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Si sobre el acero P-91 durante 90 minutos a) 520 °C, b) 550 °C, c) 580 °C.

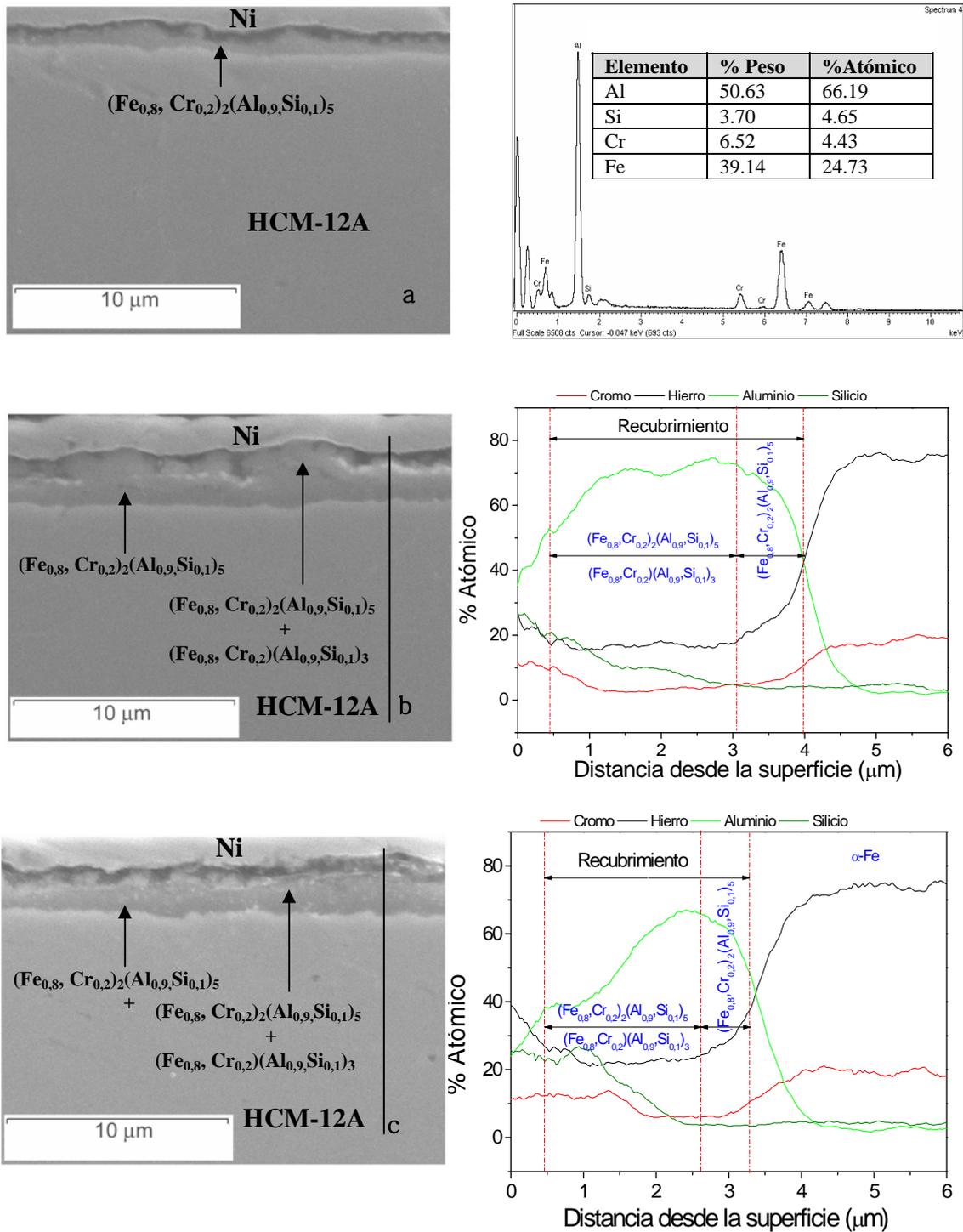


Figura 5.62. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 90 minutos a) 520 °C, b) 550 °C, c) 580 °C.



5.5.3 Estudio de la influencia de la temperatura en el proceso de deposición de *Al-Si*

A continuación se presentan los resultados del estudio del efecto de la temperatura en la velocidad de deposición de los recubrimientos de *Al-Si* obtenidos mediante el proceso de CVD-FBR. El tiempo de deposición ha sido de 90 minutos para cada una de las temperaturas estudiadas (520 °C, 550 °C, 580 °C). Lo que se pretende con este estudio es analizar tendencias del proceso de deposición de los recubrimientos de *Al-Si*, aun con la limitación de hacer el análisis con sólo tres puntos experimentales.

En la figura 5.63 se representa la variación del espesor de la capa *Al* de los recubrimientos de *Al-Si* en función de la temperatura de deposición para ambos aceros. En la figura 5.63 a) se observa que a medida que se aumenta la temperatura se produce un aumento en el espesor del recubrimiento depositado sobre el acero P-91. En la figura 5.63 b) se puede ver que para el acero HCM-12A también hay un aumento en el espesor del recubrimiento con la temperatura de deposición, pero, si se compara con los resultados obtenidos para el acero P-91, estos espesores son menores.

Por otro lado, al comparar los espesores obtenidos para los recubrimientos de *Al-Si*, con los obtenidos para los recubrimientos de *Al* para ambos aceros, se puede decir que los espesores de las capas de *Al-Si* son inferiores a los determinados para las capas de *Al* y de *Al-Hf*. Por tanto, de acuerdo con estos resultados, se puede afirmar que la adición de *Si* al lecho inhibe el crecimiento de los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y el $FeAl_3$, ya que, para todas las temperaturas estudiadas se ha observado que el espesor de los recubrimientos es inferior a los obtenidos con *Al* y con *Al-Hf*.

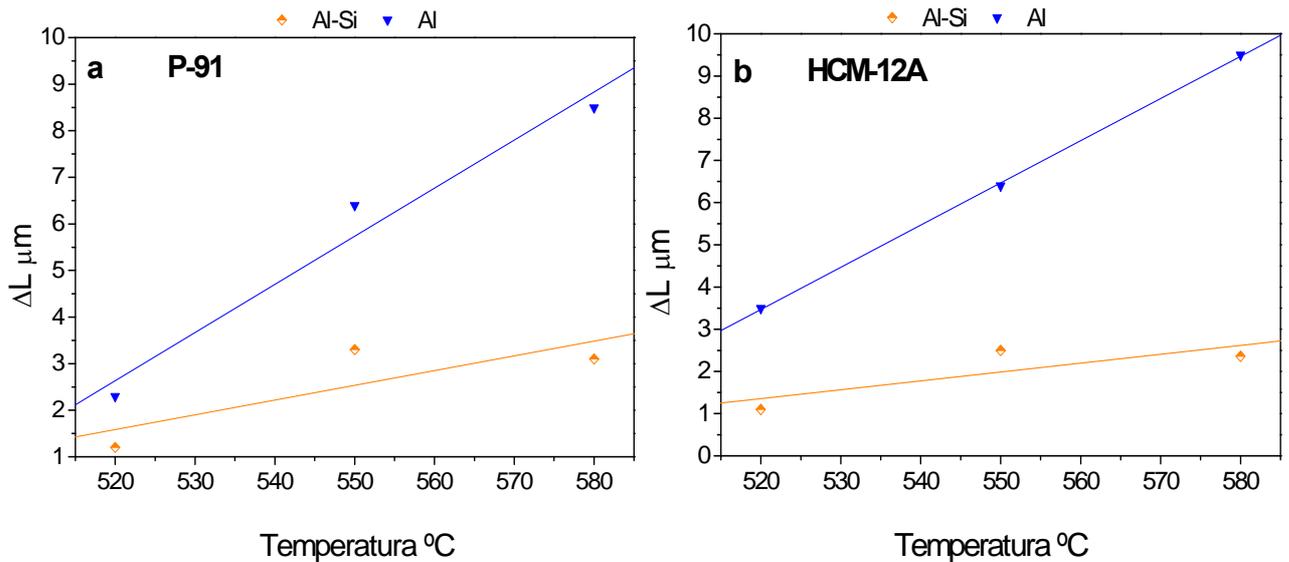


Figura 5.63. Espesor de los recubrimientos Al-Si en función de la temperatura de deposición de 90 minutos a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

5.5.4 Estudio de la cinética de crecimiento de la capa de Al-Si

Siguiendo un procedimiento similar al efectuado para el cálculo de la energía de activación del proceso de crecimiento de las capas de Al y de Al-Hf, se realizó el cálculo de las energías de activación para el proceso de crecimiento de las capas de Al-Si sobre los aceros P-91 y HCM-12A mediante CVD-FBR. Las energías de activación han sido determinadas a partir de las pendientes de las rectas mostradas en la figura 5.64. En estos recubrimientos como para los recubrimientos de Al y Al-Hf se ha encontrado que el crecimiento de las capas sigue una función de tipo Arrhenius con la temperatura, aun teniendo en cuenta que el análisis se ha limitado a tres puntos. Por ello, se ha utilizado este tipo de representación para analizar el fenómeno de deposición de las capas de Al-Si (figura 5.64).

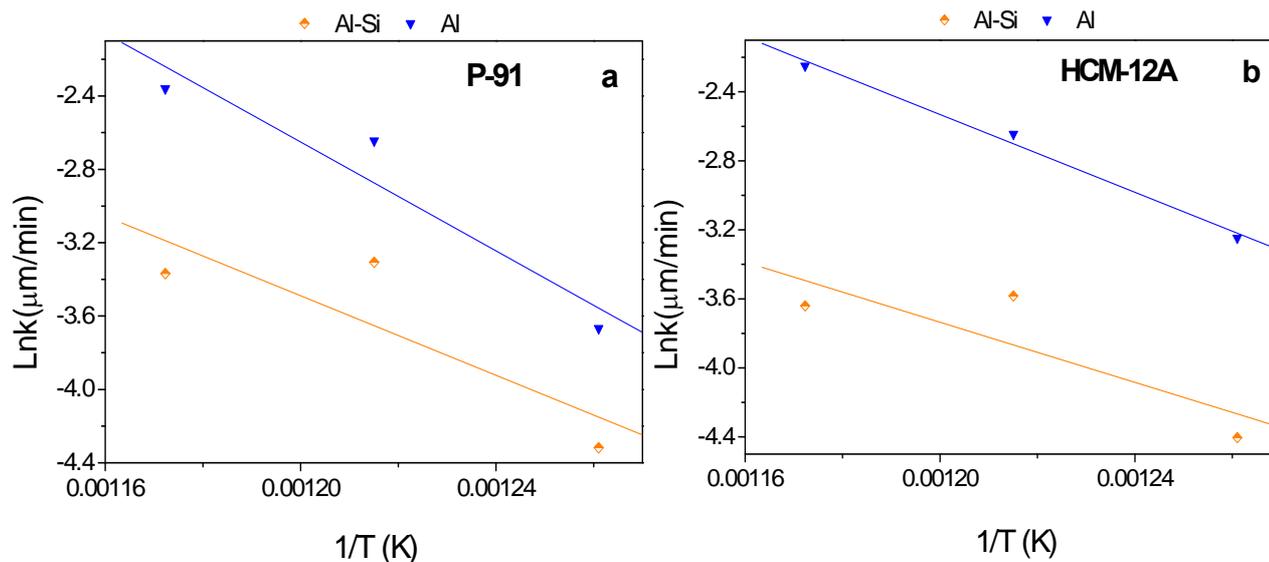


Figura 5.64. Representación semilogarítmica de la velocidad de crecimiento de la capa de Al y de Al-Si en función del recíproco de la temperatura a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

En la tabla 5.28 se recogen los valores de las energías de activación determinados para el proceso de crecimiento de las capas de Al-Si mediante el CVD-FBR.

Tabla 5.28. Valores de k_0 y de la energía de activación E obtenidos para la formación de las capas de Al-Si mediante CVD-FBR.

Material	K_0 (m/s)	E(kJ/mol)	R^2
Acero P-91	$2,27 \times 10^{-4}$	90,23	0,72
Acero HCM	$1,40 \times 10^{-5}$	75,52	0,71

La deposición de los recubrimientos de Al-Si para ambos aceros sigue un comportamiento análogo al de los recubrimientos de Al y Al-Hf que se puede resumir como sigue.



Las energías de activación encontradas para estos recubrimientos son del mismo orden de magnitud que las halladas para los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf*. Por esta razón, se puede decir que el efecto de la temperatura sobre la cinética de nucleación y crecimiento de estos aluminuros de *Fe* es similar para estos tipos de recubrimientos. Por tanto, se puede concluir que la diferencia encontrada en los espesores de estas capas se debe a otros factores diferentes a la temperatura tales como, la competencia en el proceso de deposición entre el *Si* y el *Al*, la incorporación de *Cr* y *Si* en el recubrimiento, etc.

Al reescribir la ecuación 5.8, de acuerdo con los valores de energía de activación calculados, se puede deducir la velocidad de crecimiento de la capa de *Al-Si* para los dos aceros:

Velocidad de crecimiento de la capa para el acero P-91:

$$r(m/s) = 2,27 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-90230}{RT}\right) \quad (5.37)$$

Velocidad de crecimiento de la capa para el acero HCM-12A:

$$r(m/s) = 1,40 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-72520}{RT}\right) \quad (5.38)$$

Se ha evaluado de forma comparativa la velocidad de crecimiento del recubrimiento de *Al-Si* para ambos aceros en función de la temperatura. En la tabla 5.29 se muestran los valores obtenidos de la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa en el acero P-91 (r_{p-91}) y la velocidad de crecimiento en el acero HCM-12A ($r_{HCM-12A}$), a las tres temperaturas estudiadas.



Tabla 5.29. Valores de la relación entre la velocidad de crecimiento de la capa de Al-Si para el P-91/HCM-12A ($r_{p-91}/r_{HCM-12A}$).

Temperatura °C	$r_{p-91}/r_{HCM-12A}$
520	1,74
550	1,89
580	2,04

Al representar la velocidad de crecimiento de la capa de Al-Si para los dos aceros en función de la temperatura, figura 5.65, se observa que se ajusta a un comportamiento lineal siendo la correlación obtenida la siguiente:

$$r_{p-91}/r_{HCM-12A} = -0,82 + 0,0049T \quad R^2 = 0,999 \quad 520^{\circ}C \leq T \leq 580^{\circ}C \quad (5.39)$$

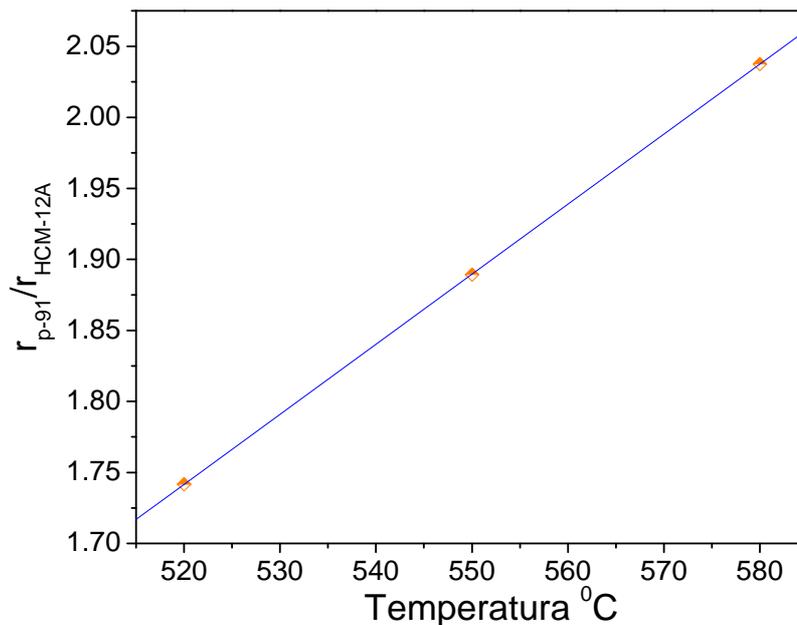


Figura 5.65. Relación entre la velocidad de crecimiento de la capa de Al-Si para el P-91/HCM-12A ($r_{p-91}/r_{HCM-12A}$) en función de la temperatura.

El valor de la relación de la velocidad de crecimiento entre el acero P-91 y el acero HCM-12A es para las tres temperaturas superior a 1. Esto quiere decir que, para estas temperaturas, la velocidad de crecimiento de la capa de Al-Si es superior en el P-91 que en el HCM-12A.



Por lo tanto, a partir de los anteriores resultados, se puede afirmar que dentro del intervalo estudiado, y para las composiciones de H_2 y HCl elegidas, los espesores de las capas de intermetálicos de $Al-Fe$, desde $520^{\circ}C$ hasta $580^{\circ}C$, son mayores para el acero P-91 que para el acero HCM-12A.

En el estudio de la cinética de crecimiento de la capa se ha encontrado que la adición de Si en el lecho provoca una disminución del espesor de la capa en ambos aceros para todas las temperaturas estudiadas. Además, se observa que este efecto es mucho más fuerte en el acero HCM-12A, lo cual puede estar relacionado con efecto del Cr y el Cu que sumados al Si hacen que el crecimiento de la capa de $Al-Si$ en este acero sea mucho menor. Estos tres elementos tienen efectos diferentes en el crecimiento de las capas de Al , ya que:

- Al , Si , Cu reducen el coeficiente de actividad de los átomos de Al en el $\alpha-Fe$, disminuyendo así el espesor de la capa de intermetálico (177).
- El cromo retarda el crecimiento de las capas de Al debido a que afecta al proceso de difusión (177).
- El silicio facilita la formación de una capa de $Fe_xSi_yAl_z$ que actúa como barrera de difusión y restringe el crecimiento de la capa de Fe_2Al_5 (177).
- El Cu por el contrario retarda el crecimiento de la capa de intermetálico mediante la reducción del proceso de nucleación del recubrimiento (177).

5.5.5 Obtención de los recubrimientos de $Al-Si$ y evaluación del efecto del tratamiento térmico

Una vez realizado el estudio termodinámico y cinético del crecimiento del recubrimientos de $Al-Si$ por CVD-FBR, se ha realizado una nueva serie de ensayos con el propósito de obtener un nuevo grupo de muestras, que permitan evaluar el comportamiento de estos recubrimientos bajo diferentes condiciones de oxidación.



De la misma forma que en los casos de los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf* y como etapa previa a los ensayos de oxidación, las muestras recubiertas fueron sometidas a un tratamiento térmico de difusión, con el objetivo de mejorar las propiedades del recubrimiento.

5.5.5.1 Recubrimientos de *Al-Si* sin tratamiento térmico

Las condiciones bajo las cuales fueron obtenidos estos recubrimientos *Al-Si* fueron seleccionadas teniendo en cuenta los resultados obtenidos de la optimización de estos recubrimientos:

- El estudio termodinámico del proceso de deposición de los recubrimientos de *Al-Si*.
- La evaluación de la cinética de crecimiento de los recubrimientos de *Al-Si*
- Los resultados obtenidos de la deposición de *Al* y *Si*.

Las condiciones seleccionadas para realizar estos experimentos de deposición de las capas de *Al-Si* se recogen en la tabla 5.30.



Tabla 5.30. Condiciones seleccionadas para la obtención de los recubrimientos de Al-Si.

Variable	Condiciones experimentales del proceso de deposición
P	1atm
T	580 °C
t	2 horas
<i>HCl/H₂</i>	1,5%/24%Vol
<i>Ar</i>	1600ml/min
<i>Al₂O₃</i>	90%
<i>Al</i>	5%
<i>Si</i>	5%

5.5.5.1.1 Caracterización de los recubrimientos de *Al-Si* sin tratamiento térmico mediante DRX.

A continuación, se muestra el estudio realizado mediante difracción de rayos X de incidencia normal y de incidencia rasante sobre las muestras recubiertas con *Al-Si* antes del tratamiento térmico de difusión.

Por difracción de rayos X de incidencia normal y de ángulo rasante para los dos aceros se han podido identificar los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y $FeAl_3$, la incidencia de ángulo rasante ha permitido corroborar la presencia del compuesto $FeAl_3$ que en incidencia normal queda enmascarado por el sustrato y el compuesto Fe_2Al_5 (figuras 5.66 y 5.67).

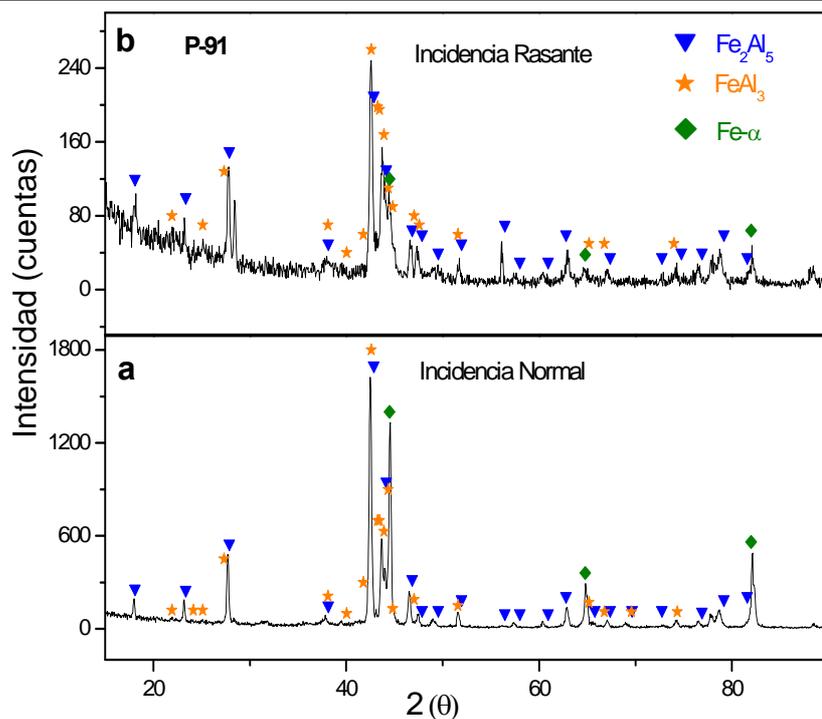


Figura 5.66. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre el acero P-91 durante 2 horas a una temperatura de 580 °C. a) incidencia normal b) incidencia rasante.

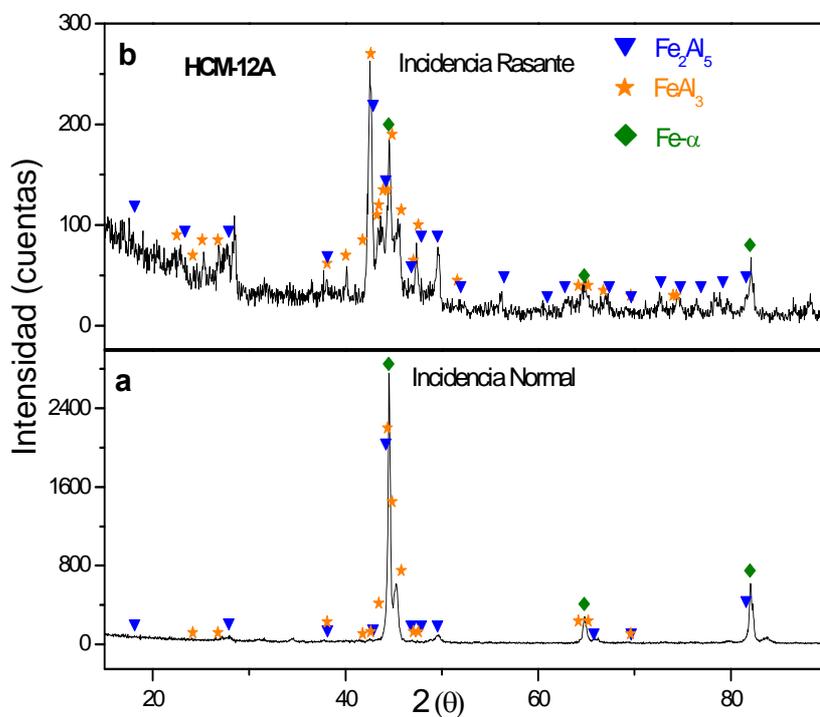


Figura 5.67. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre el acero HCM-12A durante 2 horas a una temperatura de 580 °C. a) incidencia normal b) incidencia rasante.



5.5.5.1.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si sin tratamiento térmico mediante SEM/EDS.

La caracterización ha sido efectuada sobre los cortes transversales de las muestras recubiertas con Al-Si antes de efectuarles el tratamiento térmico de difusión.

La figura 5.68 muestra las microestructuras correspondientes a los cortes transversales, así como los análisis en línea de los sustratos de acero P-91 y HCM-12A recubiertos con Al-Si.

La figura 5.68 a) corresponde a la capa de Al-Si formada sobre el acero P-91 después de dos horas de ensayo. Puede observarse que la morfología de este recubrimiento es bastante homogénea, a todo lo ancho del recubrimiento. Esta capa tiene un espesor aproximado de 3,1 μm . En el perfil EDS se observa que el recubrimiento está formado por dos capas:

- Una capa interna formada por el compuesto intermetálico $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})_5$.
- Una capa externa constituida por la mezcla de intermetálicos $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})_5$ y $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})_3$.

La figura 5.67 b) corresponde a la capa de Al-Si formada sobre el acero HCM-12A después de dos horas de ensayo. En la capa depositada sobre este acero, a diferencia de la depositada sobre el acero P-91, se observa que la morfología de este recubrimiento es bastante irregular. Esta capa tiene un espesor promedio de 2,2 μm . El análisis puntual realizado mediante EDS revela que está formada por Al, Fe, Cr y Si. Por lo que, basados en los porcentajes atómicos de Al (64,2%at), Fe (23,8%at), Si (8,1%at) y Cr (3,8%at) encontrados en estos recubrimientos, se puede concluir que esta capa al igual que en el caso de del recubrimiento depositado sobre el acero P-91 está fundamentalmente formada por la mezcla de compuestos intermetálicos $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_2(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})_5$ y $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})_3$.

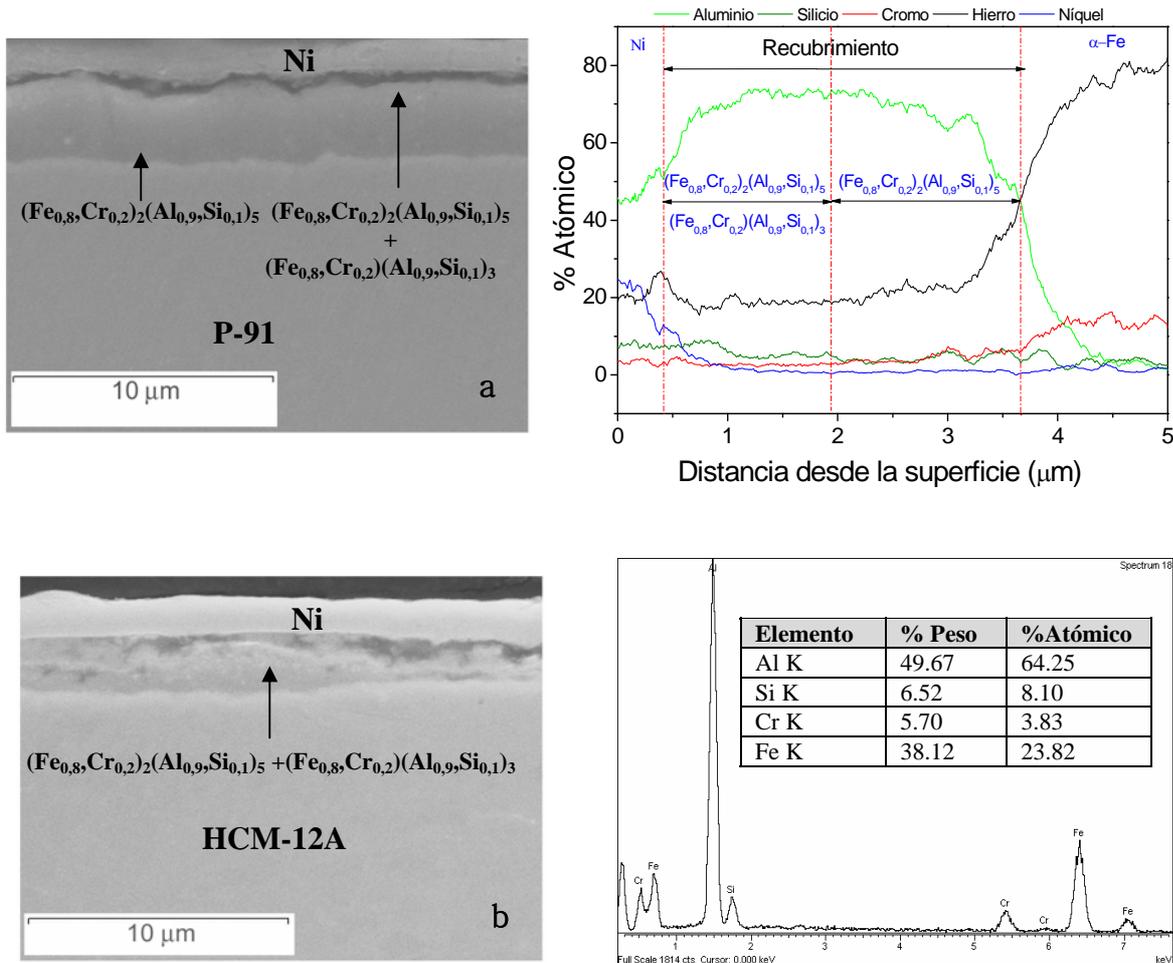


Figura 5.68. Micrografía y análisis de EDS puntual y lineal de los cortes transversales del recubrimiento de Al-Si a una temperatura de 580 °C sobre a) en el acero P-91 y b) en el acero HCM-12A.

5.5.5.2 Recubrimientos con tratamiento térmico

Los aceros recubiertos con Al-Si fueron sometidos a un tratamiento térmico similar al realizado sobre las muestras de Al y de Al-Hf. Este tratamiento térmico consistió en un calentamiento progresivo hasta 700 °C, con un mantenimiento a esta temperatura durante 4 horas en una atmósfera de argón y luego, se dejaron enfriar lentamente en el horno.

5.5.5.2.1 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si con tratamiento térmico mediante DRX

La figura 5.69 muestra los difractogramas de rayos X, tanto de incidencia normal como rasante, realizados sobre el recubrimiento de Al-Si depositado sobre el acero P-91. En ambos difractogramas, después de haber efectuado el tratamiento térmico de difusión se identificaron los principales picos de difracción del sustrato, los del compuesto $FeAl$ y posiblemente también los del Fe_3Al .

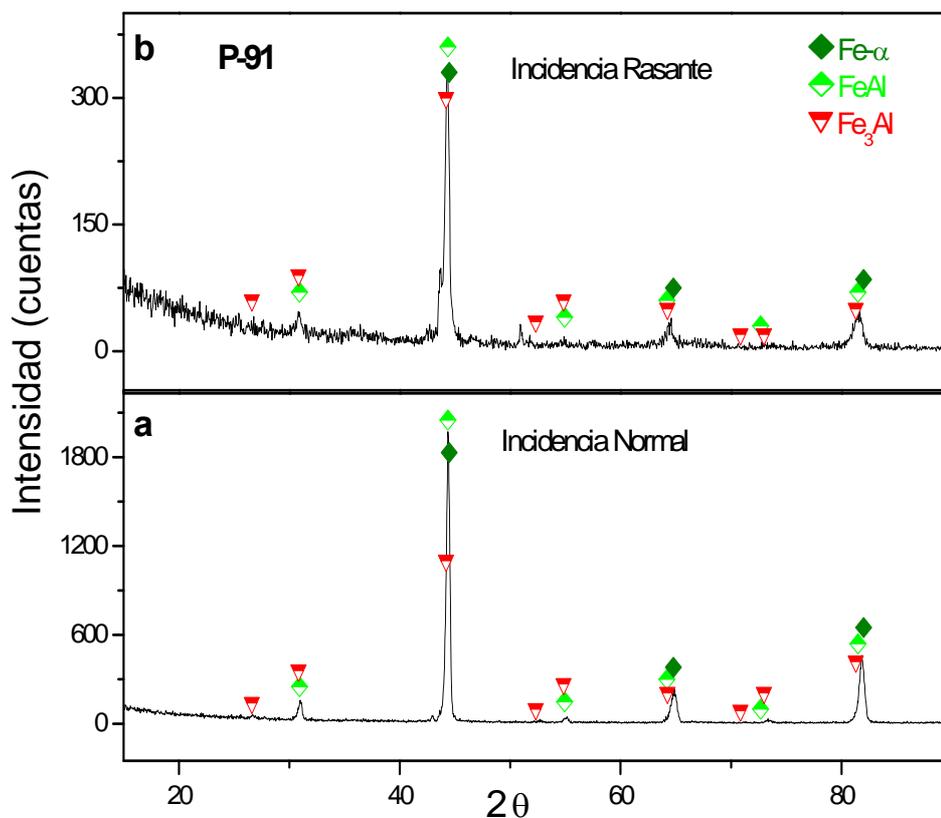


Figura 5.69. Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre P-91 durante 2 horas a una temperatura de 580 °C. a) incidencia normal y b) incidencia rasante.

La Figura 5.70 muestra los difractogramas de rayos X tanto de incidencia normal como de ángulo rasante realizados sobre el recubrimiento de Al-Si depositado sobre el acero HCM-12A tras el tratamiento térmico. En estos, al igual que en el acero P-91, se han identificado los compuestos $FeAl$ y Fe_3Al . Además, en

el difractograma de rayos X de incidencia rasante se han identificado algunos picos que pueden corresponder a los compuestos Cr_3Si y Fe_3Si .

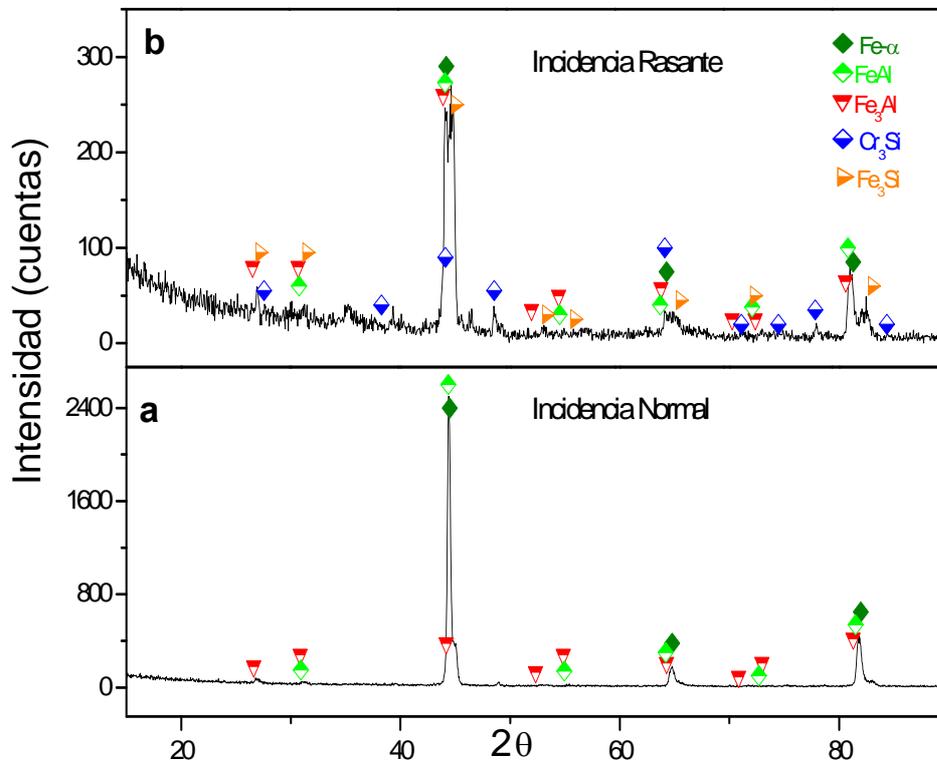


Figura 5.70. Difractogramas de rayos X de las muestras recubiertas con Al-Si sobre HCM-12A durante 2 horas a una temperatura de $580\text{ }^{\circ}\text{C}$. a) incidencia normal y b) incidencia rasante.

5.5.5.2.2 Caracterización de los recubrimientos de Al-Si con tratamiento térmico mediante SEM/EDS.

La figura 5.71 muestra los cortes transversales, así como los perfiles en línea realizados sobre los recubrimientos de Al-Si depositados sobre los aceros P-91 y HCM-12A, después de haberles efectuado el tratamiento térmico de difusión. Si se observan los perfiles en línea de la figura 5.71, se puede decir que como producto de este tratamiento térmico se han formado las siguientes zonas:

- La más externa tiene un tamaño aproximado de $0,6\text{ }\mu\text{m}$ en el acero P-91 y de $1,5\text{ }\mu\text{m}$ en el acero HCM-12A. Mediante el análisis en línea realizado sobre ambos aceros, se determinó que dicha fase estaba formada principalmente por



el compuesto intermetálico $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$, mientras que en el acero HCM-12A, se encontró que esta zona está fundamentalmente formada por la mezcla de compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$ y $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Si$.

- La zona intermedia en el acero P-91 tiene un tamaño aproximado de $1\mu m$ y está formada principalmente por el compuesto $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$.
- La zona interior tiene un tamaño aproximadamente de $2,5\mu m$ en el acero P-91 y para el acero HCM-12A de $1\mu m$ aproximadamente y se encuentra formada por el compuesto $\alpha-Fe(Al)$.
- La zona de difusión de Al dentro de los materiales base. En ella se observan, en ambos aceros, la formación de precipitados aciculares de nitruros de Al (AlN), similares a los encontrados en los recubrimientos de Al y de $Al-Hf$.

Al comparar estos resultados con los obtenidos en los recubrimientos de Al y de $Al-Hf$, se encontraron algunas diferencias con respecto a estos recubrimientos. Las diferencias encontradas son:

- En los recubrimientos de $Al-Si$ no se observa la formación de los precipitados ricos en Cr .
- La composición del recubrimiento después del tratamiento térmico es diferente. Es decir, en los recubrimientos de Al y $Al-Hf$ la capa está formada principalmente por Fe_2Al_5 y $FeAl$. Sin embargo, en los recubrimientos de $Al-Si$ esta capa estaba formada principalmente por $FeAl$, Fe_3Al y $\alpha-Fe(Al)$.

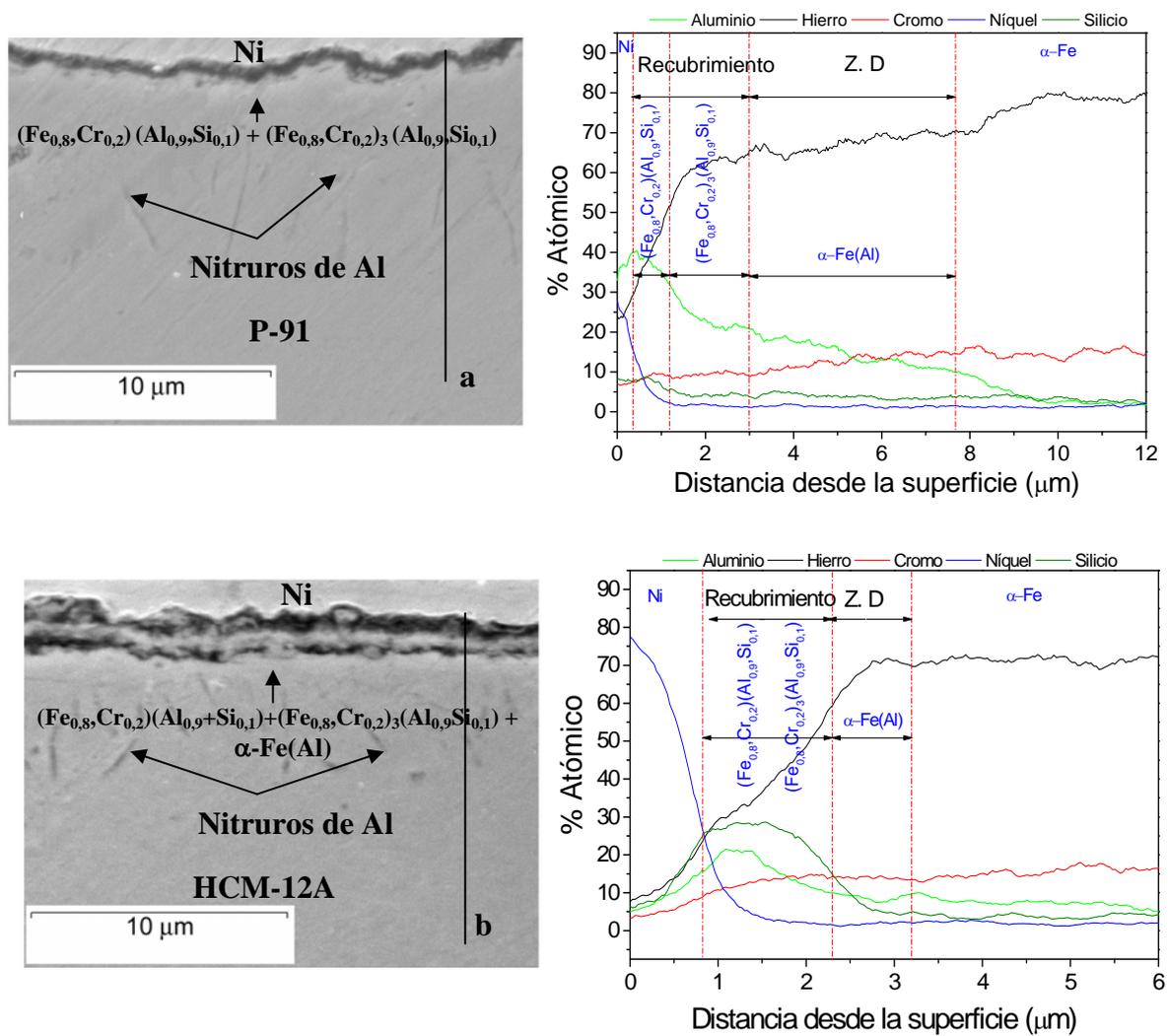


Figura 5.71. Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Si después de haber sido tratados térmicamente a 700 °C en una atmósfera de Ar a) P-91 b) HCM-12A.

5.5.6 Discusión

Los resultados experimentales han permitido confirmar la formación de las fases ricas en Al (Fe_2Al_5 y $FeAl_3$) que habían sido predecidas en la simulación. Estas dos especies presentan una alta probabilidad de formarse bajo las condiciones de deposición que fueron usadas para la obtención de los recubrimientos de Al-Si (ver figura 5.72). Por el contrario, el $FeSi$ no ha sido determinado experimentalmente, debido a que el Si está en solución sólida en los intermetálicos de Al y por esta razón no se ha formado el $FeSi$.

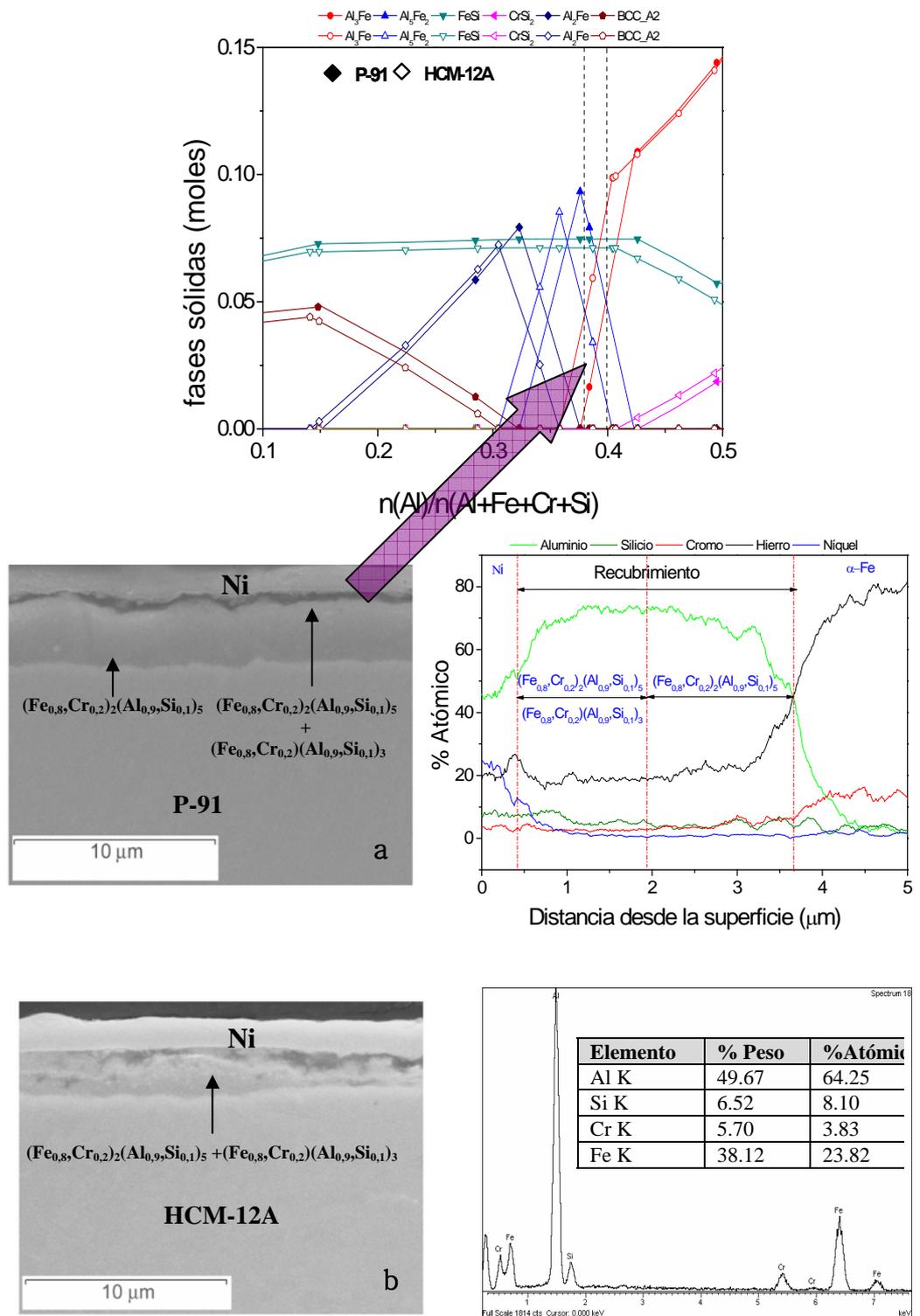


Figura 5.72. Validación de la simulación termodinámica de las fases sólidas formadas durante el proceso de deposición de Al-Si sobre ambos aceros.



5.5.6.1 Posible mecanismo de crecimiento de la capa *Al-Si*

En la sección 5.2.4.4 se discutió el posible mecanismo de crecimiento de las capas de *Al* en el proceso de CVD-FBR. En el caso de los recubrimientos de *Al-Si*, se ha visto que el crecimiento de la capa es diferente al observado en el *Al* y *Al-Hf*. Durante el crecimiento del recubrimiento de *Al-Si* podrían estar ocurriendo dos procesos:

- El crecimiento inicial de la capa podría estar gobernado por la cinética química de la superficie. Por lo que, muy probablemente, el crecimiento de ésta, esté controlado por un proceso de reacción-difusión.
- Después de que se ha formado la capa de recubrimiento que está constituida principalmente por $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$, es muy posible que el mecanismo de crecimiento de la capa ya no esté gobernado por el proceso de reacción-difusión sino por los procesos de difusión. Este cambio de mecanismo se evidencia porque el crecimiento de la capa es más lento. Por lo que, es posible que la disminución de la velocidad de crecimiento de la capa haya sido ocasionado por la incorporación del *Si* y *Cr* a la estructura del intermetálico. La incorporación de estos elementos en la estructura del compuesto Fe_2Al_5 dificulta la difusión de los átomos de *Al* a través de la capa de Fe_2Al_5 , evitando así la llegada de estos átomos hasta la interfase formada entre el recubrimiento y el sustrato de acero. Esto hace que la cantidad de átomos de *Al* en la interfase sea menor, lo que ocasiona que el proceso de crecimiento sea más lento.

5.5.6.2 Efecto del tratamiento térmico sobre las muestras recubiertas con *Al-Si*

Las muestras recubiertas fueron sometidas a un tratamiento térmico de difusión con el objetivo de lograr la transformación de los compuestos intermetálicos obtenidos ricos en *Al*, en otros con mayor contenido de *Fe*, mejorando así las propiedades mecánicas como de resistencia a la corrosión.



Inicialmente las capas estaban formadas por los compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$ y el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})_3$. Después del tratamiento térmico se han transformado en los compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$, $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$ y $\alpha-Fe(Al)$ en el acero P-91 y los compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$, $\alpha-Fe(Al)$, $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Si$ y Cr_3Si en el acero HCM-12A. Por efecto del proceso de difusión también el espesor se ha modificado. Siendo de 7,3 μm para el acero P-91 y de 2,3 μm para el acero HCM12A.

En la figura 5.73 se ilustra de manera esquemática, el efecto producido por el tratamiento térmico sobre la capa de recubrimiento de *Al-Si*. En esta se puede apreciar como el tratamiento térmico de difusión favoreció la difusión tanto de *Al* y *Si* hacia el sustrato como de *Fe* y *Cr* hacia el recubrimiento. De acuerdo a lo mencionado anteriormente en la sección 5.2.4.5 se puede concluir que bajo las condiciones bajo las cuales se realizó el tratamiento térmico de difusión, se encuentra mucho más favorecida la difusión de *Al* y el *Si* hacia el sustrato que la de *Fe* y *Cr* hacia el recubrimiento. Por este motivo, disminuye el contenido de *Al* y el *Si* en la capa que provoca la transformación de las fases de Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ en $FeAl$, Fe_3Al y $\alpha-Fe(Al)$ y la formación de los precipitados aciculares de nitruro de *Al* (ver figura 5.73b).

La formación de precipitados durante el tratamiento térmico está ligada con el mecanismo de transformación de fases y al crecimiento de la capa que puede ocurrir tanto por difusión de *Al* hacia el interior como de *Fe* hacia el exterior (200). Estos precipitados podrían formarse por un proceso de difusión lenta de elementos, y además presentan una baja solubilidad en la fase intermetálica correspondiente. Palm y otros (174) han encontrado que para el sistema *Fe-Cr-Al* la máxima solubilidad del *Cr* en el Fe_2Al_5 es 6,2% at y Maitra y otros (199) han detectado que la solubilidad del *Si* en el Fe_2Al_5 , $FeAl_3$ y en el Fe_3Al está en el rango de 1-7% at, pero en el $FeAl$ está alrededor del 17% at. Por lo que, la concentración de silicio en la capa de difusión está de acuerdo con los valores bibliográficos.

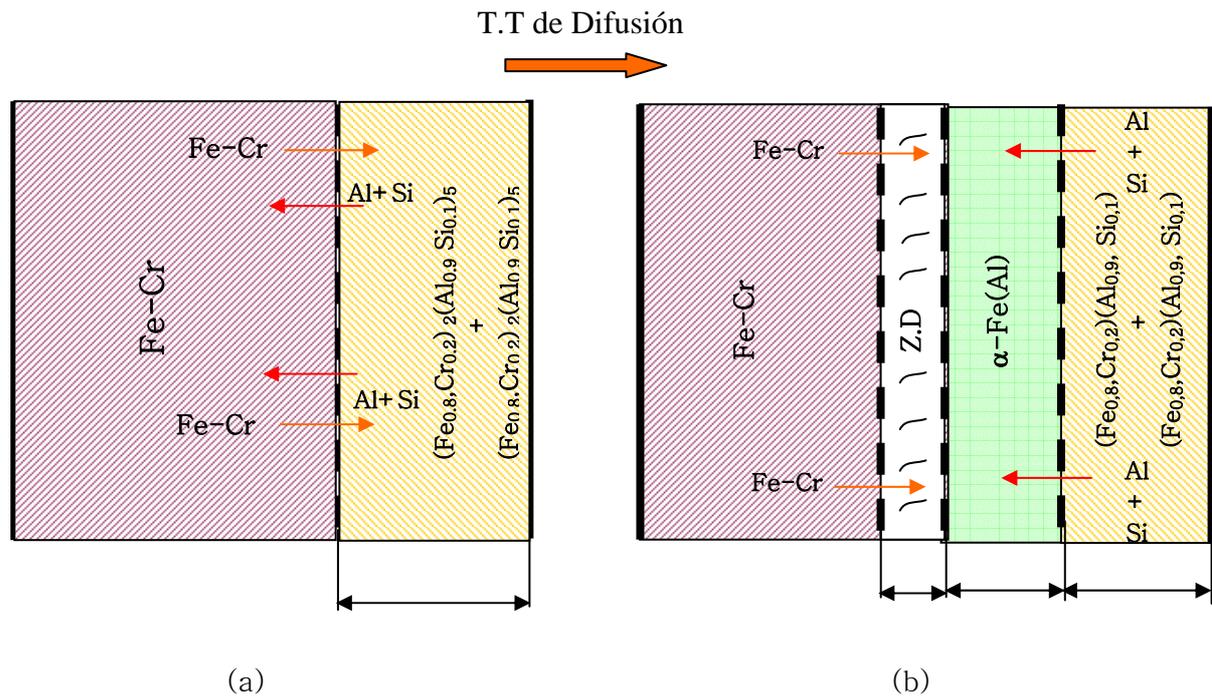


Figura 5.73. Diagrama esquemático propuesto para el proceso de interdifusión a) inicio del proceso de difusión Al y Si hacia el interior del sustrato y del Fe-Cr hacia el recubrimiento; b) formación de precipitados de nitruros de Al (AlN), y cambio de fase del compuesto intermetálico rico en Al $((Fe_{0.8}, Cr_{0.2})_2(Al_{0.9}, Si_{0.1})_5)$ en los compuestos ricos en Fe $(Fe, Cr)(Al, Si)$, $(Fe, Cr)_3(Al, Si)$ y $\alpha\text{-Fe(Al)}$.

5.5.7 Conclusiones

La simulación con el programa Thermocalc ha permitido identificar cuales son los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas entre 300 a 700 °C y en las condiciones de simulación usadas los precursores de aluminio son: $AlCl_3$, Al_2C_6 , $AlCl$, $AlCl_2H$ y $AlClH_2$ y el de silicio es: SiH_3Cl .

También se han determinado los compuestos sólidos que pueden formarse sobre los sustratos utilizados. De todos los posibles compuestos obtenidos en la simulación $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , Cr_5Si_2 y el $FeSi$; para el acero P-91, es el Fe_2Al_5 el que está más favorecido, mientras que para el acero HCM-12A, pueden coexistir tanto el Fe_2Al_5 como el $FeAl_3$. Experimentalmente, se han confirmado por SEM/EDS y DRX,



que los recubrimientos obtenidos sobre ambos aceros están constituidos por Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ con la incorporación de pequeñas cantidades de Si y Cr en solución sólida en las redes cristalinas de estos compuestos.

El crecimiento de los recubrimientos de $Al-Si$ sigue un mecanismo mixto. Es decir, que la capa de Fe_2Al_5 crece posiblemente mediante un mecanismo de reacción-difusión. Posteriormente debido a la incorporación de Si y Cr en la red cristalina del Fe_2Al_5 , se reduce la difusión de los átomos de Al a través de la capa de Fe_2Al_5 y disminuye la velocidad de crecimiento de la capa. Además como consecuencia de la incorporación de estos elementos en la capa de Fe_2Al_5 , se produce un cambio de mecanismo de crecimiento del recubrimiento y empieza a estar gobernado por los procesos de difusión a través de las capas de Fe_2Al_5 y $FeAl_3$.

La adición de Si al lecho reactivo hace que el espesor de las capas formadas sobre los aceros P-91 y HCM-12A sea mucho menor que los de las capas de Al y $Al-Hf$. Además, estos recubrimientos se caracterizan por ser más irregulares que los formados a partir de Al y $Al-Hf$.

Los recubrimientos de $Al-Si$ depositados sobre el acero P-91 y HCM-12A tienen un espesor aproximado de 3,1 μm y 2,2 μm y están formados por el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2(Al_{0,9},Si_{0,1})_5$ y el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})_3$. El tratamiento térmico posterior permitió la transformación por difusión de las fases ricas en Al (Fe_2Al_5 y $FeAl_3$) en fases ricas en Fe ($FeAl$, Fe_3Al y $\alpha-Fe(Al)$).



6 EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE
LOS RECUBRIMIENTOS DE *Al*, *Si*, *Al-Hf* Y
Al-Si EN OXIDACIÓN



En este capítulo se presentan los resultados que han sido obtenidos de la evaluación del comportamiento frente a la oxidación en vapor de agua y a la oxidación cíclica de los aceros P-91 y HCM-12A recubiertos con *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si* después del tratamiento térmico de difusión y de los aceros recubiertos con *Si*.

6.1 Oxidación en vapor

En este apartado se van a presentar los resultados obtenidos de la evaluación del comportamiento exhibido por los dos aceros P-91 y HCM-12A tanto con recubrimientos de *Al*, *Si*, *Al-Hf* y *Al-Si* como sin recubrimiento frente a la oxidación en vapor a una temperatura de 650 °C, durante 3000 horas. Las muestras se caracterizaron a las 1000 horas de ensayo.

Como etapa previa al ensayo de oxidación se realizó una simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua a 650 °C de los sustratos con y sin recubrimiento, con el propósito de predecir las fases sólidas que se pueden formar bajo estas condiciones.

A continuación son presentados los resultados obtenidos de la realización de dicho estudio.

6.1.1 Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf* y *Al-Si*.

Se realizó la simulación termodinámica de las fases sólidas y gaseosas que se podían formar en ambos aceros tanto sin recubrimiento como recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf* y *Al-Si* en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500 a 800 °C en presencia de una atmósfera de 100% vapor de agua. A continuación se van a presentar algunos de los principales resultados obtenidos de estas simulaciones.



6.1.1.1 Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento.

En el caso de los aceros sin recubrimiento, se realizó en primer lugar una simulación termodinámica de las fases sólidas que se podrían formar sobre ambos aceros en el rango de temperaturas al que se efectuó el ensayo de oxidación. En segundo lugar se realizó una simulación para estudiar las posibles especies volátiles que se podrían producir durante el proceso de oxidación de estos aceros en esta atmósfera.

La figura 6.1 muestra las fases sólidas que se pueden formar en los dos sustratos en el intervalo de temperaturas comprendido entre 500 y 800 °C en presencia de una atmósfera de 100% de agua (H_2O) a presión atmosférica. Como se puede apreciar en la figura, la magnetita (Fe_3O_4) es la fase que se forma en mayor cantidad, luego se forma la espinela mixta de $Fe-Cr$ del tipo Cr_2FeO_4 y por último, se forma en muy pequeñas proporciones la espinela de $Fe-Si$ del tipo Fe_2SiO_4 , debido a que el contenido de Si en estos aceros es muy bajo comparado con el Fe y el Cr .

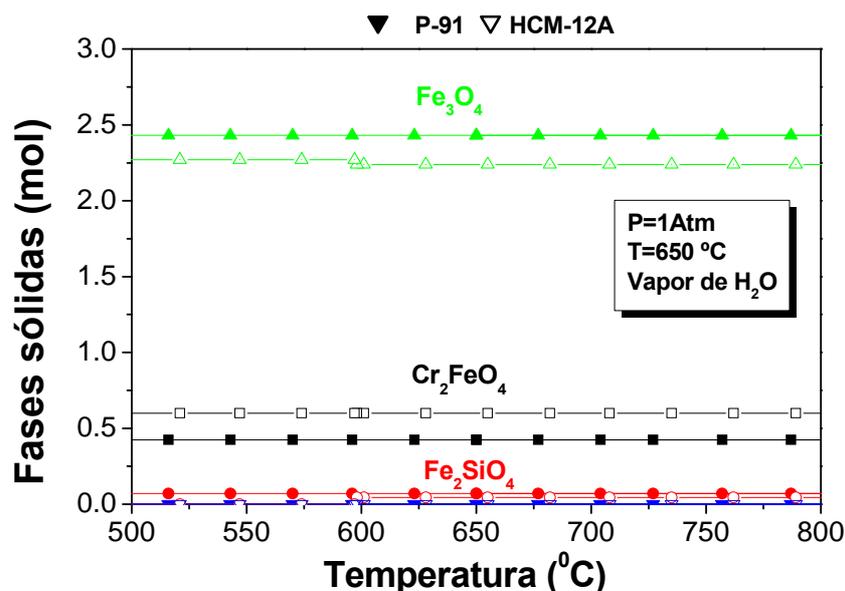


Figura 6.1. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la temperatura, sobre los aceros P-91 y HCM-12A.

También se ha simulado el efecto que pueda tener la cantidad de vapor de agua sobre los distintos óxidos que se pueden formar en el proceso de oxidación en vapor. La figura 6.2 muestra las especies sólidas que se pueden formar al aumentar el contenido de vapor en la atmósfera. Cuando el porcentaje de vapor de H_2O es de 0 a 30% aproximadamente, se puede formar la wustita (FeO). Al incrementar el porcentaje de vapor a valores por encima del 30%, se forma preferente la magnetita Fe_3O_4 en ambos aceros. Por otra parte, en este gráfico, no se observa cambios apreciables en los moles de las espinelas de $Fe-Cr$ y de $Fe-Si$ con el aumento del contenido de vapor.

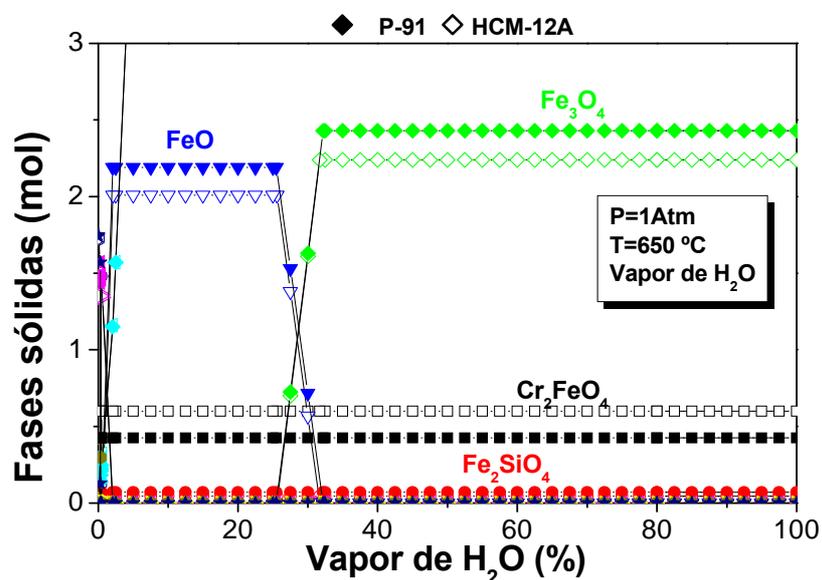
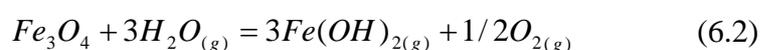
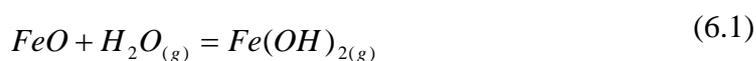


Figura 6.2. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función del porcentaje de vapor sobre los aceros P-91 y HCM-12A.

Después de realizar el estudio termodinámico para la formación de los óxidos, se hizo un estudio similar con el propósito de determinar las posibles especies volátiles que se podrían formar durante el proceso de oxidación en los dos aceros en esta atmósfera. Como se puede apreciar en la figura 6.3 la especie gaseosa que presentan una mayor estabilidad bajo estas condiciones es $Fe(OH)_{2(g)}$, en el rango de temperaturas de 600 a 850 °C.



La formación de este hidróxido $Fe(OH)_{2(g)}$ durante el proceso de oxidación del Fe , ha sido propuesta por otros investigadores como por ejemplo Surman y Castle (201). Todos los trabajos de investigación realizados sobre este tema han planteado algunas posibles alternativas que expliquen la formación de estas especies cuando el acero está expuesto a vapor de agua a elevadas temperaturas. La mayoría de los investigadores coinciden en proponer como posibles reacciones que pueden darse en estas condiciones de oxidación en vapor las siguientes: (201, 202):

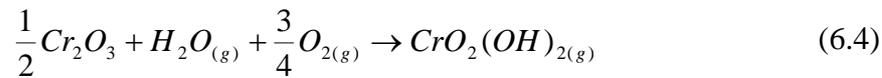


De acuerdo a estas investigaciones y a los resultados de los cálculos termodinámicos obtenidos se puede afirmar que en un proceso de oxidación en vapor de agua se puede formar el $Fe(OH)_2$, ya que es la especie gaseosa que está más favorecida.

En cuanto a los hidróxidos de Cr que son otra de las especies importantes y que se pueden formar en estas condiciones, se ha determinado que sus presiones parciales son demasiado bajas y por tanto no han sido tenidas en cuenta en la simulación. La posible explicación para que estas especies no se formen podría deberse a dos factores:

- En los aceros con bajos contenidos de Cr no se encuentra favorecida la formación de una capa protectora de Cr_2O_3 a temperaturas de 650 °C.
- La temperatura a la cual se llevaron a cabo los ensayos de oxidación no es muy alta y como la difusión del Cr es baja a esta temperatura, no hay suficiente Cr que permita la formación del Cr_2O_3 cuando el vapor reacciona con la superficie del acero.

Por tanto, bajo estas condiciones no es posible la formación del hidróxido de Cr ($CrO_2(OH)_2$) a partir de la siguiente reacción:



De acuerdo a estos resultados se puede concluir que, bajo las condiciones a las que se llevaron a cabo los ensayos de oxidación, la evaporación del Cr en forma de hidróxidos de $CrO_2(OH)_2$ no es un factor crítico que afecte la estabilidad de la capa de óxido.

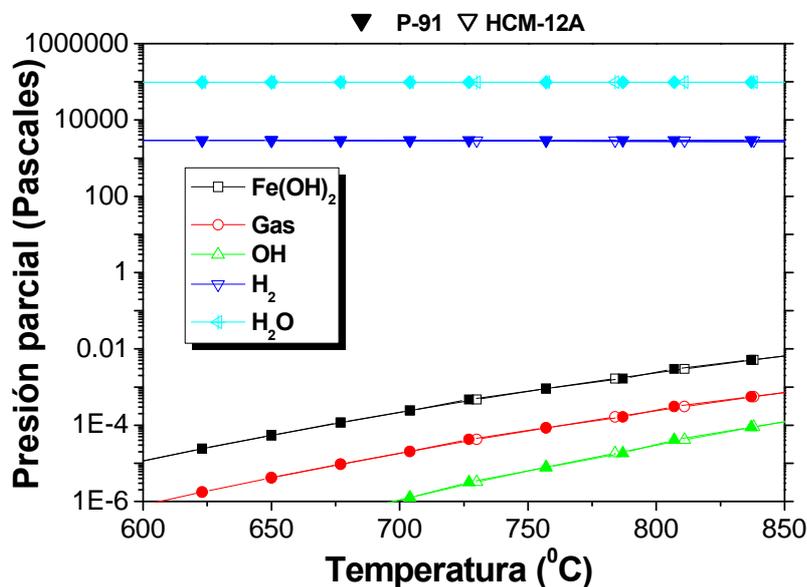


Figura 6.3. Simulación termodinámica de las especies gaseosas formadas en función de la temperatura, para los aceros P-91 y HCM-12A.

6.1.1.2 Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Al , $Al-Hf$, $Al-Si$.

Para realizar la simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Al , Si , $Al-Hf$, y $Al-Si$ se planteó que una posible forma de simular el proceso era representar el proceso de oxidación a través del tiempo. Es decir, en el caso de los recubrimientos de Al se ha visto que la concentración de Al



en la capa va disminuyendo con el transcurso del tiempo debido a que durante el proceso de oxidación ocurren dos fenómenos de forma simultánea.

- El primero está relacionado con la oxidación de la capa de Al y la formación de una capa de óxido de Al que se va consumiendo lentamente posiblemente por la evaporación de algún hidróxido de Al $Al(OH)_3$ en presencia de vapor de H_2O o por desprendimiento de la misma.
- El segundo está relacionado con el proceso de interdifusión, de Al hacia el interior del sustrato de acero y de Fe y Cr hacia el recubrimiento. Esto hace que la capa rica en Al , con el transcurso del tiempo, se transforme en $FeAl$, Fe_3Al y por último, en $\alpha-Fe(Al)$ de acuerdo al diagrama de fases.

Por estas razones, se consideró conveniente representar las principales fases sólidas que se forman en presencia del vapor de agua en función del incremento de la cantidad de Fe en la superficie. Por tanto, se usó la fracción de Fe_2Al_5 obtenida de la relación molar de $Fe_2Al_5/Fe_2Al_5+Cr+Fe$. En la figura 6.4 a) se observa que bajo estas condiciones de temperatura y vapor, a valores altos de esta relación, las fases más estables son el Al_2Fe , el $\alpha-Al_2O_3$ y el $\alpha-Fe(Al)$. Cuando esta relación decae a valores inferiores a 0,4, comienza a ser más favorable la formación del $FeAl_2O_4$ en lugar de la alúmina. Cuando los valores de la relación caen a menos de 0,33, las fases más favorables son el $FeAl_2O_4$, el FeO y la espinela $FeCr_2O_4$.

También, se realizó una simulación para ver que fases sólidas se forman en el caso de que la capa comenzase a fallar. La estabilidad de la capa de Al_2O_3 va disminuyendo a medida que se reduce la fracción de Fe_2Al_5 . Al aumentar el contenido en vapor, como se observa en la figura 6.4 b), se produce una disminución de la alúmina. A valores inferiores a 0,65, la alúmina tiende a desaparecer, y en su lugar las especies más favorables termodinámicamente son las espinelas $AlFe_2O_4$ y $FeCr_2O_4$ y la magnetita.

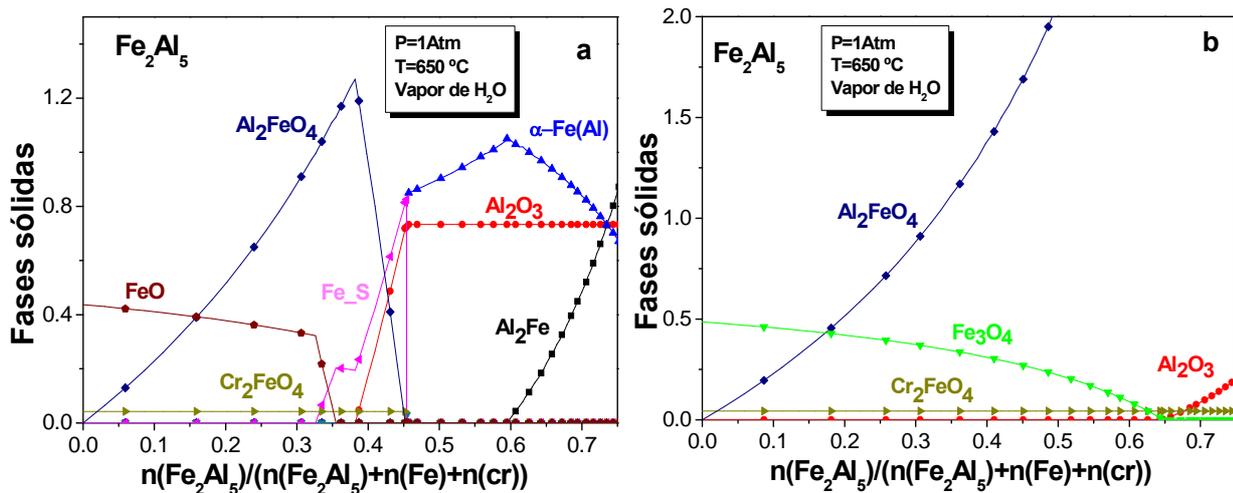


Figura 6.4. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Fe. Para el recubrimiento de Fe_2Al_5 .

Después de realizar el estudio termodinámico de las fases sólidas para la formación de los óxidos sobre las capas de recubrimiento, se hizo una simulación termodinámica con el propósito de determinar las posibles especies volátiles que se pueden formar durante el proceso de oxidación en los aceros recubiertos con Al , $Al-Hf$ y $Al-Si$, en una atmósfera con un 100% de vapor de agua. Como se puede apreciar en la figura 6.5, la presiones parciales del hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ a 650 °C es inferior a 1×10^{-6} Pa. Por tanto, de acuerdo con estos resultados se puede concluir que las pérdidas de Al , debidas a la evaporación de este en forma de hidróxidos son mínimas a 650 °C .

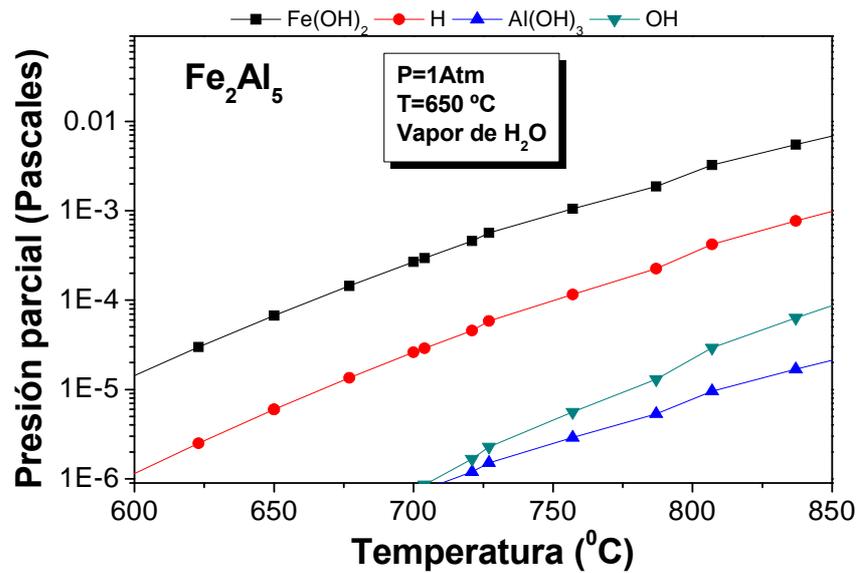


Figura 6.5. Simulación termodinámica de las especies gaseosas formadas en función de la temperatura para el recubrimiento de Fe_2Al_5 .

6.1.1.3. Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con *Si*.

En la figura 6.6 se muestra las principales fases sólidas que se pueden formar en presencia de vapor en los aceros recubiertos con *Si* con respecto al incremento del contenido de *Fe* en la superficie. Como se puede apreciar en esta figura, en la etapa inicial del proceso de oxidación, las fases que se forman son, las espinelas de *Fe-Cr* (Cr_2FeO_4) y la de *Fe-Si* (Fe_2SiO_4). Conforme la fracción molar de *Fe* se va incrementando, se va formando una mayor cantidad de magnetita y cuando la fracción molar de *Fe* sobrepasa los 0,18 aproximadamente, la proporción de magnetita formada es mayor que la de las espinelas de *Fe-Cr* y de *Fe-Si*.

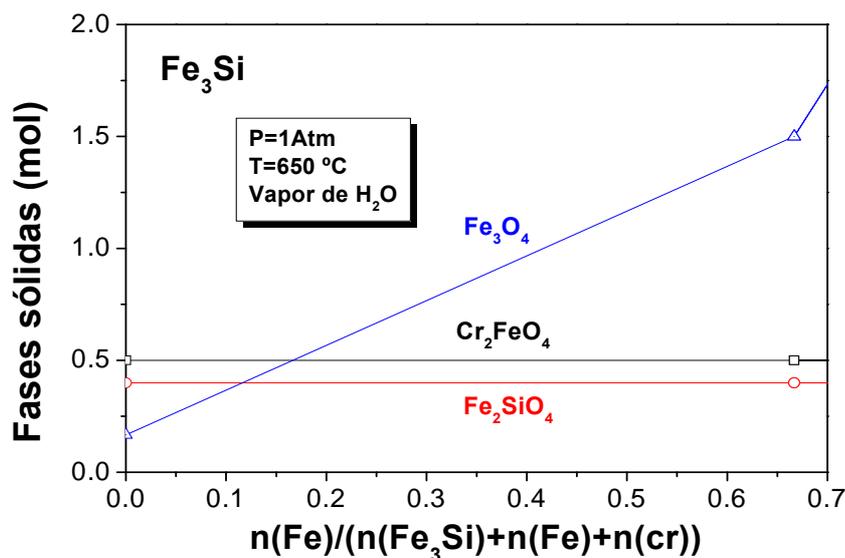


Figura 6.6. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Fe para el recubrimiento de Fe₃Si

6.1.2 Ensayos de oxidación en vapor de los sustratos sin recubrimiento

En la figura 6.7 se representan los valores de variación de masa por unidad de superficie para los aceros P-91 y HCM-12A, en función del tiempo después de 3000 horas de ensayo a 650 °C en condiciones de 100% vapor. En los momentos iniciales del ensayo se ve que ambos aceros experimentan un aumento importante de su masa, indicando un fuerte proceso de oxidación inicial. Una vez que han transcurrido las 110 primeras horas de ensayo, la variación de la masa en ambos aceros tiene una tendencia a seguir incrementándose lentamente y de forma constante con el tiempo.

Como se puede observar en la figura 6.7 el acero P-91 es el que sufre un mayor grado de oxidación y tiene tendencia a seguir incrementándose con el tiempo. Este acero experimenta una ganancia de masa 2 veces mayor que el acero HCM-12A. Por otro lado, en el acero HCM-12A se aprecia una oxidación muy fuerte en las primeras 50 horas del ensayo y a partir de este momento, la variación de masa comienza a estabilizarse, lo que indica que se ha formado un óxido que exhibe ciertas características de protección ya que su crecimiento con el tiempo es muy lento.

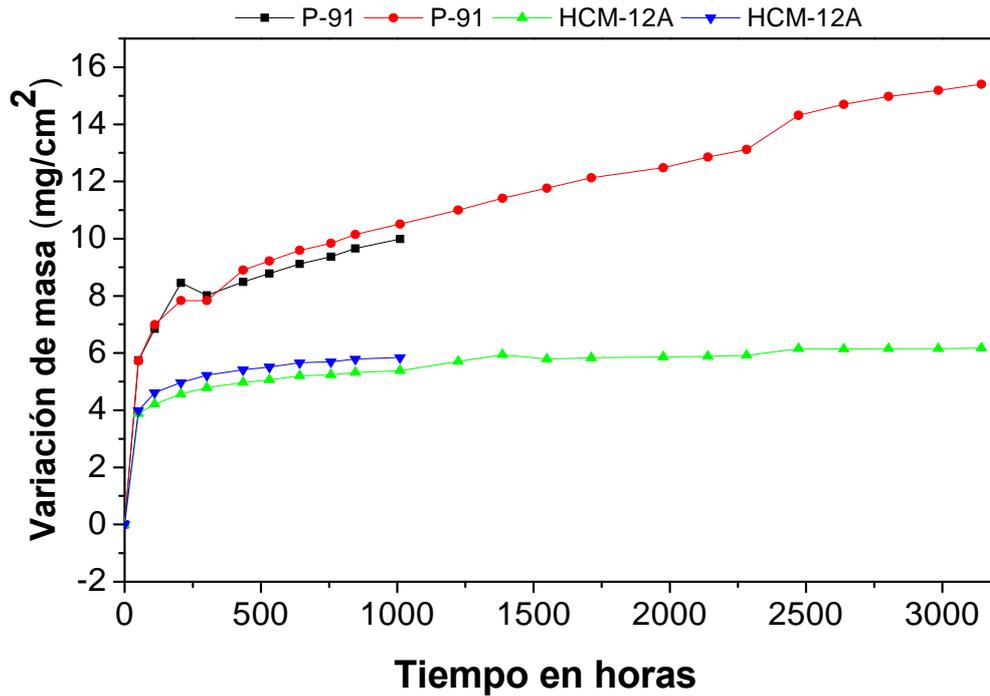


Figura 6.7. Variación de masa en función del tiempo de los aceros P-91 y HCM-12A a 650°C en atmósferas de vapor.

Para ajustar los datos experimentales se utilizó un modelo matemático de tipo exponencial, cuya expresión matemática es:

$$y = y_0 + A_1 * (1 - \exp(-x/t_1)) + A_2 * (1 - \exp(-x/t_2)) \quad (6.5)$$

Donde A_1 , y A_2 , es la amplitud y t_1 y t_2 son constantes.

En la figura 6.8 se muestran las curvas de ajuste obtenidas con este modelo matemático para ambos aceros y en la tabla 6.1 los parámetros obtenidos de dicho ajuste.

Este modelo permite predecir de forma aproximada la ganancia de masa por unidad de superficie que experimenta el material en función del tiempo para las condiciones en que fueron realizados los ensayos de oxidación. Esto es muy importante para realizar predicciones del posible tiempo de servicio de los componentes fabricados con estos materiales y que se encuentren expuestos bajo condiciones similares.

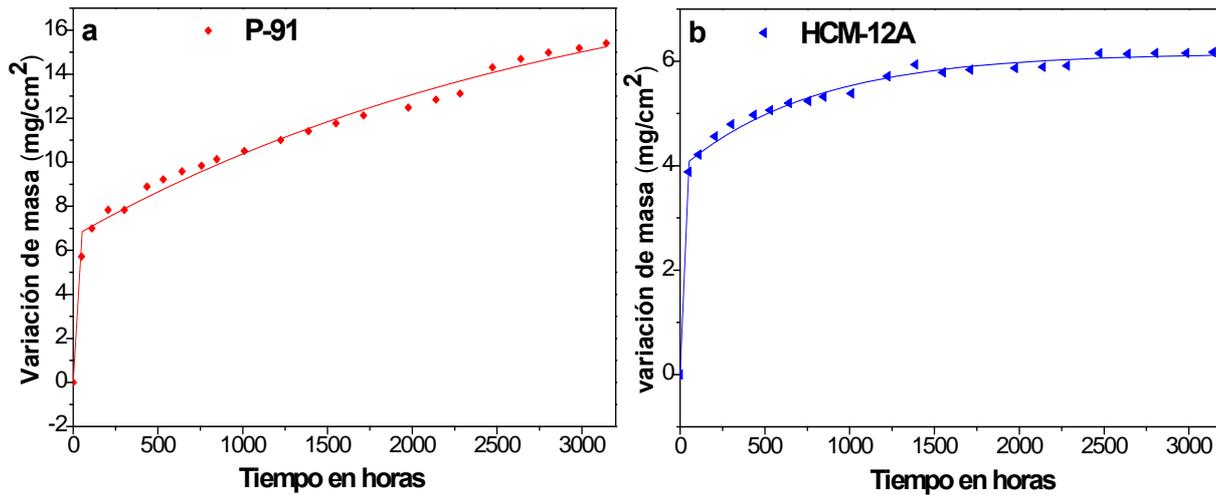


Figura 6.8. Ajuste matemático de la variación de masa en función del tiempo de los aceros P-91 y HCM-12A a 650⁰C en atmósferas de vapor

Tabla 6.1. Valores obtenidos del ajuste exponencial realizado sobre los gráficos de variación de masa frente a tiempo.

Material	y_0	A_1	t_1	A_2	t_2	Chi^2	R^2
Acero P-91	$-4,87e-12$	15,4181	3013,60	7,12664	1,29055	0,19335	0,98775
Acero HCM	$4,51e-14$	2,2171	791,165	3,9378	0,01415	0,01198	0,99432

6.1.2.1 Caracterización de los productos de la oxidación

Con el propósito de identificar la morfología y la naturaleza de las capas de óxido formadas sobre los aceros tras el ensayo de oxidación se han empleado diferentes técnicas como la microscopía óptica (MO) y electrónica de barrido (SEM/EDS) y la difracción de rayos X (DRX).

6.1.2.1.1 Difracción de rayos X

En la figura 6.9 se muestran los difractogramas de rayos X de los aceros P-91 y HCM-12A, después de haber estado sometidos a un ensayo de oxidación en vapor durante 1000 horas a 650 °C. En la figura 6.9 a) se puede ver el difractograma de la capa de óxido formada sobre el acero P-91. En él se han identificado los principales picos de difracción pertenecientes a la magnetita (Fe_3O_4) y algunos picos adicionales que han sido asociados con la espinela de $Fe-Cr$ de estequiometría $(Fe,Cr)_3O_4$.

En la figura 6.9 b) se puede apreciar el difractograma de la capa de óxido formada sobre el acero HCM-12A, donde se han identificado los principales picos de difracción pertenecientes a la magnetita Fe_3O_4 y, a diferencia del caso anterior, se han identificado también algunos picos pertenecientes al óxido mixto de $Fe-Cr$ con una estequiometría de $(Fe_{0,6},Cr_{0,4})_2O_3$.

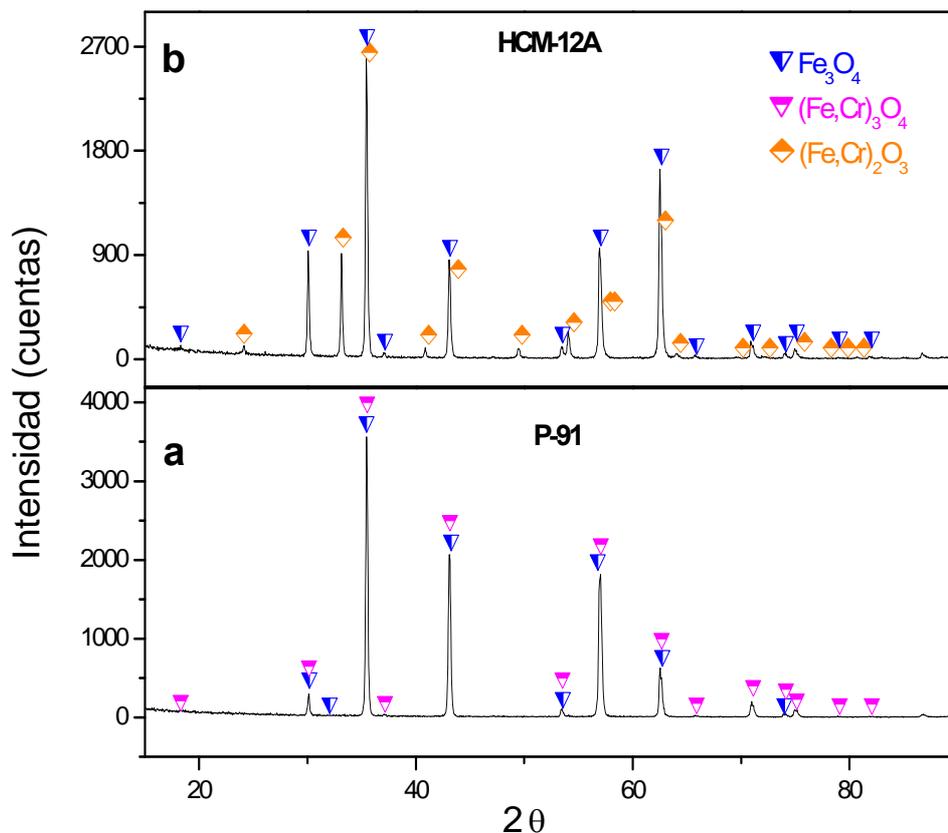


Figura 6.9. Difractogramas de rayos X realizados sobre las muestras oxidadas en vapor durante 1000 horas a 650 °C. a) P-91 y b) HCM-12A.



6.1.2.1.2 Estudio metalográfico de la morfología de los óxidos

Tras 1000 horas de ensayo, los sustratos de acero fueron examinados por MO y mediante SEM/EDS, con el objeto de observar la morfología del ataque producido y estudiar su relación con la ganancia de masa por unidad de superficie, la cual fue obtenida a partir de la evaluación de los resultados gravimétricos. La figura 6.10 muestra las secciones transversales de las capas de óxidos formadas sobre los aceros P-91 y HCM-12A. En ambos sustratos se aprecia que la capa de óxido está formada por dos capas que se encuentran separadas por una línea que posiblemente representa la superficie inicial del acero.

En el acero P-91, en la capa más externa o zona gris clara se observan una gran cantidad de poros y algunas grietas. El tamaño de esta capa tiene un espesor promedio de 38,8 μm . La capa interna o zona gris oscura es bastante compacta y menos porosa. La interfase formada entre el acero y la capa de óxido es muy irregular, además se aprecia que dicha capa está creciendo hacia el interior del sustrato. Esta capa de óxido tiene un espesor promedio de 35 μm . Por tanto el espesor total de la capa de óxido formada sobre el P-91 después de 1000 horas de ensayo es aproximadamente de 79 μm .

En el acero HCM-12A se observa también la presencia de dos capas. En la capa externa o zona gris clara se aprecia una gran cantidad de poros pero su espesor es menor, en torno a los 26 μm . La capa interna también, como en el caso del acero P-91, es bastante compacta y su interfase con el acero es muy irregular. Para este caso, esta capa tiene un espesor promedio de 22 μm , por lo que el espesor total de la capa de óxido formada sobre este acero es de aproximadamente 53 μm .

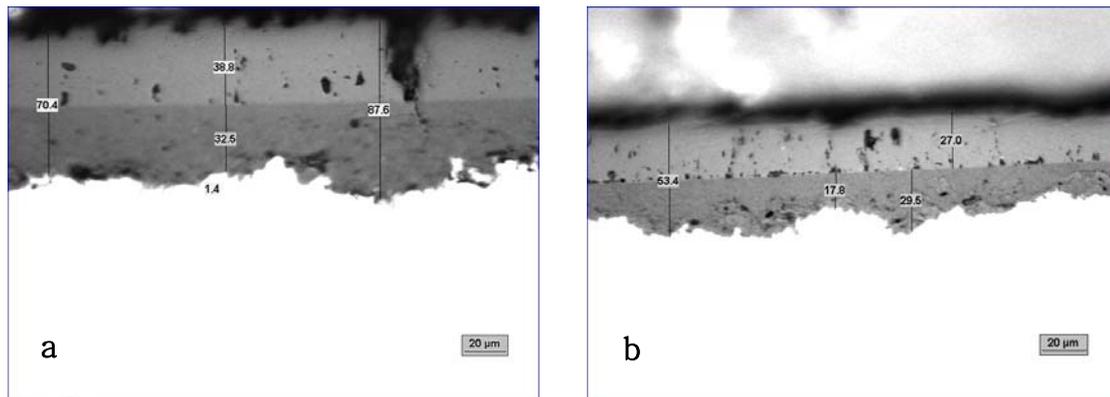


Figura 6.10. Micrografías obtenidas por microscopía óptica de la sección trasversal de la capa de óxido formada sobre los aceros a) P-91 y b) HCM-12A.

El análisis realizado mediante SEM/EDS, se muestra en la figura 6.11. Este análisis corresponde a las secciones transversales de las capas de óxidos formadas sobre las superficies de ambos aceros tras 1000 horas de ensayo a 650 °C. Los perfiles en línea efectuados sobre estas capas, revelan unas importantes variaciones composicionales en las capas de ambos aceros.

En el acero P-91, el análisis lineal muestra la variación del contenido de oxígeno, cromo y hierro a lo largo de la capa. En este gráfico se pueden observar dos zonas bien diferenciadas las cuales coinciden con las capas observadas por MO. La capa más externa, de acuerdo a este perfil, está formada fundamentalmente por un óxido de Fe con una pequeña incorporación de cromo, que ha sido identificado por DRX como (Fe_3O_4) . En la capa interior se aprecia un leve descenso en el contenido de O , un incremento en el contenido de Cr y una reducción del contenido de Fe . Por lo que, de acuerdo a la relación estequiométrica, se determinó que correspondía a una espinela mixta de $Fe-Cr$, que ha sido identificada por DRX como $(Fe,Cr)_3O_4$.

En el acero HCM-12A, el análisis lineal ha revelado que en función del contenido de Fe , Cr y O en las capas oxidadas, se pueden distinguir tres zonas bien diferenciadas. La composición de la capa externa, de acuerdo a la relación estequiométrica obtenida, se corresponde con un óxido de Fe , que ha sido identificado por DRX como (Fe_3O_4) . En la capa intermedia se aprecia un descenso

importante tanto en el contenido de O , como de Fe y un aumento en el contenido de Cr hasta valores próximos a los del Fe . Por lo que, de acuerdo a la relación estequiométrica halladas, se puede concluir que está formada por el óxido mixto $(Cr,Fe)_2O_3$ identificado por DRX como $(Fe_{0,6},Cr_{0,4})_2O_3$ (ficha 34-0412). Por último, hacia el interior de la capa de óxido, en la zona próxima al sustrato los valores de O , Fe y Cr tienen una estequiometría que corresponde con un óxido mixto cromo y hierro $(Fe,Cr)_2O_3$ que posiblemente corresponde al $(Cr_{1,3}, Fe_{0,7})O_3$.

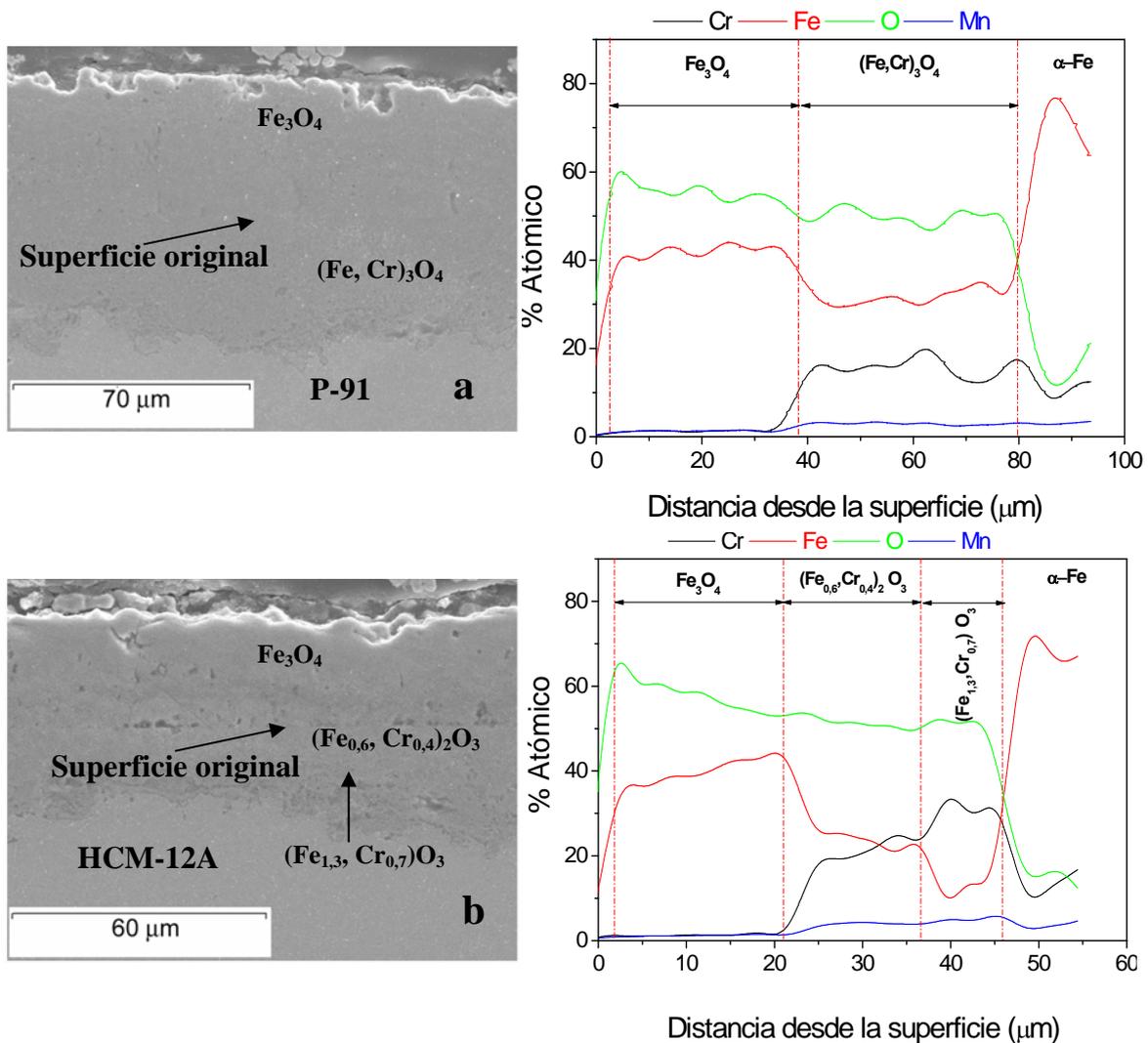


Figura 6.11. Micrografías obtenidas por SEM y análisis lineal de la sección transversal de la capa de óxido formada sobre los sustratos a) P-91 y b) HCM-12A.



Como ya se expuso en el apartado anterior, la capa de óxido formada sobre el acero HCM-12A, está constituida por dos subcapas de diferentes óxidos. La capa exterior está compuesta por magnetita Fe_3O_4 y la interior está formada por una mezcla de óxidos mixtos del tipo $(Fe,Cr)_2O_3$. La diferencia entre este acero y el acero P-91 está en la capa interna, siendo en el acero P-91 una espinela de Fe y Cr y en el acero HCM-12A, una mezcla de óxidos mixtos de Fe y Cr . Además en ambos aceros se observa la formación de una gran cantidad de poros en la interfase formada entre la subcapa de óxido interna y la externa. Algunos autores (203-205) sugieren que la aparición de estos poros puede ser ocasionada por:

- Una rápida difusión de cationes hacia el exterior que induce en la interfase formada entre la capa de magnetita y la de espinela mixta de $Fe-Cr$ un movimiento de vacantes, que se agrupan formando poros en dicha interfase.
- La formación de estos poros en la capa de óxido de Fe también podría ser producida por el vapor de H_2O . Las moléculas de H_2O difunden fácilmente a través de la capa de óxido hacia el interior, lo que puede provocar la formación de poros en la interfase formada entre la capa de magnetita y la de espinela mixta de $Fe-Cr$, debido a la formación de $Fe(OH)_2$. La evaporación de estas especies produce la formación de poros por lo que, el incremento de la presión parcial del vapor de H_2O aumentará el número de poros y grietas formados durante el proceso de oxidación (202).

Muchas investigaciones (7, 203, 204, 206-208) han tratado de explicar, los mecanismos de formación de las subcapas de óxido formadas sobre los aceros cuando se encuentran expuestos a atmósferas con vapor de agua a elevadas temperaturas. Se cree que la formación de estas subcapas de óxido, es debida a la pérdida de las propiedades protectoras de la capa de óxido inicialmente formada. Zurek y otros sugieren que a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ estas capas de óxido que se forman en los aceros ferríticos con contenidos de Cr entre 9-12% peso, crecen inicialmente por un mecanismo de difusión de cationes en la red de la magnetita. La difusión del Cr tanto en la aleación como en el óxido es tan lenta, que se puede considerar que permanece inmóvil. Por esta razón, ellos proponen que la incorporación del Cr en la capa interior



es producida por la oxidación de los carburos de Cr presentes en la aleación. Es decir, que bajo estas condiciones, el proceso de oxidación podría estar gobernado fundamentalmente por la oxidación selectiva de los carburos de Cr lo que favorece la formación de partículas de espinela $(Fe,Cr)_3O_4$. Por eso, la parte de la capa de óxido que está en contacto directo con el acero, por lo general está constituida por una mezcla heterogénea de wustita, de precipitados ricos en cromo, Cr_2O_3 y por la espinela mixta de $Fe-Cr$ (204).

El incremento de la temperatura a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ó $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocasiona un aumento de la velocidad de oxidación. Este hecho es debido a que se produce un aumento de la difusión del Cr , por tanto la oxidación selectiva del Cr es más pronunciada que a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Como consecuencia de esto, se forma una capa irregular de una espinela rica en Cr en el interior de la capa de óxido. La formación y morfología de esta capa puede ser explicada de acuerdo a la siguiente secuencia (204):

- La oxidación selectiva del cromo permite la formación de la capa de espinela $Fe-Cr$ en la interfase formada entre la capa de óxido y la aleación. Esto ocasiona una reducción del contenido de Cr en la aleación adyacente a la capa. En el momento en que el contenido de Cr en esta región se reduzca a valores críticos, la formación de la capa de espinela no puede continuar, por lo que, el proceso de oxidación continúa vía formación de la magnetita. La formación de esta capa de óxido de Fe hace que, gradualmente en esta región, se tenga suficiente cantidad de Cr que permita nuevamente que se inicie el proceso de formación de la capa de espinela. Este proceso se sigue repitiendo y es el que permite que se formen capas de óxido con un tipo de morfología como la observada en el caso del acero P-91 (204).
- En los aceros con más altos contenidos de Cr , la cantidad de este elemento es lo suficientemente alta como para permitir la formación de una capa de óxido rica en Cr , más estable y con un mayor carácter protector. La formación de esta capa hace que se reduzca la velocidad de oxidación del acero, por lo que, su crecimiento es más lento y podría estar gobernado por los procesos de transporte a través de la capa (204).



Los resultados experimentales han confirmado la simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman en los sustratos de acero durante el proceso de oxidación en atmósfera de 100 % vapor de agua (ver figura 6.12), debido a que por las diferentes técnicas de análisis utilizadas SEM/EDS, y DRX se ha identificado que las capas de óxido están formadas por una capa externa de Fe_3O_4 en ambos aceros y una capa interna de espinela de $Fe-Cr$ del tipo $(Fe,Cr)_3O_4$ en el P-91 y una capa de óxido mixto $Fe-Cr$ del tipo $(Fe,Cr)_2O_3$ que no ha sido determinada en la simulación.

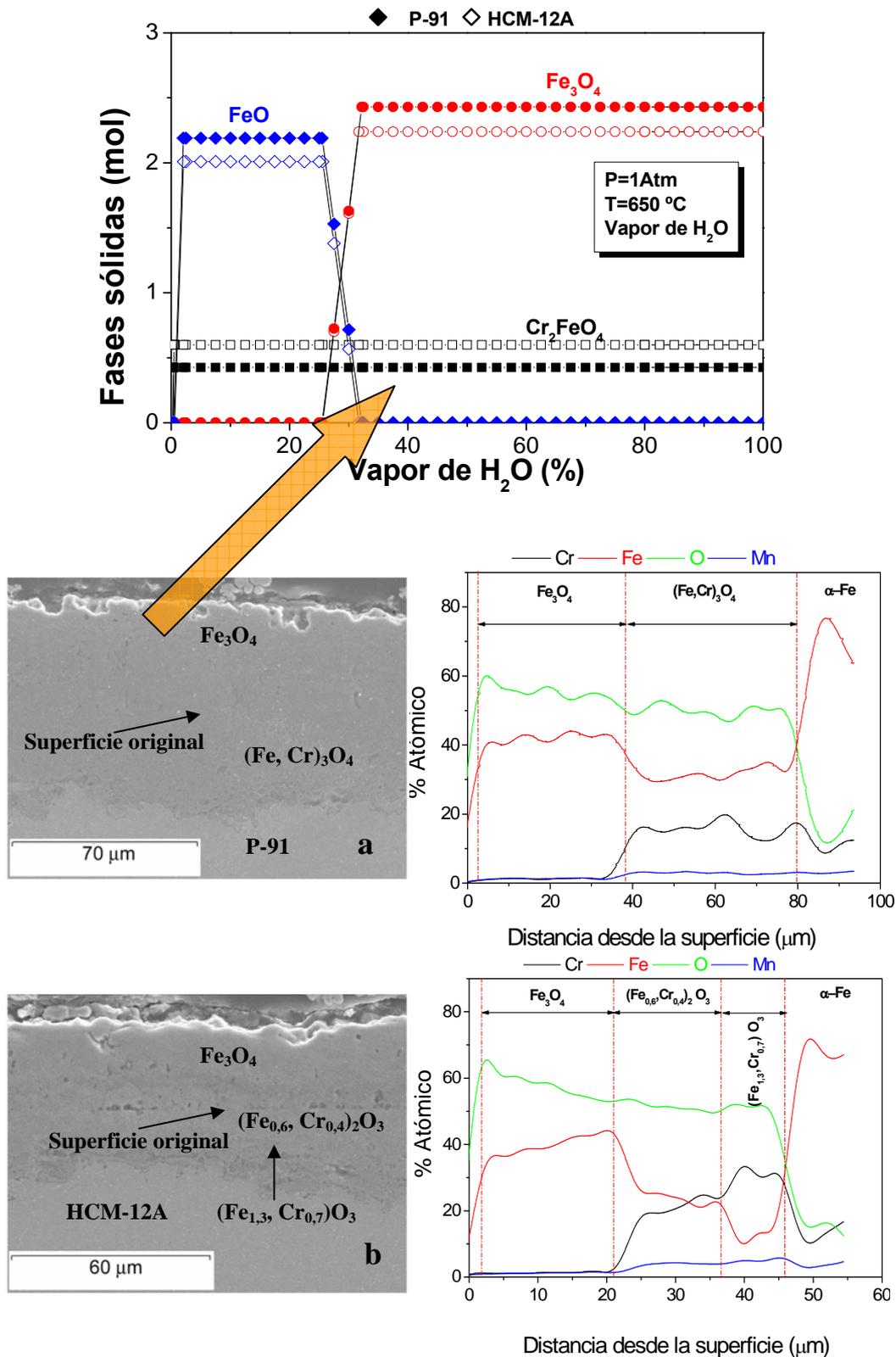


Figura 6.12. Validación de la simulación termodinámica de las fases sólidas formadas durante el proceso de oxidación en una atmósfera de 100% vapor de agua a 650 °C, para ambos aceros.



El análisis de los resultados obtenidos de los dos aceros muestra que exhiben comportamientos diferentes frente a la oxidación en condiciones de vapor a una temperatura de 650 °C. Se ha visto que de estos dos aceros, el acero HCM-12A es el que tiene una mayor resistencia a la oxidación en vapor a 650 °C. El mayor contenido de *Cr* de este acero, es el que le proporciona una mayor resistencia a la oxidación bajo estas condiciones.

El mejor comportamiento observado en el HCM-12A, es debido a la formación de la capa de óxido interna constituida por la mezcla de óxidos mixtos *Fe-Cr* ($(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2O_3$ y $(Fe_{0,7},Cr_{1,3})O_3$). Se observa que la mezcla de óxidos mixtos formada en este acero es más protectora que la capa de espinela $(Fe,Cr)_3O_4$ formada en el acero P-91.

6.1.3 Ensayos de oxidación en vapor de los sustratos con recubrimiento

Los resultados obtenidos de los gráficos de variación de masa frente a tiempo se han representado en la figura 6.13, para el acero P-91 recubierto con *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* y *Si*. Se aprecia que los sustratos recubiertos con *Si* experimentan un aumento importante de su masa en las primeras 50 horas de ensayo, indicando un fuerte proceso de oxidación inicial. A partir de este momento se inicia un proceso de oxidación con una cinética más lenta, hasta las 400 horas. En este punto la variación de masa se estabiliza lo que indica que se ha formado un óxido sobre la superficie del acero que lo está protegiendo. También se observa que la ganancia de masa de las muestras recubiertas con *Si* es aproximadamente 9 veces mayor que la ganancia de masa de los sustratos recubiertos con *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*.

En la figura 6.13 b) se representa una ampliación del gráfico de la variación de la masa de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*. Se puede apreciar que estos recubrimientos exhiben un comportamiento muy similar, ya que sus respectivas curvas de variación de masa están muy próximas entre sí. También se ve que la variación de masa en estas muestras es mínima, lo que indica que el crecimiento de la capa de óxido es muy lento. Además, se observa que durante las primeras 1000 horas del ensayo experimentan un pequeño aumento de masa. A partir de este punto,

la masa continúa incrementándose con el tiempo pero con una cinética un poco más lenta.

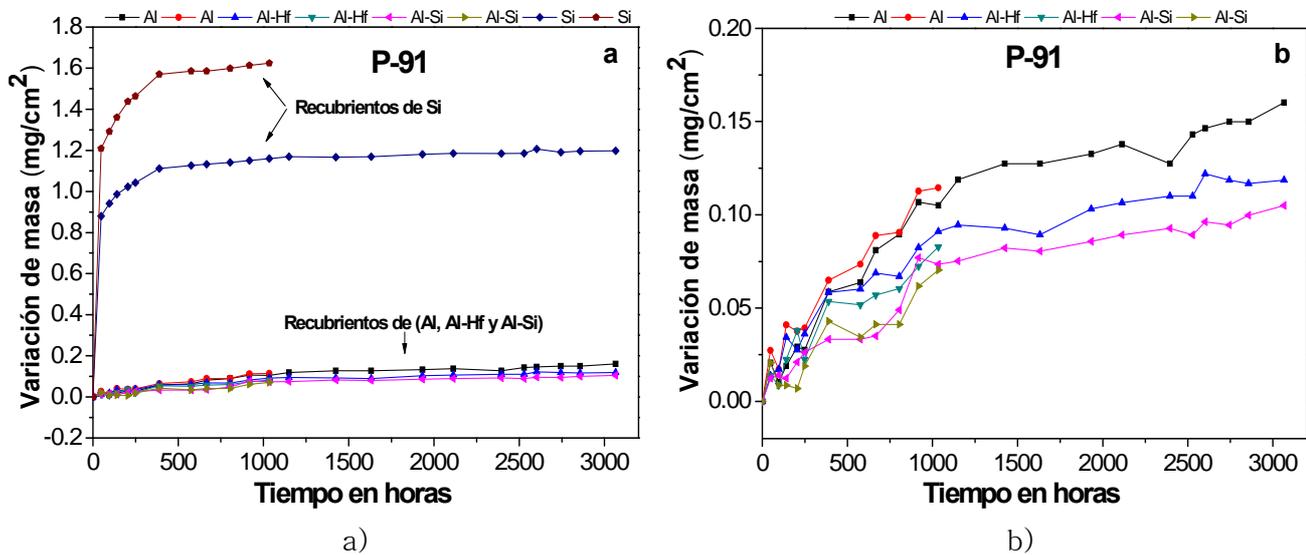


Figura 6.13. Variación de masa en función del tiempo para el acero P-91 recubierto con Al, Al-Hf, Al-Si y Si tras 3000 horas de ensayo a 650 °C en condiciones de vapor. b) detalle ampliado de los recubrimientos de Al, Al-Hf y Al-Si.

La figura 6.14 muestra los resultados obtenidos, para el acero HCM-12A recubierto con Al, Al-Hf, Al-Si y Si. Se aprecia que los sustratos recubiertos con Si presentan un comportamiento bastante similar al observado en los recubrimientos de Si depositados sobre el acero P-91. En esta figura se puede ver que estas muestras sufren un aumento importante de su masa durante las primeras 50 horas de ensayo. A partir de este punto se aprecia que el proceso de oxidación continúa con una cinética más lenta hasta alcanzar las 400 horas de ensayo. En este punto se observa que la variación de masa casi no varía. Por tanto, esto indica que el óxido formado sobre la superficie del acero, está ejerciendo su función como barrera protectora, retardando así el proceso de oxidación del material. Por otra parte, en este gráfico también se aprecia que la ganancia de masa de las muestras recubiertas con Si es aproximadamente 11 veces mayor que la ganancia de masa de los sustratos recubiertos con Al, Al-Hf y Al-Si.

En la figura 6.14 b) se representa una ampliación del gráfico de la variación de masa de los recubrimientos de Al, Al-Hf y Al-Si. Se observa que estos



recubrimientos presentan un comportamiento muy similar ya que sus respectivas curvas de variación de masa están muy próximas entre sí. Además, se aprecia que la variación de masa que sufren estas muestras es mínima, por tanto, esto indica que el crecimiento de la capa de óxido es muy lento. También se ve que durante las primeras 1000 horas de ensayo las muestras experimentan un pequeño aumento de masa. A partir de este punto la masa continúa incrementándose con el tiempo pero con una cinética más lenta. En caso del recubrimiento de *Al-Si* se ve que durante las primeras horas de ensayo su ganancia de masa es muy superior a la observada en los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf*. Sin embargo, después de este periodo inicial, la capa tiende a estabilizarse y su crecimiento es muy lento a partir de dicho punto.

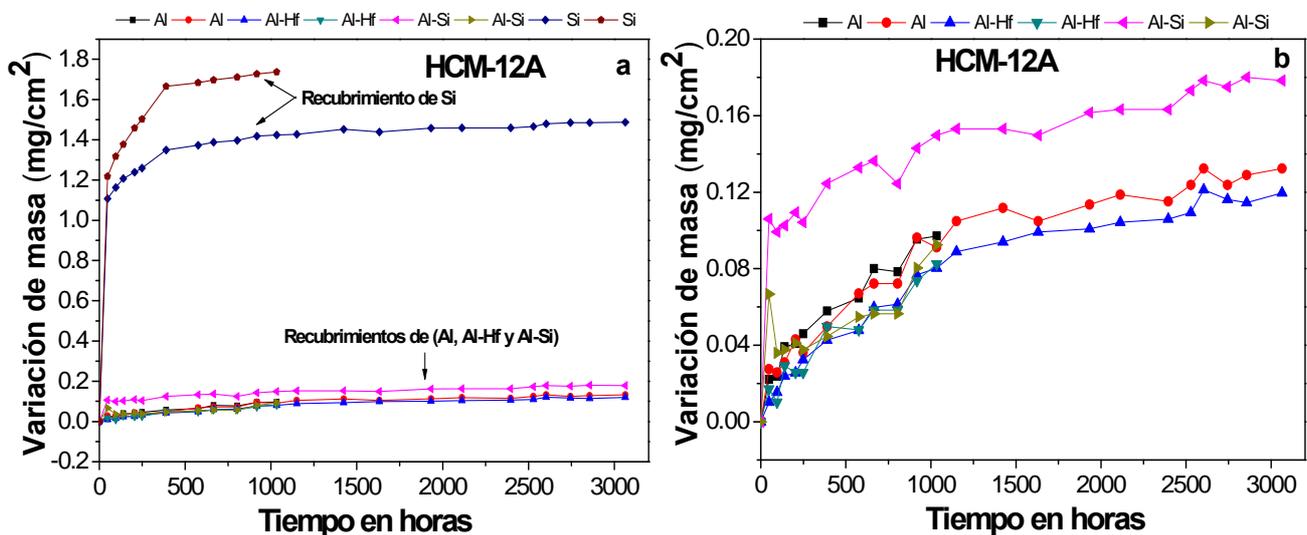


Figura 6.14. Variación de masa en función del tiempo del acero HCM-12A recubierto con *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* y *Si* tras 3000 horas de ensayo a 650 °C en condiciones de vapor. b) detalle ampliado de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*.



6.1.3.1 Caracterización de los productos de la oxidación formados sobre los sustratos recubiertos.

6.1.3.1.1 Difracción de rayos X

A continuación se van a mostrar los resultados obtenidos por difracción de rayos X en incidencia normal y en incidencia rasante, realizados sobre los dos aceros el P-91 y el HCM-12A recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf*, y *Al-Si* después de haber estado sometidos a la oxidación en vapor durante 1000 horas a 650 °C.

En los difractogramas de incidencia normal (figuras 6.15 a) y b) y (figuras 6.16 a) y b)) realizado sobre los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf*, se han identificado los compuestos *FeAl* y *Fe₃Al*. En incidencia rasante además de estos dos compuestos, se ha podido identificar los picos correspondientes a la alfa alúmina (α -*Al₂O₃*).

Para el recubrimiento de *Al-Si*, en el difractograma de incidencia normal realizado para el acero P-91 (figura 6.15 c)) se han identificado los compuestos *FeAl*, *Fe₃Al*, y también se han detectado los picos pertenecientes al material base (α -Fe). En incidencia rasante se han identificado los mismos picos que en incidencia normal y también los picos correspondientes a la alfa alúmina (α -*Al₂O₃*). Por otro lado para el acero HCM-12A, en incidencia normal (figura 6.15 c)) se han identificado los compuestos *FeAl*, *Fe₃Al*, y también se han detectado los picos pertenecientes al material base (α -Fe). En incidencia rasante se han identificado los mismos picos que en incidencia normal y además los picos correspondientes a la alfa alúmina (α -*Al₂O₃*) y a la hematita α -*Fe₂O₃*.

En las figuras 6.15 d) y 6.16 d) se muestran los difractogramas de incidencia normal y de incidencia rasante para el recubrimiento de *Si*. En ambos casos se han identificado los picos de difracción de los dos óxidos de hierro, la hematita α -*Fe₂O₃* y la magnetita *Fe₃O₄*.

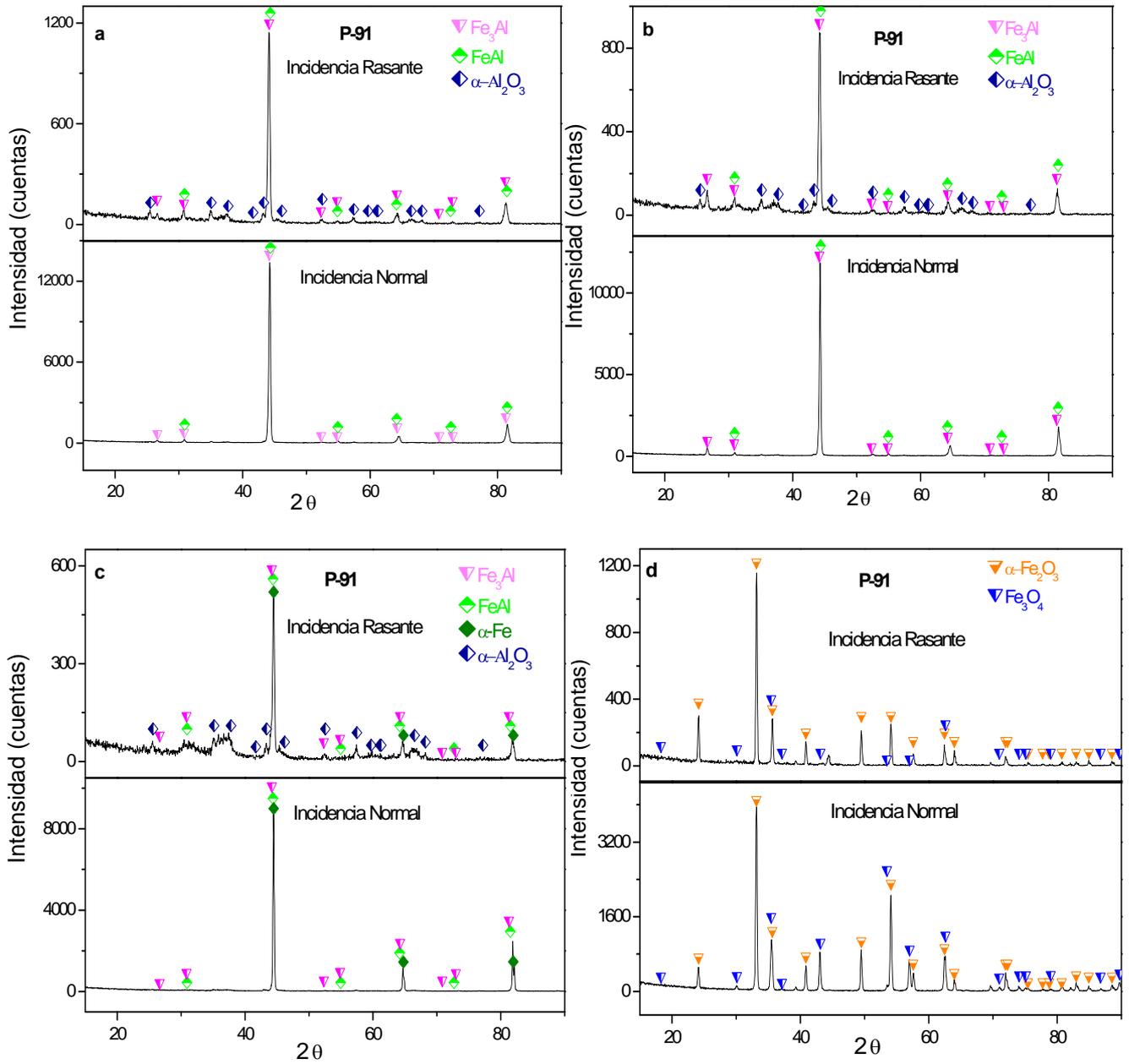


Figura 6.15. Difractogramas de rayos X realizados sobre la muestra de acero P-91 recubierta con: a) Al, b) Al-Hf c) Al-Si d) Si.

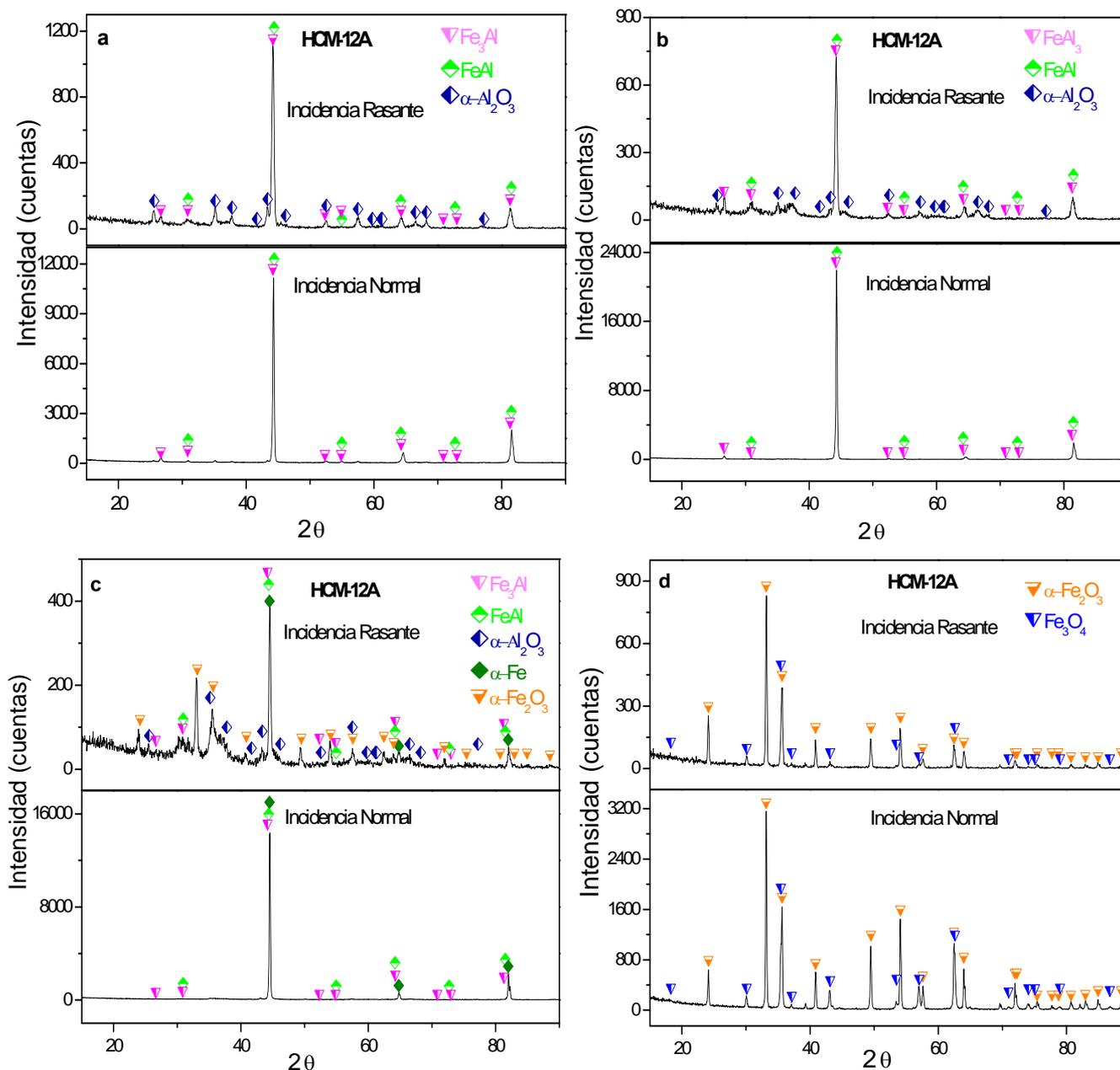


Figura 6.16. Difractogramas de rayos X realizados sobre la muestra de acero HCM-12A recubierta con: a) Al, b) Al-Hf c) Al-Si y d) Si

6.1.3.2.2 Estudio metalográfico de la morfología de los óxidos

Tras 1000 horas de ensayo a 650 °C en una atmósfera de vapor, los sustratos de los aceros recubiertos fueron examinados mediante SEM/EDS, con el objeto de estudiar la morfología de los óxidos formados. En las figura 6.17 y 6.18 se muestran las secciones transversales de las capas de óxido formadas sobre el acero P-91 y el



acero HCM-12A recubiertos con *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* y *Si*. Los análisis lineales efectuados sobre estos sustratos recubiertos con *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* y *Si* muestran que estas capas se encuentran formadas por diferentes zonas bien diferenciadas.

- ❖ En los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf* depositados sobre ambos aceros, se ha comentado anteriormente que presentan un comportamiento muy similar bajo estas condiciones de oxidación y de acuerdo a los resultados obtenidos en estas capas se distinguen las siguientes zonas:
 - La zona 1 es la más externa y está constituida por una pequeña capa de óxido de *Al*, que ha sido identificada por difracción de rayos X de incidencia rasante como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
 - La zona 2 o intermedia, ubicada justo debajo de esta pequeña capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, está formada por una mezcla de compuestos el $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})\text{Al}$ y el $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_3\text{Al}$ identificadas por DRX como *FeAl* y *Fe₃Al* respectivamente. En la interfase entre esta zona y la zona 3 se observa la formación de poros, los cuales se han formado debido a los procesos de interdifusión de *Fe*, *Cr* y *Al* durante el proceso de oxidación. En estos perfiles en línea también se aprecia una caída del contenido de *Fe* y *Cr* y un aumento de *Al* y *O*, lo que indica que dentro del poro se ha formado una capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, en las micrografías también se puede ver la presencia de algunas grietas que se formaron como consecuencia del proceso de oxidación. En el interior de estas grietas, se puede ver que también se ha formado una fina capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que ha evitado que se produjese un ataque localizado de los sustratos de acero en dichos puntos.
 - La zona 3 está formada por el compuesto $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_3\text{Al}$.
 - En la zona 4 o más interna se observan algunos precipitados aciculares de nitruros de *Al* que se habían formado durante el proceso de tratamiento térmico.



- ❖ En el recubrimiento de *Al-Si* sobre el acero P-91 se distinguen 3 zonas al igual que en los casos anteriores:
 - La zona 1 está formada por una pequeña capa de color gris oscuro que, como en los dos casos anteriores, está constituida por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, debajo de esta capa de alúmina se observa la presencia del $(\text{Fe}_{0,8},\text{Cr}_{0,2})(\text{Al}_{0,9},\text{Si}_{0,1})$ identificado por DRX como *FeAl*. El espesor que tiene dicha zona es un 1 μm aproximadamente en ambos aceros.
 - La zona 2 o zona intermedia situada justo debajo de la zona 1, se encuentra formada por la mezcla de compuestos $(\text{Fe}_{0,8},\text{Cr}_{0,2})_3(\text{Al}_{0,9},\text{Si}_{0,1})$ y $\alpha\text{-Fe(Al)}$ identificados por DRX como *Fe₃Al* y $\alpha\text{-Fe}$ respectivamente.
 - La zona tres presenta una gran cantidad de precipitados aciculares que como en los dos casos anteriores corresponden a nitruros de *Al*. En este caso a diferencia de los dos casos anteriores no se observa la formación de grietas.
- ❖ En el recubrimiento de *Si* se pueden distinguir 3 zonas:
 - Una zona exterior formada por una mezcla de óxidos de *Fe* que corresponden a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y a la Fe_3O_4 , los cuales han sido identificados por DRX.
 - Una zona intermedia constituida por una fina capa, donde se aprecia un aumento del contenido de *Si* de manera importante, por tanto, es posible que se haya formado una delgada capa de óxido de *Si* y su espesor es aproximadamente de 1 μm .
 - Una zona interna constituida por una mezcla de óxidos mixtos de *Fe-Cr*, que posiblemente corresponden a los compuestos $(\text{Fe}_{0,6},\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ y al $(\text{Fe}_{0,7},\text{Cr}_{1,3})\text{O}_3$. El espesor aproximado de esta zona es de 7,3 μm en el P-91 y de 3 μm para el acero HCM-12A.

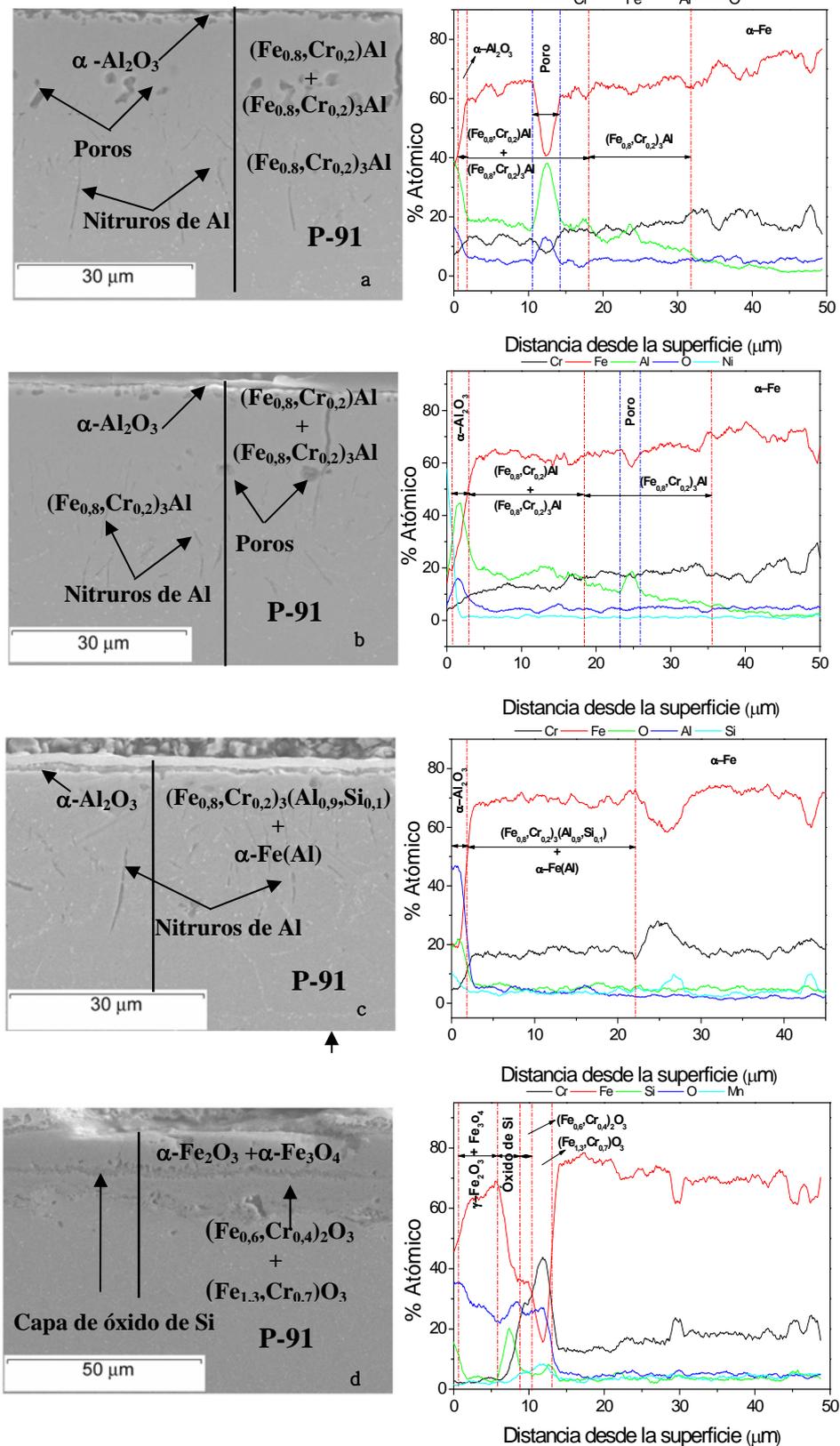


Figura 6.17. Micrografías obtenidas por SEM y análisis lineal de la sección transversal de las capas de óxido formadas sobre el acero P-91 recubierto a) Al, b) Al-Hf c) Al-Si y d) Si.

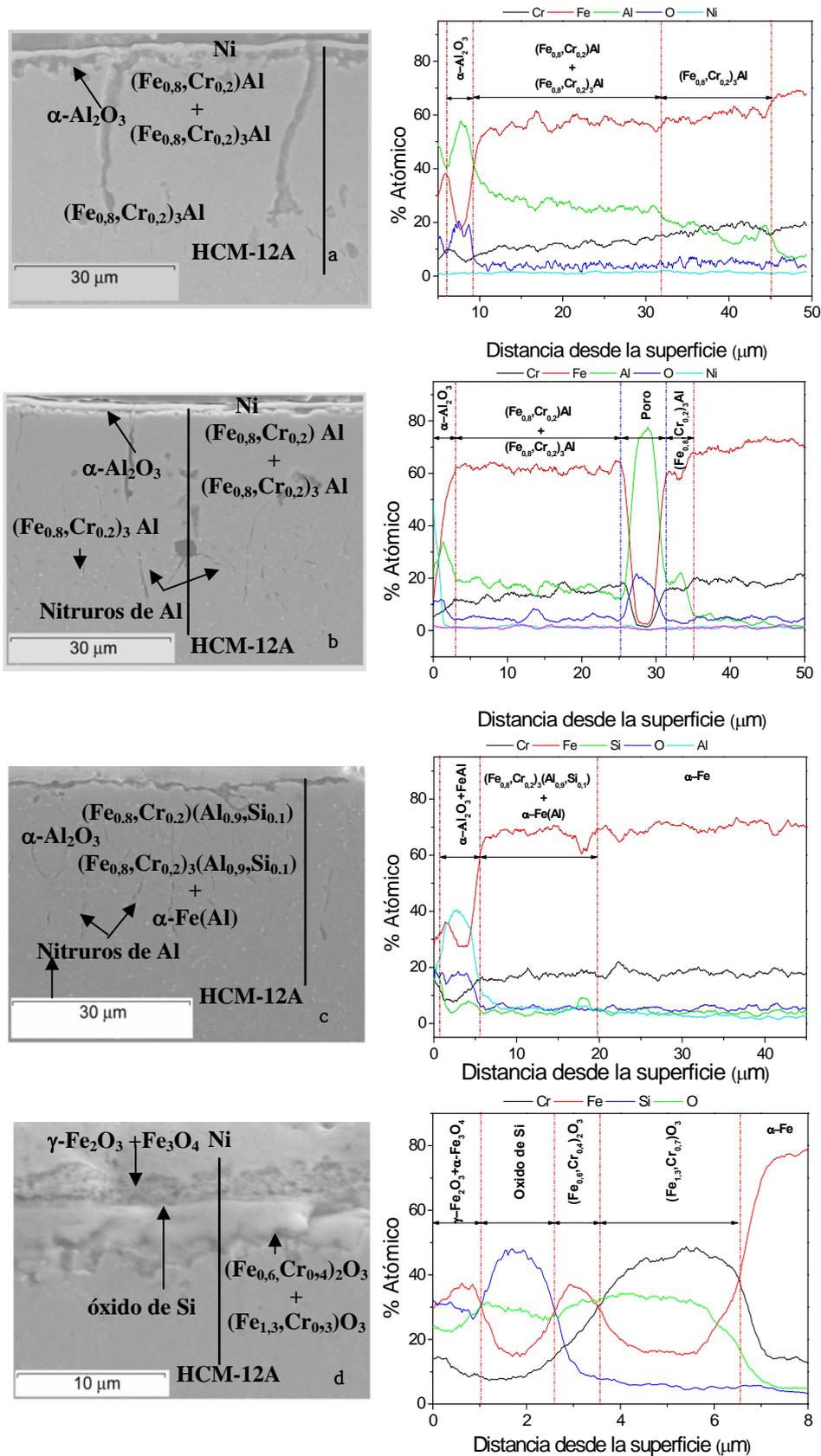


Figura 6.18. Micrografías obtenidas por SEM y análisis lineal de la sección transversal de las capas de óxido formadas sobre el acero HCM-12A recubierto a) Al, b) Al-Hf c) Al-Si y d) Si.



Los resultados experimentales coinciden con los obtenidos en la simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman durante el proceso de oxidación de los aceros recubiertos con *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*, en atmósfera de 100 % vapor de agua (ver figura 6.19), debido a que por las diferentes técnicas de análisis utilizadas SEM/EDS, y DRX se ha identificado que las capas de óxido están formadas por una capa externa de óxido $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y por una capa interna de recubrimiento compuesto por: $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})\text{Al}$, $(\text{Fe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2})_3\text{Al}$ y $\alpha\text{-Fe(Al)}$.

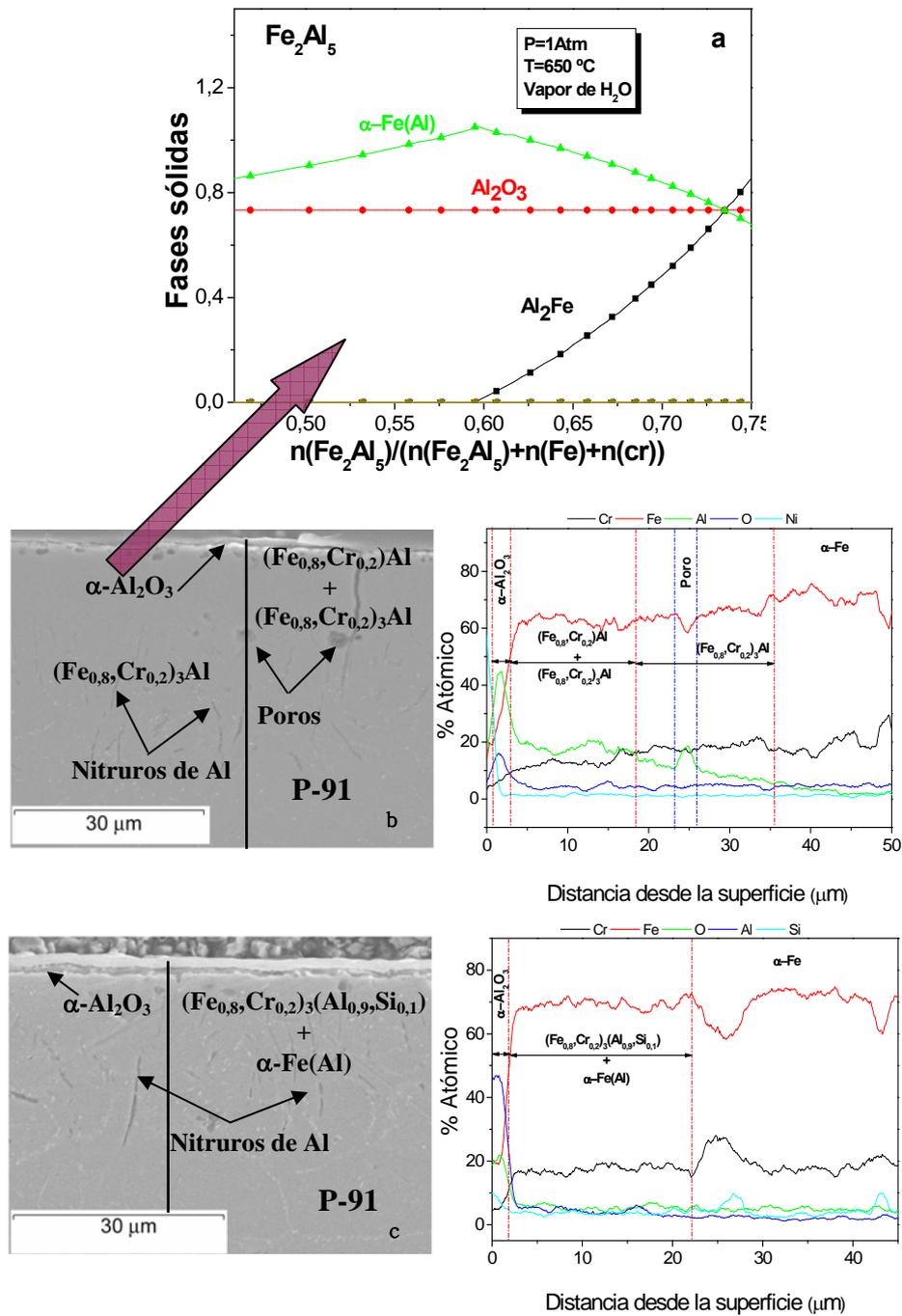


Figura 6.19. Validación de la simulación termodinámica de las fases sólidas formadas durante el proceso de oxidación en una atmósfera de 100% vapor de agua a $650\text{ }^\circ\text{C}$, para los aceros recubiertos con Al, Al-Hf y Al-Si.



Los resultados experimentales han permitido validar de la simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman durante el proceso de oxidación de los aceros recubiertos con *Si*, en atmósfera de 100 % vapor de agua (ver figura 6.20), debido a que por las diferentes técnicas de análisis utilizadas SEM/EDS, y DRX se ha identificado que las capas de óxido están formadas por una capa externa de Fe_3O_4 y $\alpha-Fe_2O_3$ y por una capa intermedia de óxido de *Si* y por una interna de una espinela de *Fe-Cr* en el acero P-91 y un óxido mixto para el acero HCM-12A.

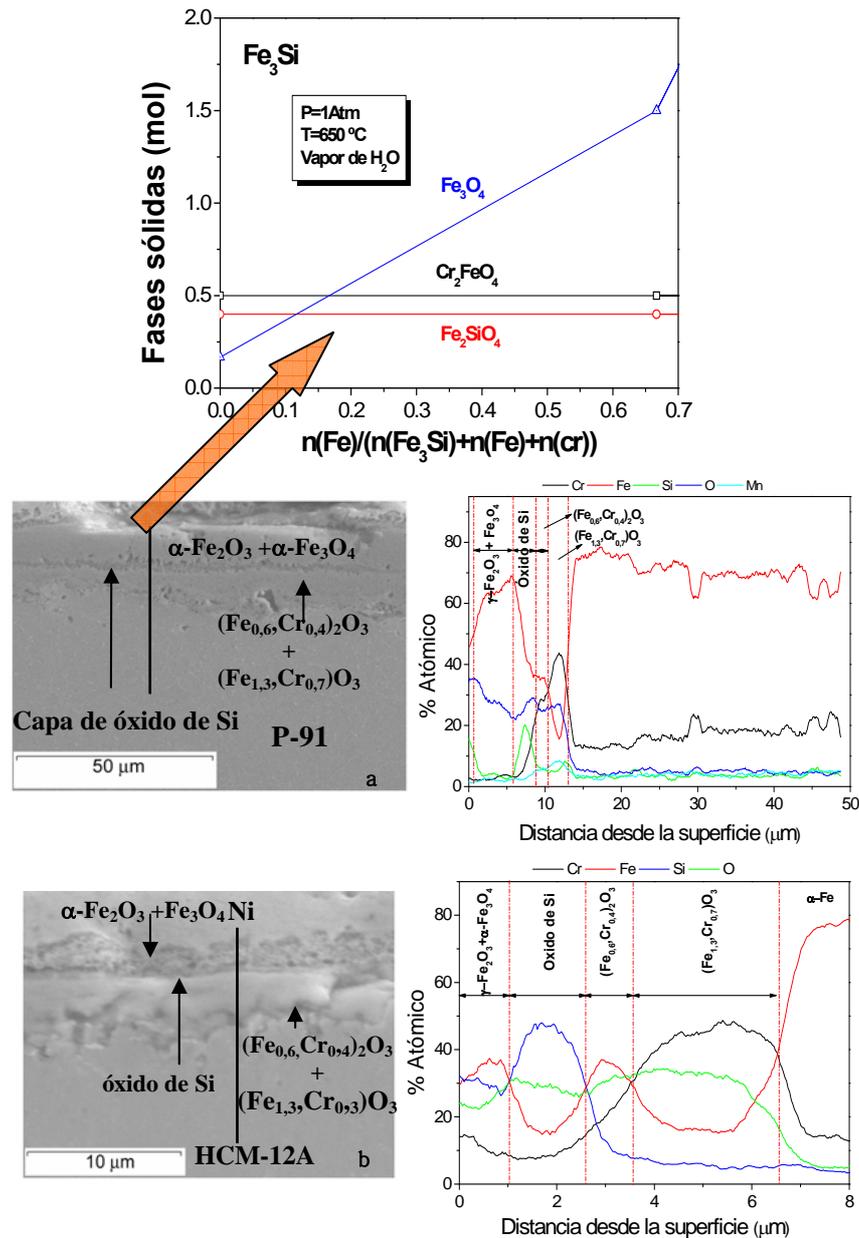


Figura 6.20. Validación de la simulación termodinámica de las fases sólidas formadas durante el proceso de oxidación en una atmósfera de 100% vapor de agua a 650°C , para los aceros recubiertos con *Si*.

En la figura 6.21 se muestra un gráfico comparativo de la variación de la variación de masa con el tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*. En el gráfico se puede observar que la variación de la masa en función del tiempo de los aceros recubiertos es muy pequeña, comparada con la de los aceros sin recubrir. Esto es debido a la formación de una capa externa protectora de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (139, 141, 142, 209-211) que impide la oxidación del material.

Por tanto se puede concluir que los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si* ejercen un efecto positivo en estos aceros, ya que permiten aumentar su resistencia a la oxidación en atmósferas con altos contenidos de vapor de agua.

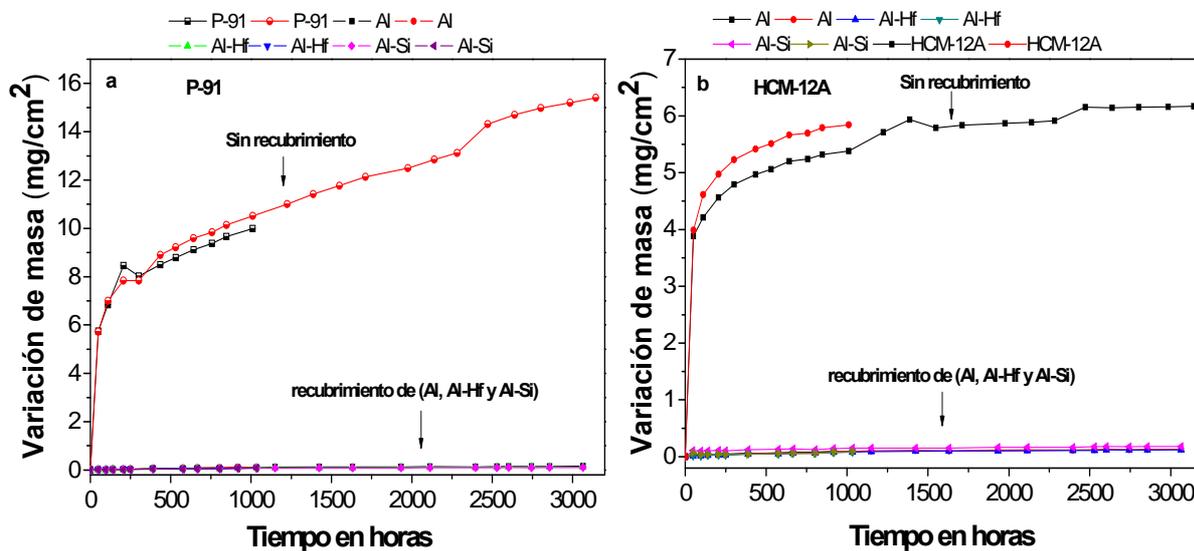


Figura 6.21. Variación de masa en función del tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si* a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

En la figura 6.22 se muestra un gráfico comparativo de la variación de la masa con el tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con *Si*. Se puede observar que la variación de la masa en función del tiempo de los aceros recubiertos comparada con la de los aceros sin recubrir es 10 veces menor en el P-91 y 5 veces menor en el HCM-12A.

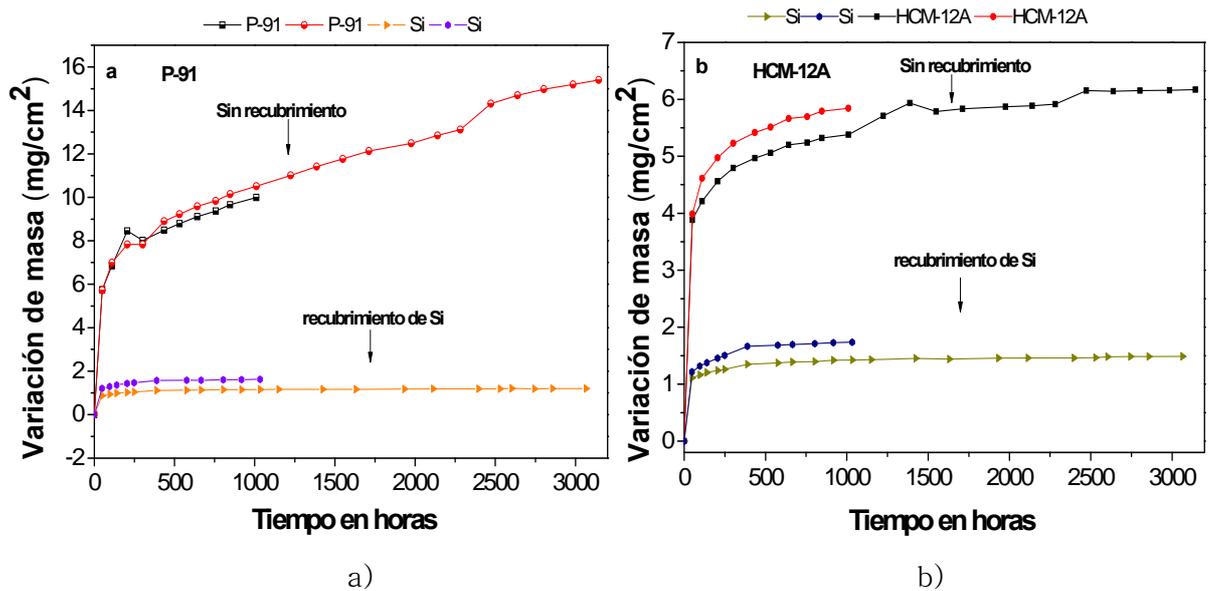


Figura 6.22. Variación de masa en función del tiempo de los aceros sin recubrimiento y recubiertos con Si a) para el acero P-91 y b) para el acero HCM-12A.

El recubrimiento de Si mejora el comportamiento de los dos aceros frente a la oxidación en vapor de agua a 650 °C. Las capas de óxido formadas sobre los aceros recubiertos tienen un espesor aproximado de 24,5 μm en el acero P-91 y de 6,7 μm en el acero HCM-12A y se encuentran formadas por una capa externa de óxidos de Fe ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4), una intermedia de óxido de Si y una capa interior constituida por la mezcla de óxidos mixtos del tipo $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ y $(\text{Fe}_{0,7}\text{Cr}_{1,3})\text{O}_3$. A diferencia de los aceros recubiertos, las capas de óxido formadas sobre los aceros presentan unos espesores muy superiores (79 μm en el acero P-91 y 53 μm en el acero HCM-12A). Estos resultados confirman las diferencias encontradas en el estudio de la variación de masa en función del tiempo, en los cuales se observa que la ganancia de masa de los aceros es muy superior a la de las muestras recubiertas. Las capas formadas sobre ambos aceros están compuestas por una capa externa de Fe_3O_4 y por otra interna de espinela de Fe-Cr del tipo $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ en el acero P-91 y por la mezcla de óxidos mixtos de Fe-Cr del tipo $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$, en el acero HCM-12A. Por tanto, se puede concluir que la mejora en el comportamiento frente a la oxidación observada en estos aceros recubiertos es debida a la formación de una pequeña capa de óxido de Si que permite la formación de la mezcla de óxidos mixtos de Fe-Cr que aumentan la resistencia a la oxidación de estos aceros. Estos resultados están de acuerdo con trabajos previos en los cuales se ha encontrado que el incremento del



contenido de *Si* en los aceros con contenidos de *Cr* del 9% peso reducen la cantidad de *Cr* necesaria para la formación de una capa protectora de Cr_2O_3 y se reduce la velocidad de oxidación en condiciones de vapor (212-216).

De acuerdo a estos resultados, se podría concluir que la capa de óxido de *Si* está actuando como barrera de difusión evitando la difusión del *Fe* y el *Cr* hacia la superficie. Esto permite que se aumente el contenido de *Cr* en la interfase entre el acero y la capa de óxido. Cuando el vapor alcanza por difusión la superficie del acero enriquecida en *Cr* reacciona con ésta, y se forma la capa protectora de óxidos mixtos de *Fe-Cr* del tipo $(Fe, Cr)_2O_3$.

6.1.4 Discusión

Por tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos y a los datos obtenidos en la bibliografía para condiciones de oxidación en atmósferas con vapor de agua (7, 204, 208), se propone un posible mecanismo para el crecimiento de las capas de óxido en aceros con contenidos de *Cr* entre 9-12% en peso en atmósferas de 100% vapor de agua a 650 °C. En la figura 6.23 se presenta el diagrama esquemático que ilustra el proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento P-91 y HCM-12A.

- Inicialmente, se produce la formación de una capa protectora rica en *Cr*, que consiste en un óxido mixto de *Fe-Cr* $(Fe, Cr)_2O_3$ y una espinela mixta de *Fe-Cr* $(Fe, Cr)_3O_4$, en la que la relación estequiométrica de *Fe/Cr* es superior a 1/4. Esta capa es muy fina y la velocidad de oxidación es muy baja.
- A medida que pasa el tiempo, la capa rica en *Cr* se rompe localmente, debido posiblemente a la disminución del contenido de *Cr* en dicha capa de óxido, lo que ocasiona la reducción de la relación *Cr/Fe* en la capa de espinela inicialmente formada. Como consecuencia de esto, se produce la formación de una capa de magnetita, debido a la elevada difusión de los átomos de *Fe* hacia el exterior.



- Posteriormente, se produce el crecimiento de la capa interna de óxido mixto o de espinela de $Fe-Cr$ debido al aumento del contenido Cr en la interfase entre el óxido y el metal.
- La reducción del contenido de Cr en la espinela o en el óxido mixto hace que se forme rápidamente una nueva capa de magnetita, como consecuencia de la rápida difusión de Fe hacia el exterior. La rápida difusión de cationes hacia el exterior induce en la interfase un movimiento de vacantes, las cuales tienden agruparse formando poros en la interfase entre la superficie del metal original y la capa de óxido.

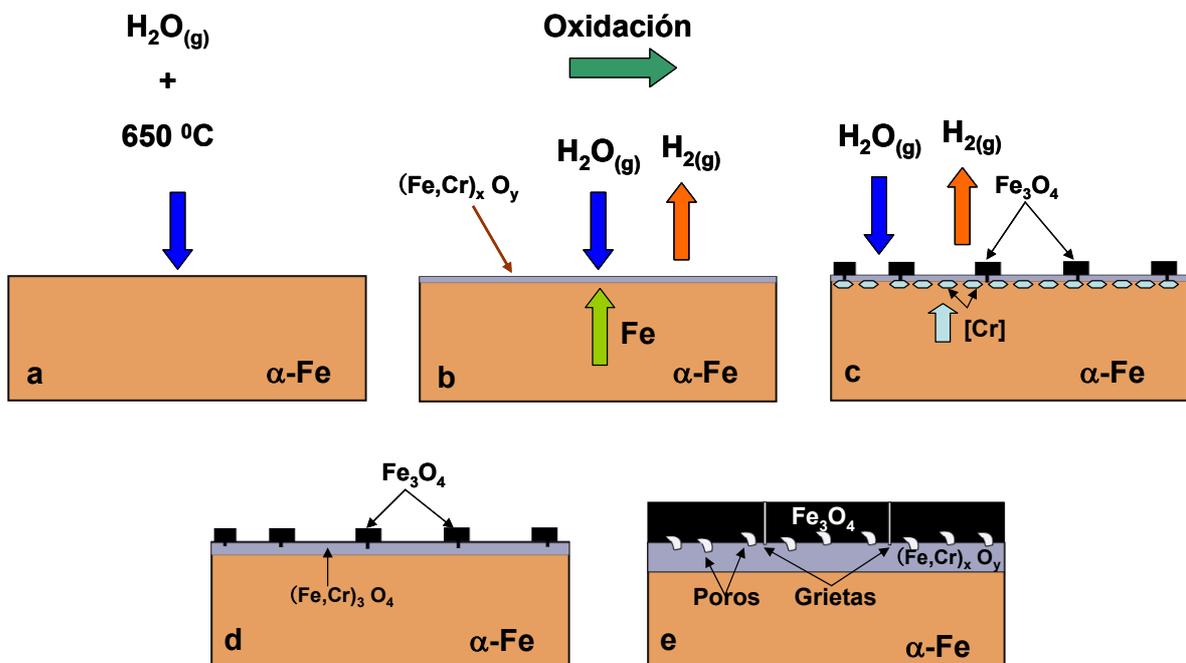


Figura 6.23. Diagrama esquemático propuesto del proceso de crecimiento de las capas de óxido sobre aceros ferríticos con contenidos de Cr entre 9–12% en peso en una atmósfera de 100% vapor de agua a 650 °C. a), b), c), d) y f) representa la secuencia de pasos que ocurren durante el proceso de oxidación.



Los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf*, después de 1000h de ensayo de oxidación en vapor a 650 °C han evolucionado, desapareciendo el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2Al_5$ para transformarse en una capa externa de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})Al$ y una capa interna de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$. Mediante esta transformación se consigue buena resistencia al desgaste, tenacidad y resistencia a la oxidación y a la corrosión a altas temperaturas (20, 137, 217). Además, en la capa interna de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$ se observa también la formación de nitruros de aluminio.

Por otro lado, las pequeñas grietas que se han producido en estos recubrimientos durante los ensayos de oxidación en vapor, se recubren superficialmente de una capa protectora de $\alpha-Al_2O_3$ que impide que tanto el vapor de H_2O como el oxígeno alcancen el sustrato evitando así que se oxiden los aceros.

El posible mecanismo del proceso de oxidación de los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf*, se muestra en la figura 6.24. Inicialmente, el material tenía un recubrimiento formado por una capa de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2Al_5$, una capa intermedia de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})Al$ y una pequeña capa más interna de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$, donde se formaron los nitruros de *Al*. Como consecuencia del proceso de oxidación el compuesto $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_2Al_5$ se transforma completamente en $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})Al$, $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$ y $\alpha-Fe(Al)$ y además se forma una pequeña capa de alúmina sobre la superficie.

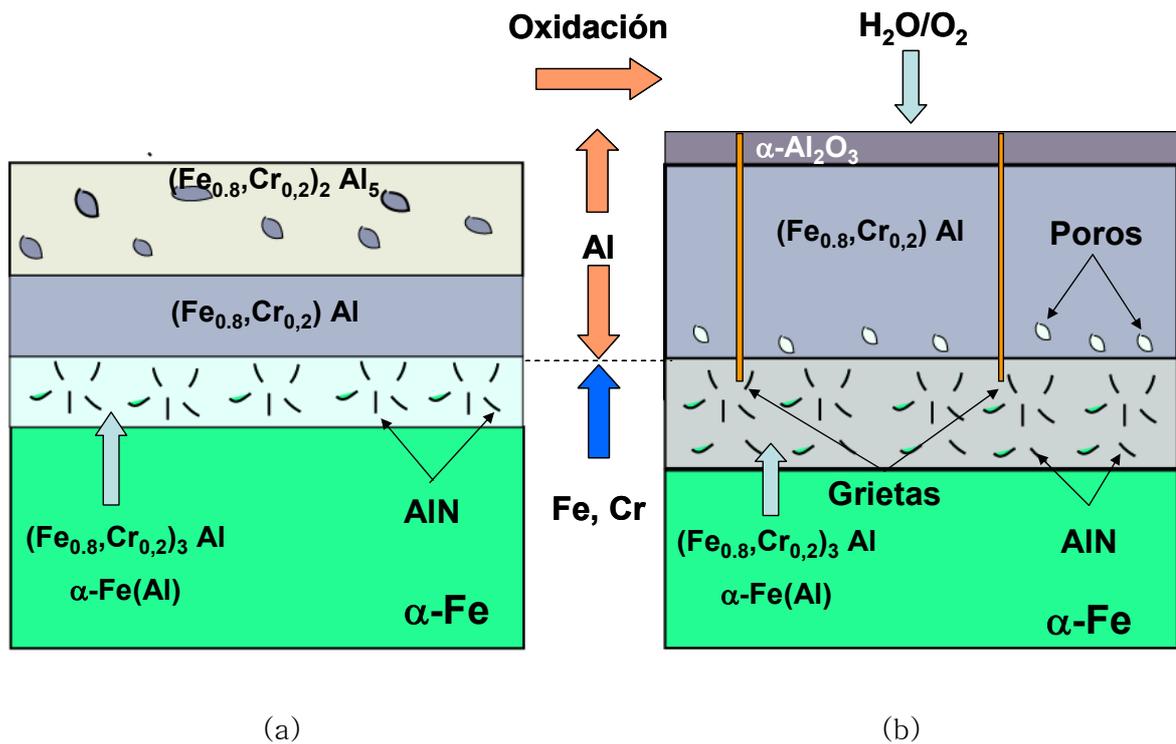


Figura 6.24. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras recubiertas con Al y con Al-Hf en una atmósfera de vapor a una temperatura de $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ a) Recubrimiento antes de la oxidación b) después de la oxidación.

En el caso de los recubrimientos de Al-Si, tras la caracterización de estas capas mediante SEM/EDS y DRX, se ha visto que el recubrimiento después de haberse efectuado el tratamiento térmico de difusión estaba formado principalmente por una capa de $(Fe_{0.8}, Cr_{0.2})(Al_{0.9}, Si_{0.1})$, $(Fe_{0.8}, Cr_{0.2})_3 (Al_{0.9}, Si_{0.1})$ y por una zona de difusión de Al dentro del sustrato de acero ($\alpha-Fe(Al)$) con precipitados aciculares de nitruros de Al. Tras las primeras 1000 horas del ensayo de oxidación en vapor a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, la capa de $(Fe_{0.8}, Cr_{0.2})_3 (Al_{0.9}, Si_{0.1})$ incrementa su espesor a expensas de la capa de $(Fe_{0.8}, Cr_{0.2})(Al_{0.9}, Si_{0.1})$. El proceso de difusión de Al hacia el sustrato continúa y como resultado se produce una caída del contenido de Al en la capa de difusión a valores inferiores al 20% at de Al, en la zona más próxima al sustrato. Como consecuencia de esto, se produce la transformación de parte del $(Fe_{0.8}, Cr_{0.2})(Al_{0.9}, Si_{0.1})$ en $(Fe_{0.8}, Cr_{0.2})_3 (Al_{0.9}, Si_{0.1})$ y en $\alpha-Fe(Al)$ en esta zona. Un aspecto importante a resaltar en estos recubrimientos, es el hecho de que en estas capas no se observaron grietas a lo largo de las mismas.

El posible mecanismo del proceso de oxidación en vapor de las muestras recubiertas con $Al-Si$, se muestra en la figura 6.25. Inicialmente, el material estaba formado por $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$ y $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$. Una parte importante del compuesto $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$ se ha transformado en $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$ y $\alpha-Fe(Al)$, debido a la difusión de Fe y Cr desde el material base hacia los recubrimientos y del Al hacia el material base y en la superficie del recubrimiento se forma una fina capa protectora de $\alpha-Al_2O_3$.

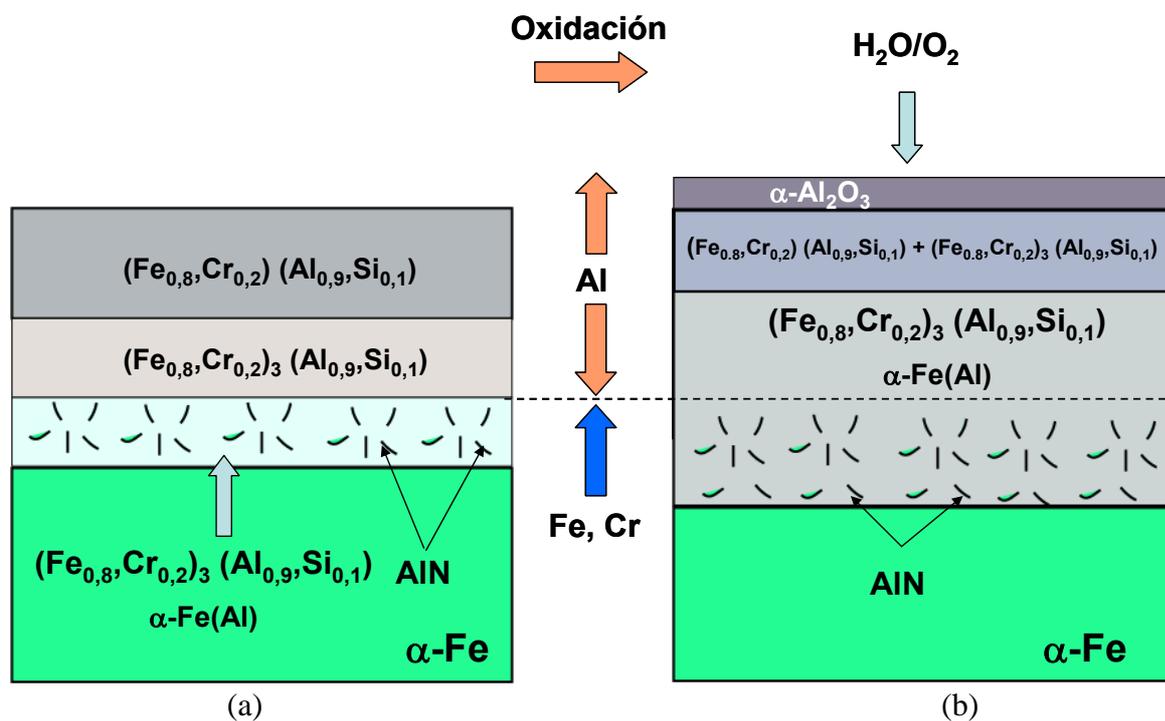


Figura 6.25. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras recubiertas con $Al-Si$ en una atmósfera de vapor a una temperatura de $650\text{ }^{\circ}C$ a) Recubrimientos antes de la oxidación b) después de la oxidación.

El posible mecanismo del proceso de oxidación en vapor de las muestras recubiertas con Si , se muestra en la figura 6.27. Inicialmente, los aceros tenían un recubrimiento formado por el compuesto Fe_3Si y como consecuencia del proceso de oxidación, se formó una capa externa de óxidos de Fe ($\alpha-Fe_2O_3$ y Fe_3O_4), una interna compuesta por óxidos mixtos de $Fe-Cr$ del tipo $(Fe,Cr)_2O_3$ y en medio de ambas una fina capa de óxido de Si , que actúa como barrera de difusión.

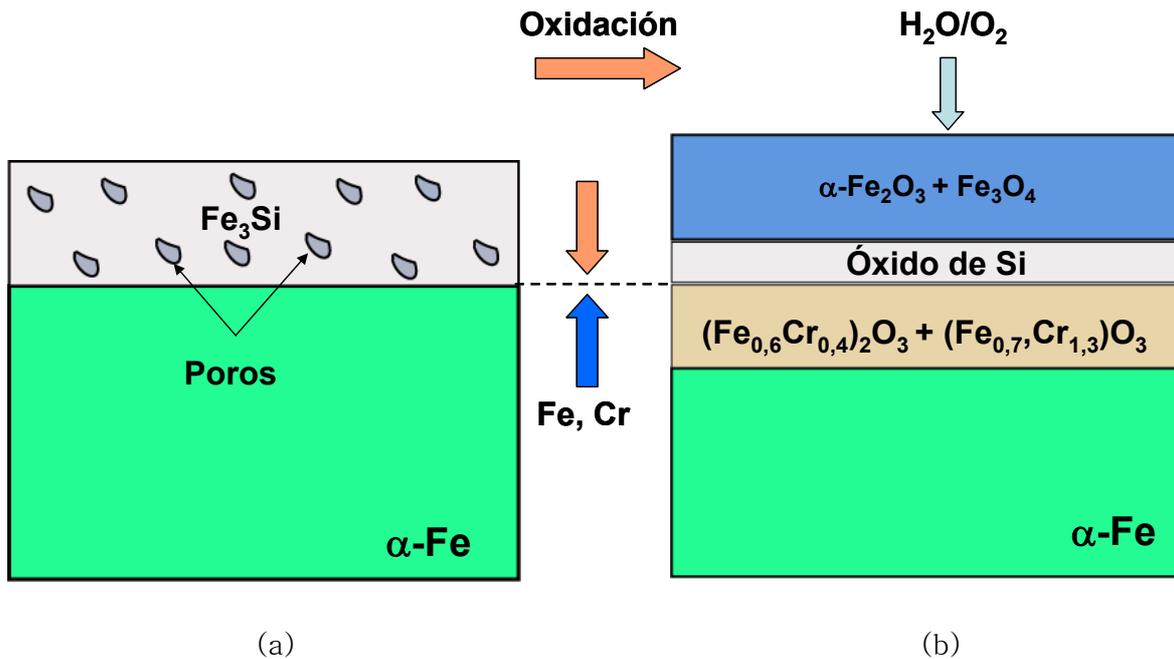


Figura 6.27. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras recubiertas con Si en una atmósfera de vapor a una temperatura de 650 °C
a) Recubrimientos antes de la oxidación b) después de la oxidación.

6.1.5 Conclusiones

El acero HCM-12A presenta una mayor resistencia a la oxidación que el acero P-91. En el acero P-91 se ha visto que la capa de óxido constituida por una capa exterior de Fe_3O_4 y una interior de una espinela de $Fe-Cr$ del tipo $(Cr,Fe)_2O_4$. Por el contrario en el acero HCM-12A la capa de óxido es más delgada y está formada por una capa exterior de Fe_3O_4 y una capa interior de una mezcla de óxidos mixtos de $Fe-Cr$ del tipo $(Cr, Fe)_2O_3$. Por tanto, el mejor comportamiento frente a la oxidación exhibido por este acero puede estar relacionado con la formación del óxido mixto $Fe-Cr$, el cual tiene un mayor carácter protector que la espinela de $Fe-Cr$.

Los resultados obtenidos han demostrado que la deposición de los recubrimientos de Al , $Al-Hf$, $Al-Si$ y Si tienen un efecto benéfico en la protección de los aceros P-91 y HCM-12A frente a la oxidación en vapor a una temperatura de 650 °C. La aplicación de estas capas sobre estos aceros permitió reducir de forma significativa la velocidad de oxidación de dichos aceros bajo estas condiciones. Este hecho los hace muy interesantes para futuras aplicaciones en centrales térmicas.



En el caso de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*, que el mejor comportamiento exhibido por estos aceros recubiertos, está asociado a la formación de una capa estable de Al_2O_3 , la cual previene la oxidación del acero en condiciones de vapor a una temperatura de 650 °C.

En los recubrimientos de *Si*, el mejor comportamiento presentado por los aceros recubiertos, está asociado a la formación de una fina capa de óxido de *Si* en medio de la capa de $\alpha-Fe_2O_3$ y la capa de óxido de *Cr*. La formación de esta capa de *Si* evita la difusión de *Fe* y *Cr* hacia el exterior y la del vapor de agua hacia el interior. Por tanto, se favorece la formación de la capa de una mezcla de óxidos de *Fe-Cr* del tipo $(Cr, Fe)_2O_3$ que reducen de forma significativa la cinética de crecimiento de la capa de óxido en estos aceros.



6.2 Oxidación Cíclica



En esta sección se van a discutir los resultados obtenidos de la evaluación del comportamiento presentado por los recubrimientos frente a la oxidación cíclica en una atmósfera de aire a 650 °C y con ciclos de una hora de enfriamiento por una hora de calentamiento.

Como etapa previa al ensayo de oxidación se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación de los sustratos de acero con y sin recubrimientos para una atmósfera de aire a 650 °C, con el fin de predecir las fases sólidas que se podían formar bajo estas condiciones.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la realización de este estudio.

6.2.1. Simulación termodinámica del proceso de oxidación en aire de los aceros sin recubrimiento y recubrimientos con *Al*, *Si*, *Al-Hf* y *Al-Si*.

Se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación de los sustratos de acero tanto sin recubrimiento como recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf*, y *Al-Si*.

6.2.1.1 Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros sin recubrimiento.

En el caso de los aceros sin recubrimiento, se realizó, en primer lugar, una simulación termodinámica para ambos aceros en el rango de temperaturas en la que se encuentra la temperatura a la que se efectuó el ensayo de oxidación cíclica. En segundo lugar, se estudió la incidencia del aire en la formación de las capas de óxido.

La figura 6.27 muestra, las fases sólidas que se pueden formar en los dos sustratos de acero en el intervalo de temperaturas comprendido entre 550 y 850 °C en una atmósfera de aire a presión atmosférica. Como se puede apreciar en la figura,

la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) es la fase que se forma en mayor cantidad y luego se forma el óxido de cromo (Cr_2O_3).

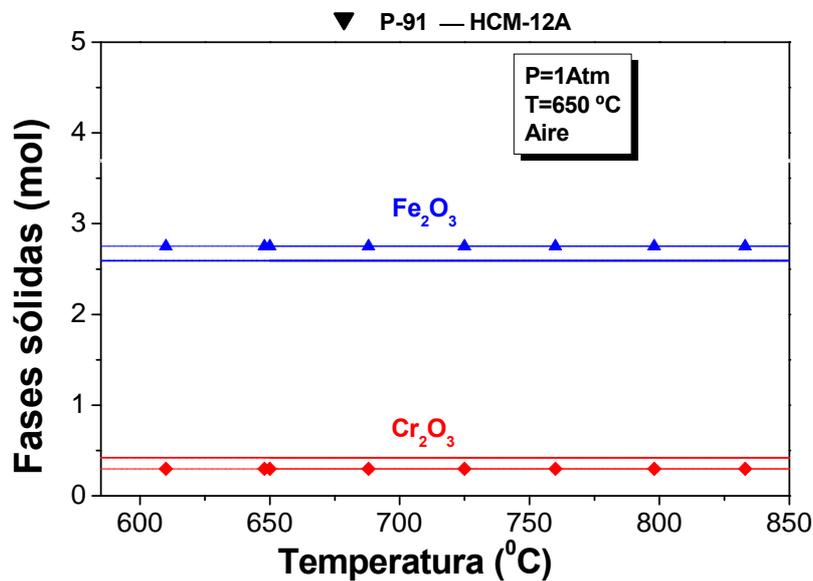


Figura 6.27. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la temperatura, sobre los aceros P-91 y HCM-12A sin recubrimiento.

También se ha simulado el efecto que puede tener la cantidad de oxígeno en la formación de los distintos óxidos en el proceso de oxidación en aire. La figura 6.28 muestra las especies sólidas que se pueden formar al aumentar la concentración de oxígeno en la atmósfera. Cuando la concentración de O_2 está entre 0,25 y 1 mol, se forma la wustita (FeO). Un aumento de la concentración de O_2 por encima de 1 mol, es la magnetita (Fe_3O_4) la fase más favorable y por encima de 1,25, se forma la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). También se observa que en el rango entre 0,25 y 1,25 moles de O_2 , se forma una espinela mixta de Fe-Cr (FeCr_2O_4) y para contenidos de O_2 superiores a 1,25 moles, se forma el óxido de cromo Cr_2O_3 .

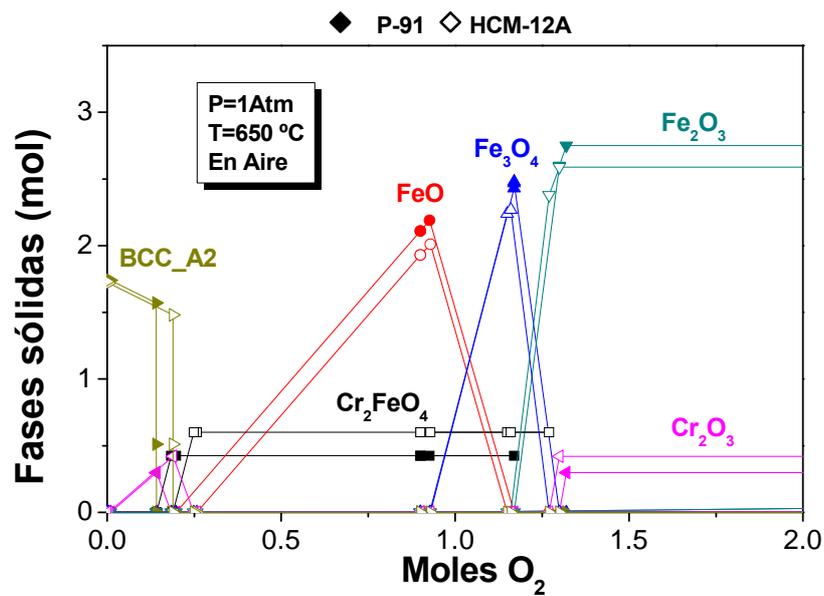


Figura 6.28. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de los moles de oxígeno.

También se simuló cuáles son las posibles especies volátiles que se podrían formar durante el proceso de oxidación en los dos aceros en una atmósfera de aire. Como se puede apreciar en la figura 6.29, las especies gaseosas que se pueden formar con unas presiones parciales muy bajas, inferiores a 1×10^{-5} Pa son: el CrO_2 , CrO_3 , FeO_2 , FeO y el SiO_2 . Por tanto, a partir de estas consideraciones termodinámicas, se puede decir que las pérdidas de la capa de óxido en estas condiciones por su posible evaporación son muy pequeñas y no van a tener influencia en la estabilidad de las capas de óxido.

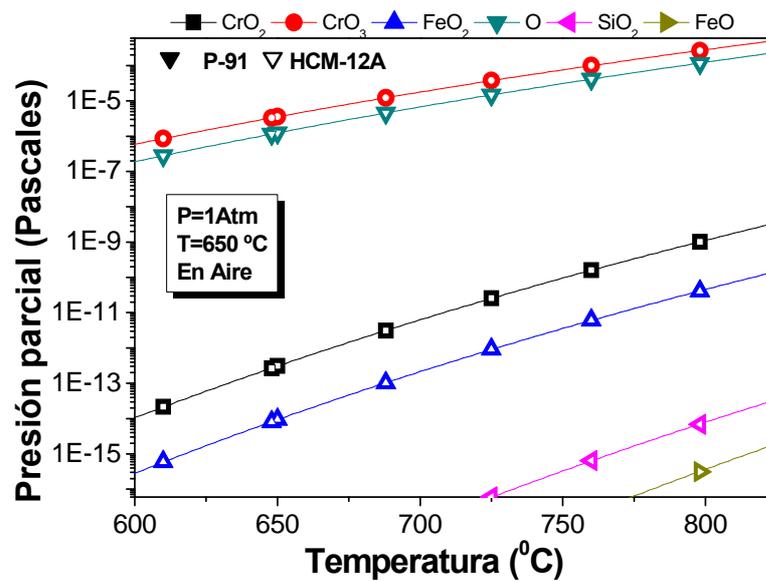


Figura 6.29. Simulación termodinámica de las especies gaseosas formadas en función de la temperatura, en una atmósfera de aire para los aceros P-91 y HCM-12A.

6.2.1.2 Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*.

Para realizar la simulación termodinámica del proceso de oxidación en aire de los aceros recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf*, y *Al-Si* se planteó que una posible forma de simular el proceso desde el punto de vista termodinámico era representar el proceso de oxidación a través del tiempo. En este caso como en el caso de la oxidación en vapor, para los recubrimientos de *Al*, se puede ver que la concentración del *Al* en la capa va disminuyendo con el transcurso del tiempo debido a que durante el proceso de oxidación están ocurriendo dos fenómenos de forma simultánea.

- El primer fenómeno está relacionado con la oxidación de la capa de *Al* y la formación de una pequeña capa de óxido de *Al* que se va degradando como consecuencia del proceso de oxidación cíclica. Los ciclos térmicos producen el desprendimiento de la capa debido a la



diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre la capa de óxido y los sustratos de acero.

- El segundo fenómeno está relacionado con el proceso de difusión de Al hacia el interior del sustrato de acero. Esto hace que la capa rica en Al , con el transcurso del tiempo se transforme en $FeAl$, Fe_3Al y por último en $\alpha-Fe(Al)$ de acuerdo al diagrama de fases.

Como consecuencia de estos fenómenos, el Al disponible para formar la capa de alúmina Al_2O_3 se va reduciendo con el transcurso del tiempo. Por esta razón, se ha realizado una simulación termodinámica para determinar las posibles especies sólidas que se forman en una atmósfera de aire en función del aumento de la cantidad de Fe en la superficie. Para la realización de esta simulación se utilizó la fracción molar de Fe con respecto a los elementos y especies químicas predominantes en la capa. En la figura 6.30 a) se muestra las especies sólidas que se forman en función de la fracción molar de Fe . En ella, se observa que las fases que se forman, son la alúmina Al_2O_3 , el $\alpha-Fe(Al)$ y el $FeAl_2$.

En la figura 6.30 b) se observa que, cuando se incrementa la fracción molar de Fe en la capa, se forma la $\alpha-Fe_2O_3$ y la formación de la alúmina permanece constante en todo el intervalo de temperatura. Esta simulación permite predecir que cuando el contenido de Al en el recubrimiento disminuya, va aumentar el de Fe , y por tanto se va a formar antes el óxido de hierro que la propia alúmina.

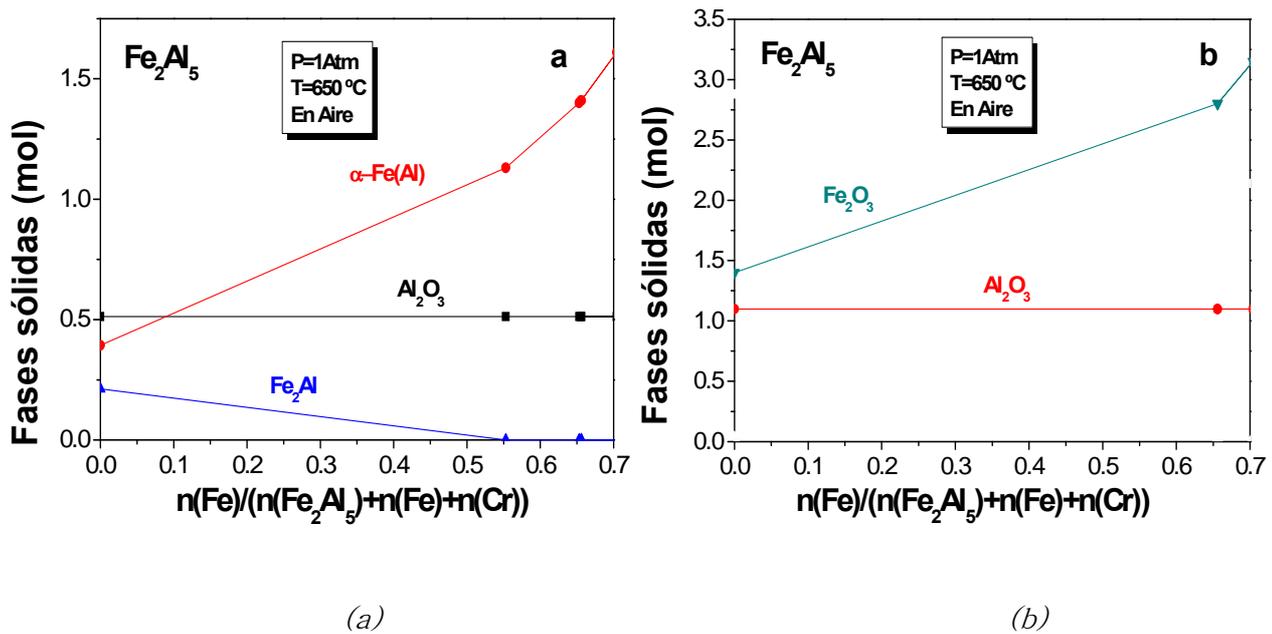


Figura 6.30. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Fe. a) para bajas fracciones molares de Fe en la capa de Fe_2Al_5 y b) para altos valores de fracciones molares de Fe en la capa Fe_2Al_5 .

Para los recubrimientos de $Al-Si$ los resultados de la simulación son bastante similares al de los recubrimientos de Al y $Al-Hf$. La diferencia con éstos radica en que el espesor de la capa es más pequeño y que durante el tratamiento térmico de difusión, el Fe_2Al_5 se ha transformado en $FeAl$, Fe_3Al y $\alpha\text{-Fe(Al)}$. Esto quiere decir que para estos recubrimientos hay una menor cantidad de Al disponible para la formación de la capa de Al_2O_3 . Cuando esta cantidad de Al disminuya a valores por debajo del 5% at, se produce un aumento del contenido de Fe y el óxido que se va a formar va a ser la hematita y no la alúmina.

6.2.1.3 Simulación termodinámica del proceso de oxidación de los aceros recubiertos con Si .

En la figura 6.31 se muestran las principales fases sólidas que se pueden formar en aire a una temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ en los aceros recubiertos con Si con respecto al incremento del contenido de Fe en la superficie. Como se puede observar en esta figura, las especies que se pueden formar desde el punto de vista



termodinámico bajo estas condiciones de oxidación son la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y el óxido de cromo Cr_2O_3 en cantidades muy pequeñas.

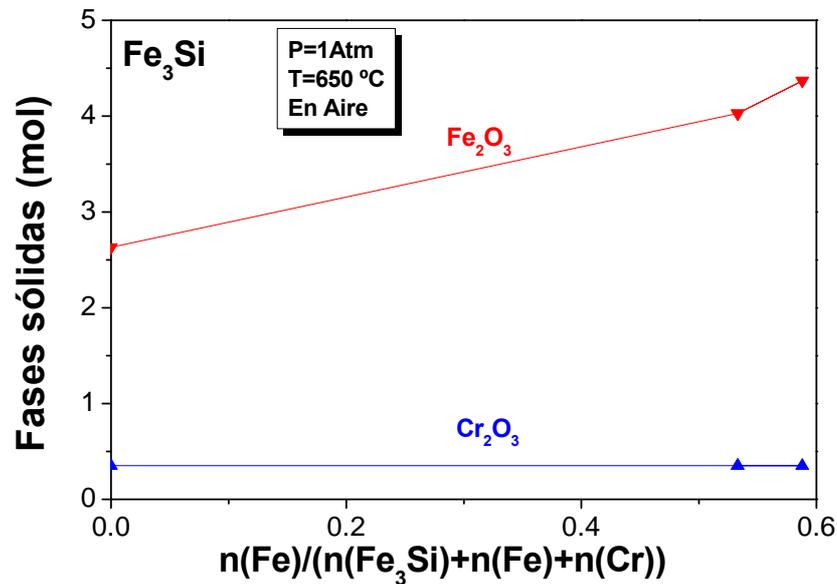


Figura 6.31. Simulación termodinámica de las fases sólidas formadas en función de la fracción molar de Fe, para los aceros recubiertos con Si

6.2.2 Oxidación Cíclica

Los ensayos de oxidación cíclica se han realizado a una temperatura de 650 °C durante 500 ciclos de dos horas, los cuales han consistido en una hora de calentamiento y una hora de enfriamiento. Terminado el tiempo de ensayo las muestras fueron retiradas y se procedió al estudio de la composición de las capas formadas sobre los sustratos de los aceros recubiertos.

Este estudio ha sido realizado para comparar el comportamiento de los recubrimientos de Al, Si, Al-Hf y Al-Si depositados sobre los sustratos de acero P-91 y HCM-12A, en oxidación cíclica y poder ver los problemas que se pueden generar por la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre los recubrimientos y los aceros. Cuando esta diferencia es grande se podría producir la deformación o el agrietamiento de las capas, lo que limitaría el tiempo en servicio de los mismos, particularmente cuando los materiales se encuentran sometidos a un gran número de ciclos térmicos.



6.2.2.1 Estudio de la variación de masa por unidad de superficie en una atmósfera de aire de los sustratos con recubrimientos

La variación de masa obtenida durante el ensayo de oxidación cíclica a 650 °C de las muestras de los aceros P-91 y HCM-12A recubiertos con Al, Al-Hf, Al-Si y Si, se muestra en la figura 6.32 a). Se observa que para ambos aceros las muestras recubiertas con Si experimentan una ganancia de masa 10 veces mayor que los demás materiales, siendo mayor para el acero HCM-12A. Por tanto, a partir de estos resultados se puede decir que los recubrimientos de Si sobre el acero P-91 bajo las condiciones a las que se realizaron los ensayos de oxidación cíclica, presentan un mejor comportamiento que los recubrimientos de Si depositados sobre el acero HCM-12A, debido a que esta capa se estabiliza rápidamente después de 25 ciclos, mientras que la capa en el acero HCM-12A, después de 500 ciclos continúa incrementando su masa lentamente con el tiempo.

En el caso de las muestras recubiertas con Al, Al-Hf, y Al-Si, se observa que para ambos aceros, la variación de masa por unidad de superficie es muy pequeña y positiva, y se va incrementando lentamente con el tiempo. En la figura 6.32 b) se ha representado las graficas para los recubrimientos de Al, Al-Hf y Al-Si, con una ampliación de escala para ver que no existen diferencias apreciables en cada uno de ellos. Por los valores obtenidos experimentalmente se puede decir, que estos recubrimientos presentan un excelente comportamiento bajo estas condiciones de oxidación.

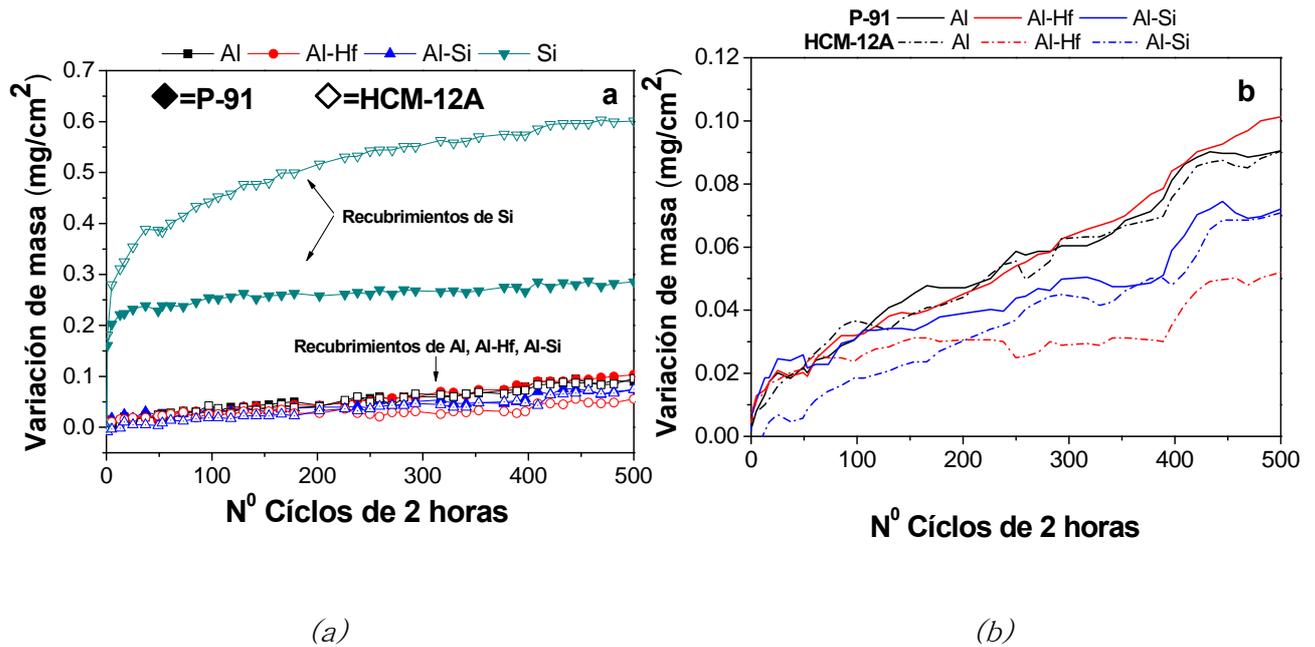


Figura 6.32. Comportamiento frente a la oxidación cíclica en aire a 650 °C: a) de los aceros P-91 y HCM-12A recubierto con Al, Al-Hf, Al-Si y Si, con ciclos de 1 hora de calentamiento y una hora de enfriamiento. b) Detalle de los aceros recubiertos con Al, Al-Hf y Al-Si.

Para las muestras recubiertas con Si en ambos aceros, se ha realizado un ajuste con el programa COSP(164, 218, 219) con el fin de determinar la ley de crecimiento de capa de la capa de óxido. En la figura 6.33 se presentan los resultados obtenidos de este ajuste para los dos aceros, asumiendo un modelo de crecimiento exponencial. La ecuación matemática del modelo se ajusta a la ecuación 6.6.

$$\left(\frac{\Delta W}{A} \right)^m = kt \tag{6.6}$$

Donde m es el exponente de crecimiento y k es la constante de velocidad.

Este programa permite determinar de forma aproximada la fracción desprendida de la capa de óxido. Esta fracción puede ser determinada mediante la ecuación 6.7.

$$F_s = (Q_0)(W_r')^\alpha \tag{6.7}$$

Donde F_s es la fracción desprendida, W_r' es el peso de la capa, Q_0 es la constante de desprendimiento, α es el coeficiente de desprendimiento (usualmente se asume como 1). En la tabla 6.2 se han tabulado los parámetros obtenidos de dicho ajuste.

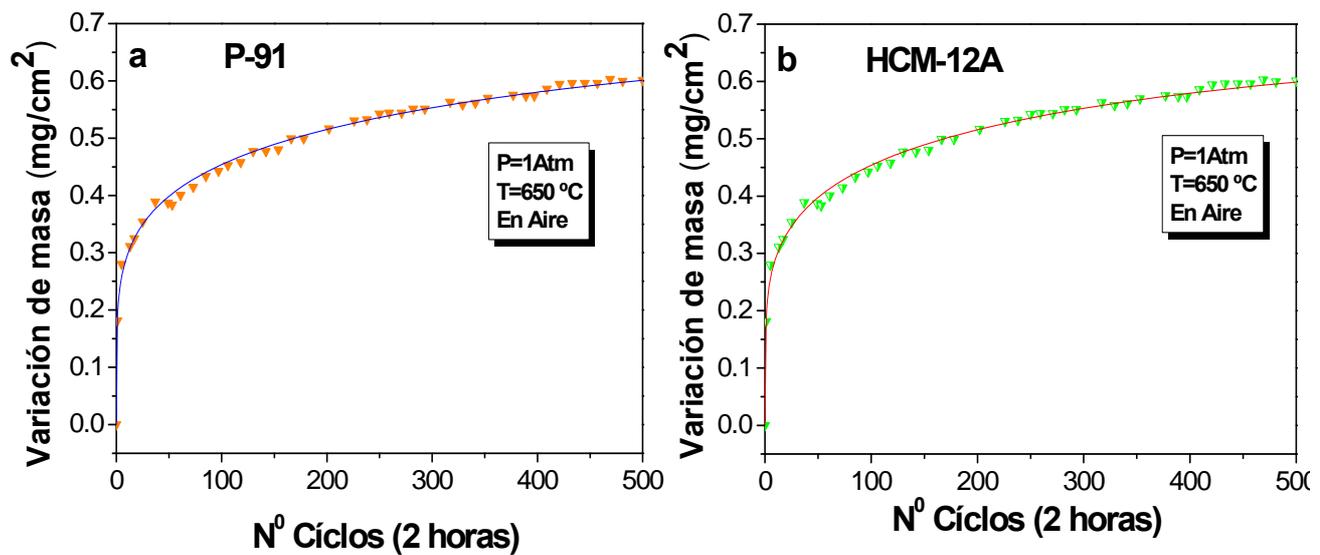


Figura 6.33. Simulación con el programa COSP de los resultados obtenidos de la variación de masa por unidad de superficie respecto al número de ciclos, para las muestras de acero recubiertas con Si en aire a 650 °C durante 500 ciclos.

Tabla 6.2. Valores obtenidos del ajuste realizado con el programa COSP sobre los gráficos de variación de masa frente al número de ciclos de la muestra de acero recubiertas con Si.

Material	k	m	F_s	Q_0
Acero P-91 (α -Fe ₂ O ₃)	$8,2 \times 10^{-5}$	5,24	$2,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$
Acero HCM (α -Fe ₂ O ₃)	$9,2 \times 10^{-5}$	5,1	2×10^{-5}	$4,1 \times 10^{-5}$



En la tabla 6.2 se puede observar que las curvas muestran una tendencia exponencial con un valor de $m > 2$. Los modelos con $m > 2$ son utilizados en los casos donde se observa un rápido crecimiento de la capa de óxido seguido por un crecimiento más lento de capas más estables. Por tanto como se puede apreciar en dicha figura, el crecimiento de las capas de óxidos en ambos aceros se ajusta de forma muy aproximada a este tipo de modelo.

6.2.2.2 Caracterización de los productos de la oxidación formados sobre los sustratos recubiertos.

Con el propósito de identificar la morfología y la naturaleza de las capas de óxido formadas sobre los aceros tras el ensayo de oxidación cíclica se han preparado las muestras para ser estudiadas por microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS) y difracción de rayos X (DRX).

6.2.2.2.1 Difracción de rayos X

A continuación se van a presentar los resultados obtenidos por difracción de rayos X en incidencia rasante y en incidencia normal, realizados sobre los aceros P-91 y HCM-12A recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf* y *Al-Si* después de haber estado sometidos a un ensayo de oxidación.

En el difractograma de incidencia normal figuras 6.34 a) y b) y figuras 6.35 a) y b) realizados sobre el recubrimiento de *Al* y *Al-Hf*, se han identificado los compuestos *FeAl* y *Fe₃Al*. En incidencia rasante además de estos compuestos se ha podido identificar también los picos correspondientes a la α -*Al₂O₃*.

Para el recubrimiento de *Al-Si*, en el difractograma de incidencia normal realizado en ambos aceros figuras 6.34 c) y 6.35 c), se han identificado los compuestos *FeAl* y *Fe₃Al* y también los picos pertenecientes al material base α -*Fe*. En incidencia rasante en el acero P-91 además de estos compuestos se ha podido identificar los picos correspondientes a la α -*Al₂O₃*. Sin embargo, en el acero



HCM-12A, por incidencia rasante solo se detectaron los picos pertenecientes $FeAl$, Fe_3Al y $\alpha-Fe$.

En las figuras 6.34 d) y 6.35 d) se presentan los difractogramas de incidencia normal y rasante realizados sobre los recubrimientos de Si . En ambos casos se han identificado los picos de difracción de la hematita $\alpha-Fe_2O_3$ y del $\alpha-Fe$.

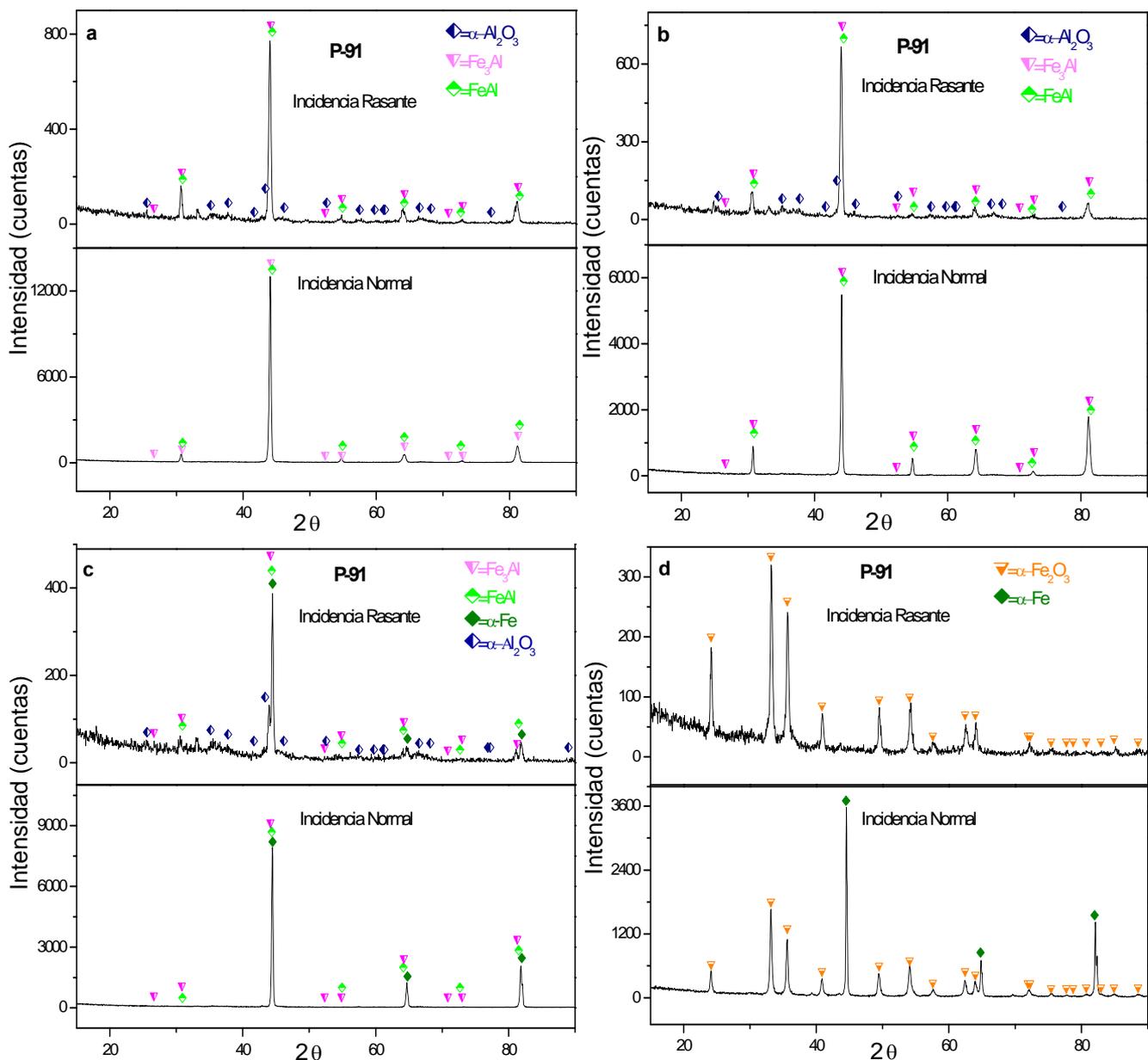


Figura 6.34. Difractogramas de rayos X obtenidos para el acero P-91, después de 500 ciclos de 2 horas a $650^{\circ}C$. a) recubrimiento con Al, b) recubrimiento con Al-Hf c) recubrimiento con Al-Si y d) recubrimiento con Si.

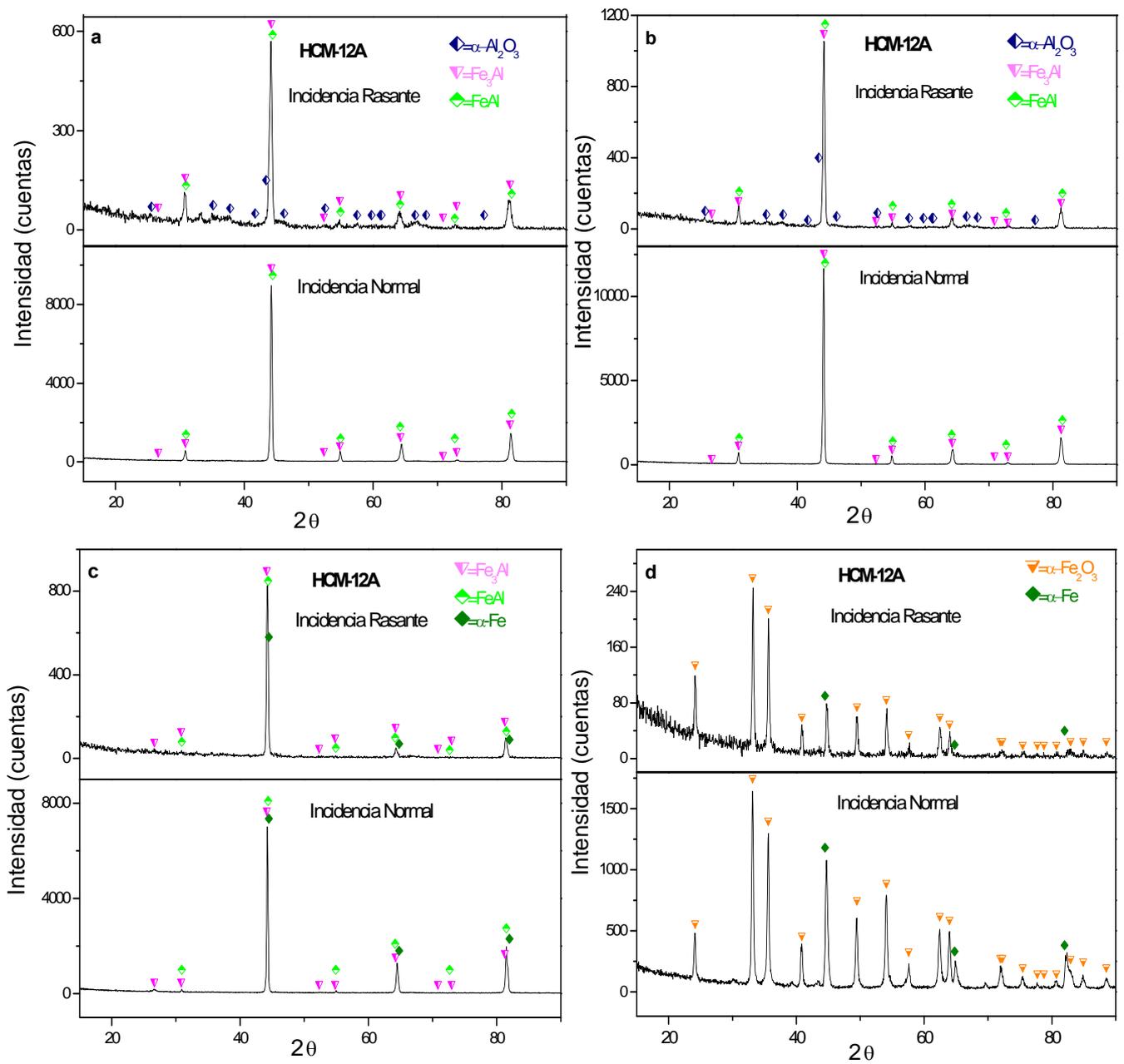


Figura 6.35. Difractogramas de rayos X realizados sobre el acero HCM-12A después de 500 ciclos de 2 horas a una temperatura a 650 °C. a) recubierta con Al, b) recubierta con Al-Hf c) recubierta con Al-Si y d) recubierta con Si.

6.2.2.2 Estudio metalográfico de la morfología de los óxidos

Tras 500 ciclos de ensayo, los sustratos de acero fueron examinados por SEM/EDS, con el objeto de observar la morfología del ataque producido y estudiar su relación con la variación de masa obtenida a partir de la evaluación de los resultados gravimétricos.

Como se puede ver en la figura 6.36, las imágenes muestran la formación de una capa de óxido de *Al* sobre la superficie de los aceros recubiertos con *Al* y *Al-Hf*, que ha sido identificada por DRX como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. También se observa la formación de grietas que recorren toda la superficie. La formación de estas grietas ha sido ocasionada como consecuencia de las tensiones generadas tanto en la capa como en el recubrimiento, debido a los choques térmicos a que han estado expuestas las muestras durante el proceso de oxidación.

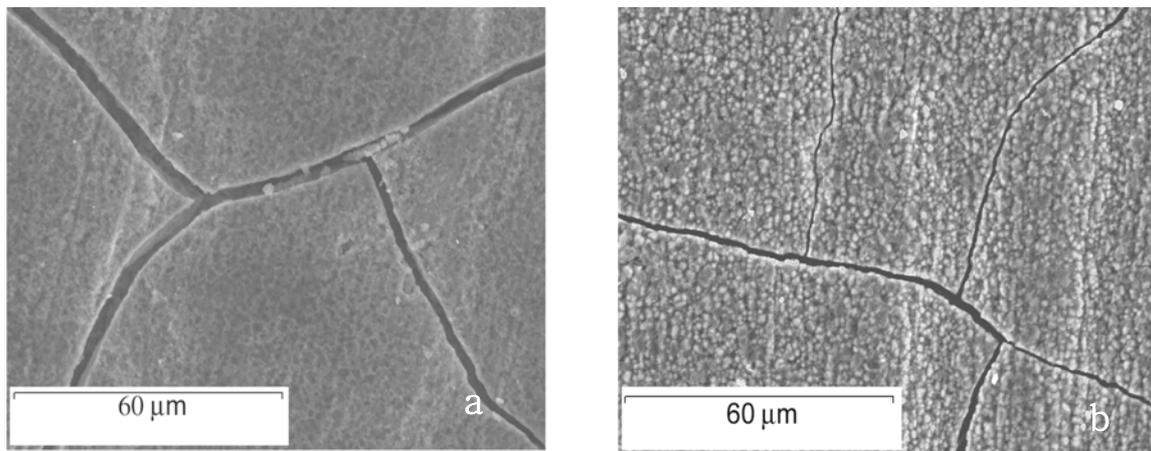


Figura 6.36. Micrografía de la superficie de los recubrimientos Al y Al-Hf depositados sobre el acero HCM-12A después de 500 ciclos de 2h a 650°C. a) recubierta con Al y b) recubierta con Al-Hf.



En los recubrimientos de $Al-Si$, depositados sobre ambos aceros se puede observar en la figura 6.37 a) que la capa de óxido de Al , identificada por DRX como $\alpha-Al_2O_3$ en el acero P-91, no presenta grietas superficiales. Para el acero HCM-12A, también se ha formado una pequeña capa de óxido de aluminio, aunque por rayos X de incidencia rasante no se haya identificado.

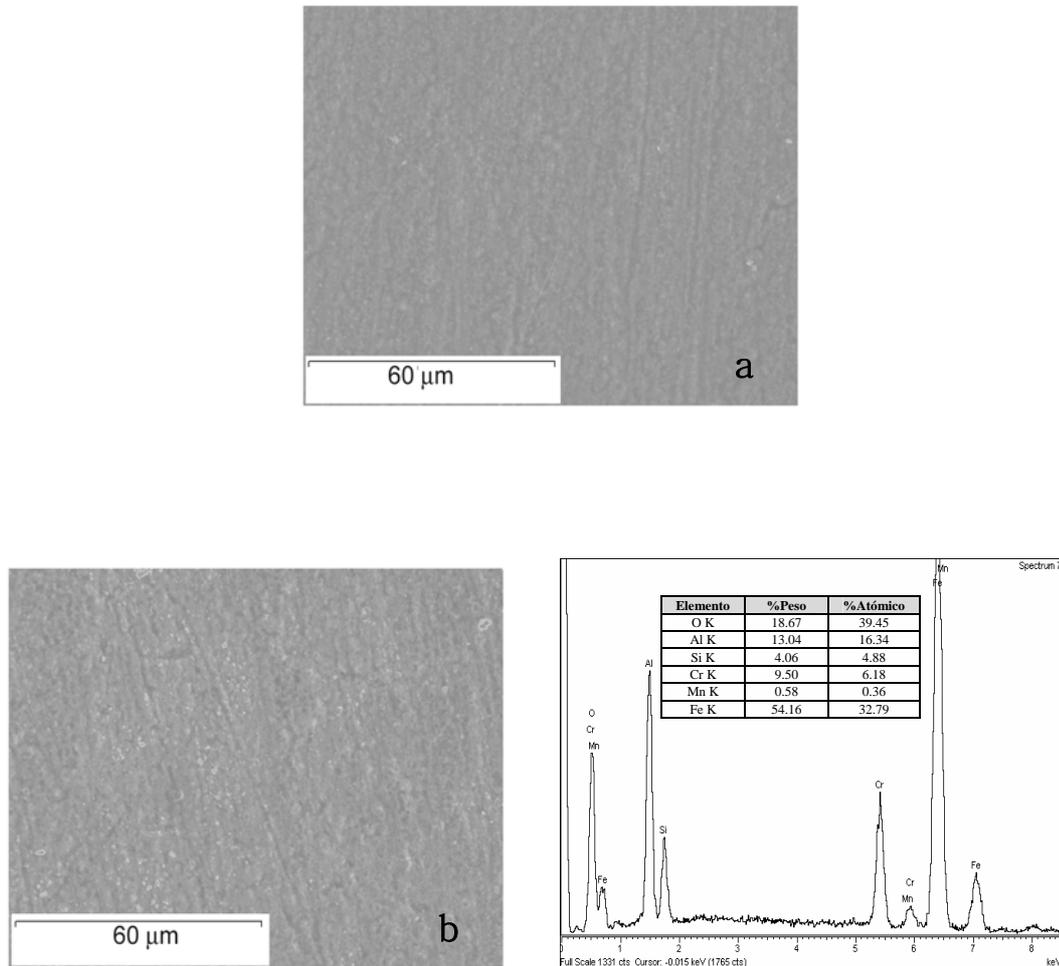


Figura 6.37. Micrografía de la superficie de los recubrimientos $Al-Si$ depositados sobre el acero a) P-91 y b) HCM-12A, después de 500 ciclos de 2h a 650°C.

En el caso de los recubrimientos de Si depositados sobre estos aceros se observa en la figura 6.38, la formación de una capa de óxido de Fe , que ha sido identificada por DRX como $\alpha-Fe_2O_3$.

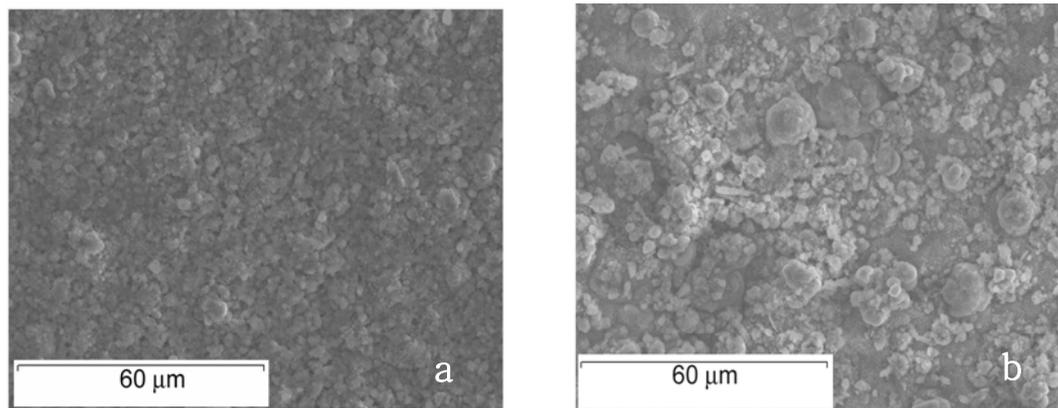


Figura 6.38. Micrografías de las superficies de los recubrimientos de Si depositados sobre el acero a) P-91 y b) HCM-12A, después de 500 ciclos de de 2h a 650 °C.

Se realizó además el análisis microestructural y composicional de las secciones transversales de ambos aceros recubiertos con *Al*, *Si*, *Al-Hf* y *Al-Si*, con el fin de determinar la distribución de las fases identificadas por rayos X.

En Las figuras 6.39 y 6.40 se muestran las secciones transversales de las capas de óxidos formadas sobre el acero P-91 y el acero HCM-12A, después de haber estado sometidas al ensayo de oxidación. Los análisis lineales efectuados sobre los sustratos recubiertos, muestran que estas capas se encuentran formadas por diferentes zonas bien diferenciadas.

- ❖ Para los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf* se pueden distinguir cuatro zonas diferentes:
 - La zona 1 es la más externa y está constituida por una fina capa de óxido de *Al*, que ha sido identificada por DRX de incidencia rasante como $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
 - La zona 2 está situada justo debajo de la capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esta zona se encuentra formada por el compuesto $(\text{Fe}_{0,8},\text{Cr}_{0,2})\text{Al}$, identificado por rayos X como *FeAl*.



- La zona 3, se encuentra formada por la mezcla de compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})Al$ y el $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$. En la interfase entre esta zona y la zona 3 se observa la formación de poros debido a los procesos de difusión de los diferentes elementos producidos como consecuencia del proceso de oxidación. También se observan grietas superficiales que se formaron durante el proceso de oxidación, penetran hacia el interior del recubrimiento alcanzando un tamaño promedio de 23,8 μm . Estas grietas están cubiertas por una fina capa de $\alpha-Al_2O_3$ que evita el ataque localizado de los sustratos en dichos puntos.

- La zona 4 o más interna está formada por la mezcla de compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$ y el $\alpha-Fe(Al)$. En esta zona se observan además algunos precipitados aciculares de AlN .

- ❖ En el recubrimiento de $Al-Si$ se distinguen 2 zonas:
 - Una zona externa que se encuentra formada por una fina capa de óxido de Al , que ha sido identificada por DRX de incidencia rasante como $\alpha-Al_2O_3$.

 - La zona 2 está situada justo debajo de la capa de $\alpha-Al_2O_3$ y se encuentra formada por la mezcla de compuestos $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$, $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$ y $\alpha-Fe(Al)$, que han sido identificados por DRX como: $FeAl$, Fe_3Al y $\alpha-Fe$ respectivamente. En esta zona se pueden ver además algunos precipitados aciculares de AlN .

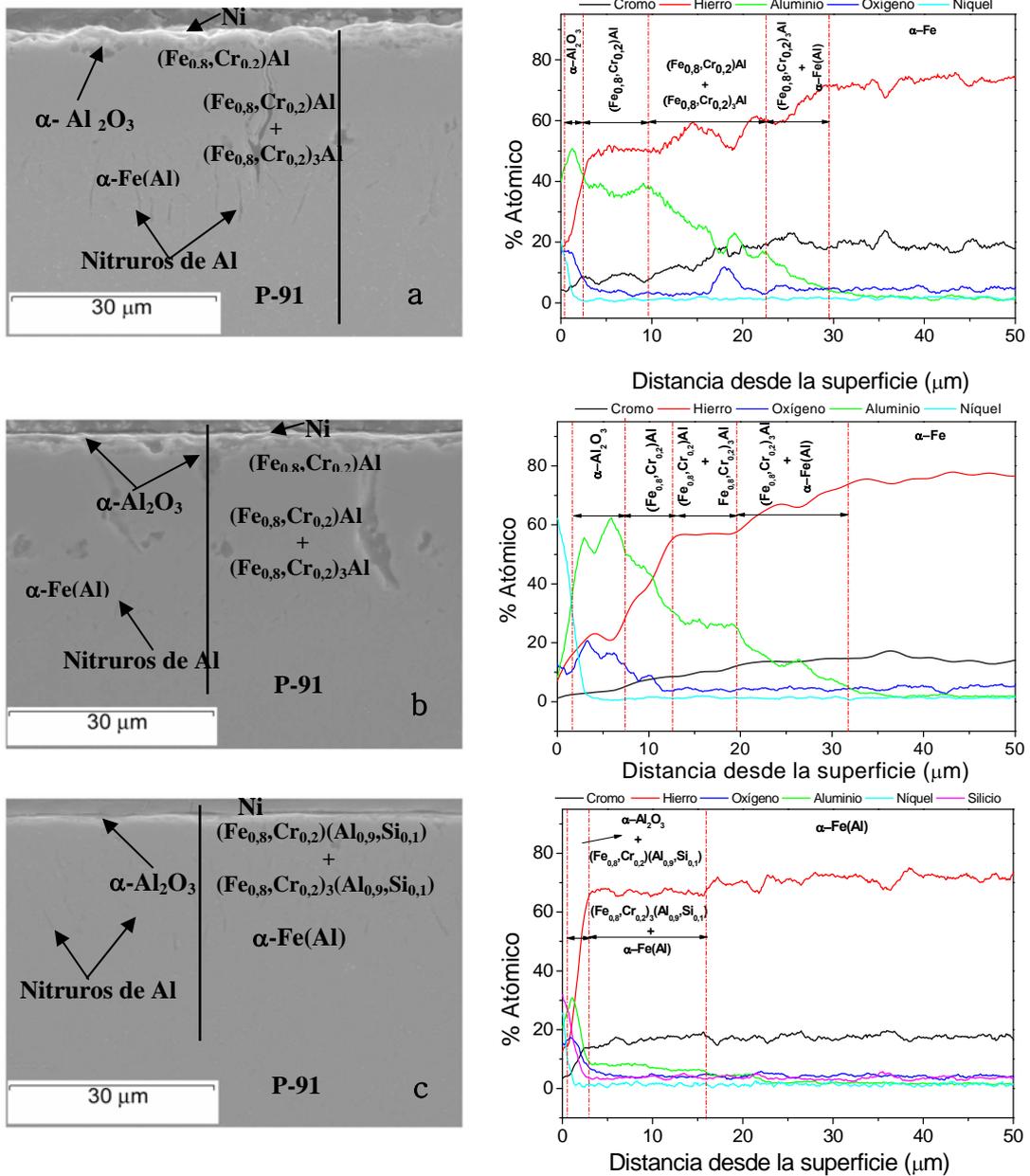


Figura 6.39. Micrografías obtenidas por SEM y análisis lineal de la sección transversal de las capas de óxidos formadas sobre el acero P-91 recubierto con a) Al, b) Al-Hf, c) Al-Si y, después de haber estado expuestos a 500 ciclos de 2h a 550°C.

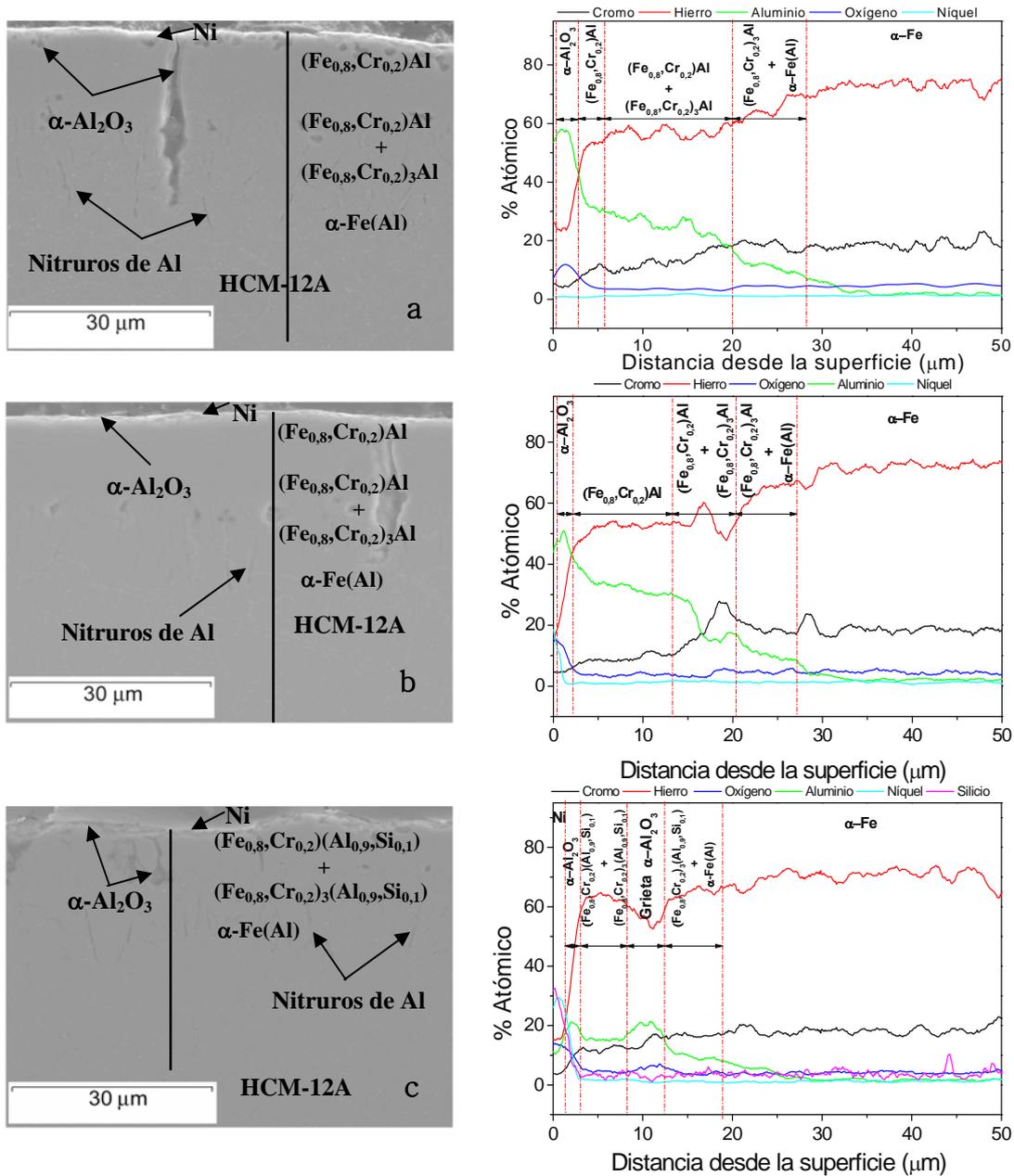


Figura 6.40. Micrografías obtenidas por SEM y análisis en línea de la sección transversal de las capas de óxidos formadas sobre el acero HCM-12A recubierto con a) Al, b) Al-Hf, c) Al-Si y d) Si, después de haber estado expuesto a 500 ciclos de 2h a 650°C.

En el análisis de los cortes transversales realizados sobre los aceros recubiertos con Si (ver figura 6.43), se observa que la capa de óxido formada sobre el acero P-91 es más fina y compacta que la formada sobre el acero HCM-12A. Estas

capas tienen un espesor de 3 y 5 μm respectivamente y han sido identificadas por DRX como $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

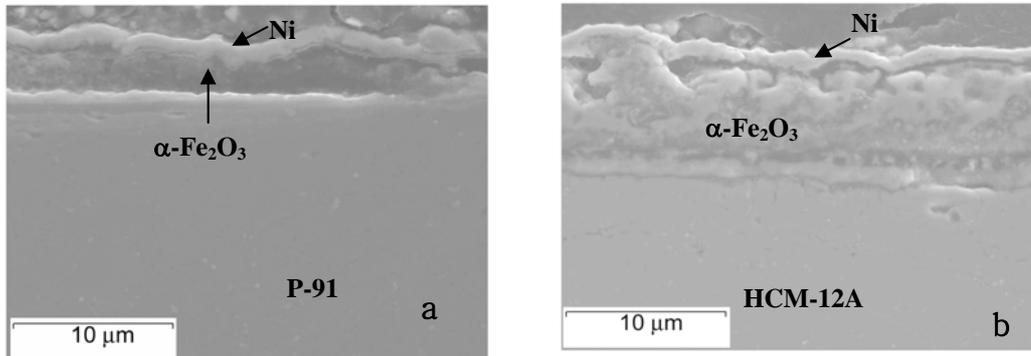


Figura 6.41. Micrografías obtenidas por SEM de la sección transversal de las capas de óxidos formadas sobre los aceros recubiertos con Si a) P-91 y b) HCM-12A, después de haber estado expuestos a 500 ciclos de 2h a 650 $^{\circ}\text{C}$.

6.2.3 Discusión

Inicialmente, los aceros P-91 y HCM-12A recubiertos con *Al* y *Al-Hf*, presentaban una capa externa de $(Fe_{0,8},Cr_{0,1})_2Al_5$, una capa intermedia de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})Al$ y una pequeña capa más interna de $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3Al$, donde se formaron los nitruros de *Al*. Como consecuencia del ensayo de oxidación a $650^{\circ}C$, se ha producido la transformación de la capa de $(Fe_{0,8},Cr_{0,1})_2Al_5$ en $(Fe_{0,8},Cr_{0,1})Al$, $(Fe_{0,8},Cr_{0,1})_3Al$ y $\alpha-Fe(Al)$; además se ha formado una pequeña capa de óxido de alúmina sobre la superficie. Además el espesor de la capa de difusión se aumenta. Un diagrama esquemático del proceso de oxidación en aire de los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf*, se presenta en la figura 6.44.

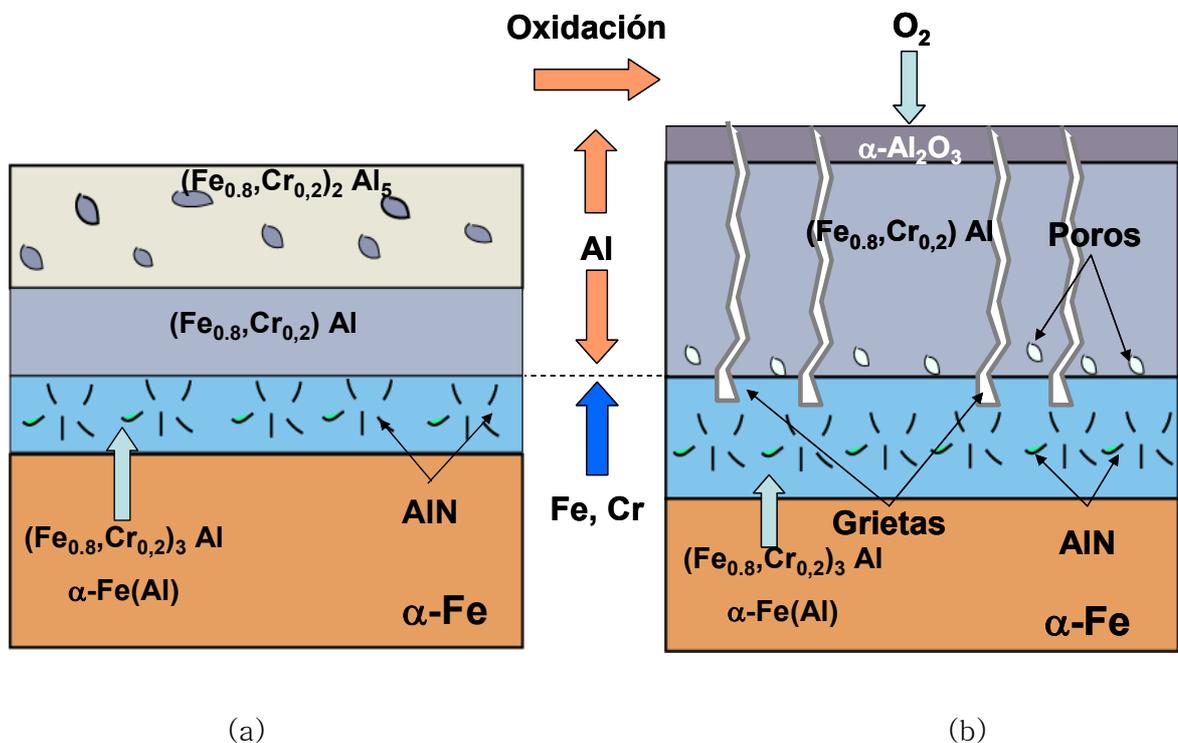


Figura 6.42. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras recubiertas con *Al* y con *Al-Hf* en un ensayo de oxidación cíclica en una atmósfera de aire a $650^{\circ}C$ a) Recubrimiento antes de la oxidación b) después de la oxidación.

Las grietas que se han formado son consecuencia de los ciclos de enfriamiento y calentamiento que tanto los recubrimientos como las capas de óxido formadas, han experimentado diferentes tipos de esfuerzos principalmente de tracción y de compresión. Estos últimos ocurren fundamentalmente durante el enfriamiento y son



considerados la principal causa de la degradación de las capas de óxido que, incluso, puede ocasionar el desprendimiento de la misma, debido a que el coeficiente de expansión térmica de la capa de óxido α_{ox} es menor que el de la aleación α_m .

Zhang y otros (140, 178) han estudiado los posibles problemas de compatibilidad entre las capas de intermetálicos *Fe-Al* y los sustratos. Estos problemas pueden estar ocasionados por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica del intermetálico *Fe-Al* y del sustrato. Por ejemplo a 700 °C, el *Fe₃Al* tiene un coeficiente de expansión térmica de $\sim 20,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, y el acero ferrítico (Fe,9Cr,1Mo): de $\sim 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Por tanto, esta diferencia en el coeficiente de expansión térmica puede producir deformaciones o agrietamientos de los recubrimientos, limitando así el tiempo en servicio y muy particularmente en los procesos con ciclos térmicos. Esta diferencia en los coeficientes de expansión térmica es también una de las principales causas para el desprendimiento de las capas de *Al₂O₃*.

En la figura 6.43 se presenta un diagrama esquemático del proceso de oxidación cíclica de los aceros recubiertos con *Al* y *Al-Hf*. Se puede ver que, debido a los ciclos de calentamiento y enfriamiento, las muestras estuvieron sometidas a una gran cantidad de esfuerzos en todas las direcciones. Por tanto, y de acuerdo con los resultados, se puede decir que como consecuencia de los ciclos térmicos se ha producido la formación de grietas, debido al choque térmico que sufren las muestras por el enfriamiento rápido desde los 650 °C hasta la temperatura ambiente; y como la contracción del acero es mucho más rápida que la de las capas de óxido formadas, lo que ocasiona la formación de las grietas.

Sin embargo, las grietas después de 500 ciclos no han avanzado lo suficiente como para alcanzar la superficie del sustrato, lo que hubiera provocado un ataque localizado sobre los aceros. La formación de una fina capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el interior de la grieta ha impedido la difusión del oxígeno hacia el interior del sustrato evitando así que se produzca el ataque localizado en los sitios donde se formaron las grietas.

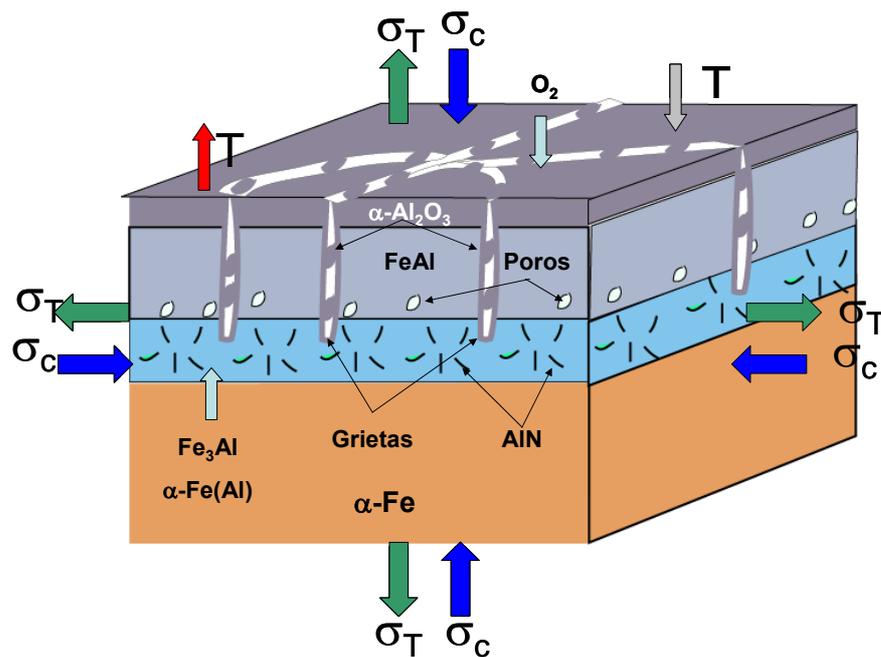


Figura 6.43. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras recubiertas con Al y con Al-Hf en un ensayo de oxidación cíclica en una atmósfera de aire a 650°C

En el caso de los recubrimientos de Al-Si, tras la caracterización de estas capas mediante SEM/EDS y DRX, se ha visto que el recubrimiento después de haberse efectuado el tratamiento térmico de difusión estaba formado principalmente por una capa de $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})$, $(\text{Fe}_{0,8}, \text{Cr}_{0,2})_3(\text{Al}_{0,9}, \text{Si}_{0,1})$ y por una zona de difusión de Al dentro del sustrato de acero ($\alpha\text{-Fe(Al)}$) con precipitados aciculares de nitruros de Al. Después de realizar el ensayo de oxidación cíclica se ha producido una oxidación selectiva del Al, lo cual ha favorecido la formación de una fina capa protectora de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Un diagrama esquemático del proceso de oxidación en aire de las muestras de acero recubiertas con $Al-Si$, se presenta en la figura 6.46. Para este caso, inicialmente, los aceros tenían un recubrimiento formado por $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$, $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$ y $(\alpha-Fe(Al))$. Durante el proceso de oxidación una parte importante del $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})(Al_{0,9},Si_{0,1})$ se ha transformado en $(Fe_{0,8},Cr_{0,2})_3(Al_{0,9},Si_{0,1})$ y $(\alpha-Fe(Al))$ y en su superficie se forma una fina capa de $\alpha-Al_2O_3$. Además, el espesor de la capa de difusión se aumenta.

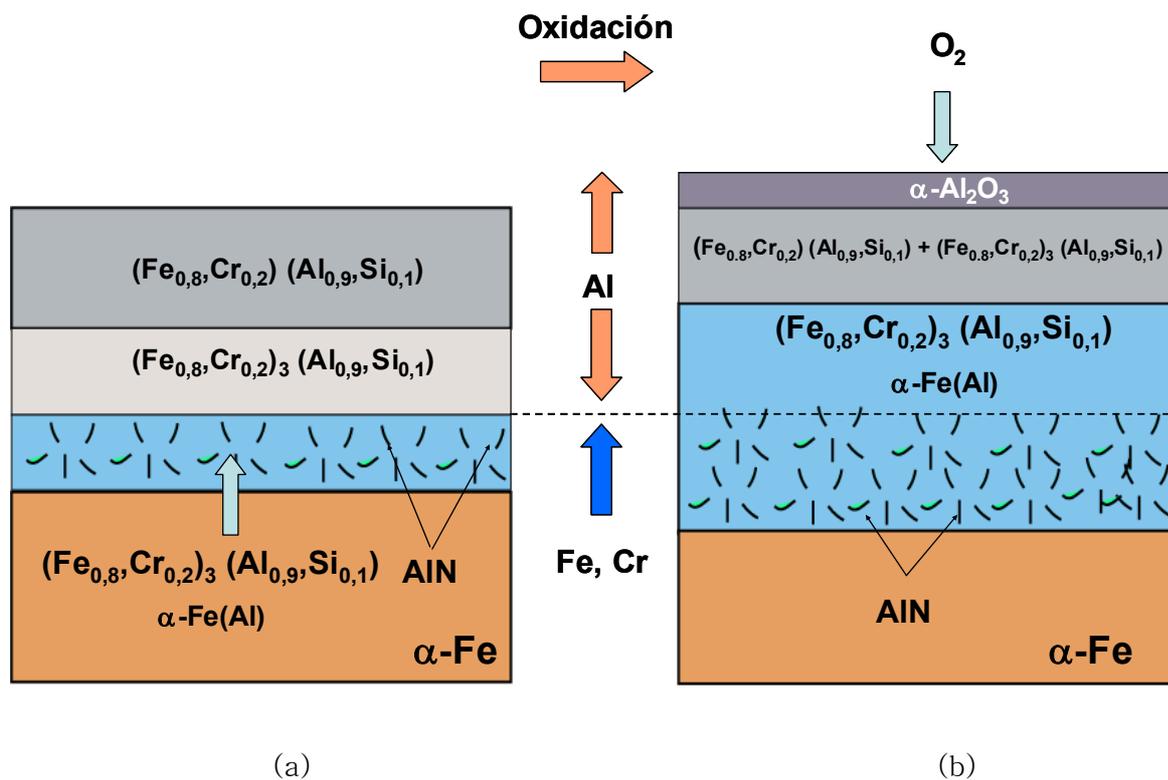


Figura 6.44. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras recubiertas con $Al-Si$ en un ensayo de oxidación cíclica en una atmósfera de aire a una temperatura de $650^\circ C$ a) Recubrimientos antes de la oxidación b) después de la oxidación.

Para los aceros recubiertos con Si , el esquema del proceso de oxidación se muestra en la figura 6.45. Inicialmente, el acero estaba recubierto por una capa porosa de Fe_3Si de $8\ \mu m$ de espesor en el acero P-91 y de $6,2\ \mu m$ de espesor en el acero HCM-12A. Como consecuencia del proceso de oxidación cíclica se produce la desaparición de la capa de Fe_3Si y en su lugar se forma una capa de hematita, debido al transporte de Fe hacia el exterior a través del recubrimiento.

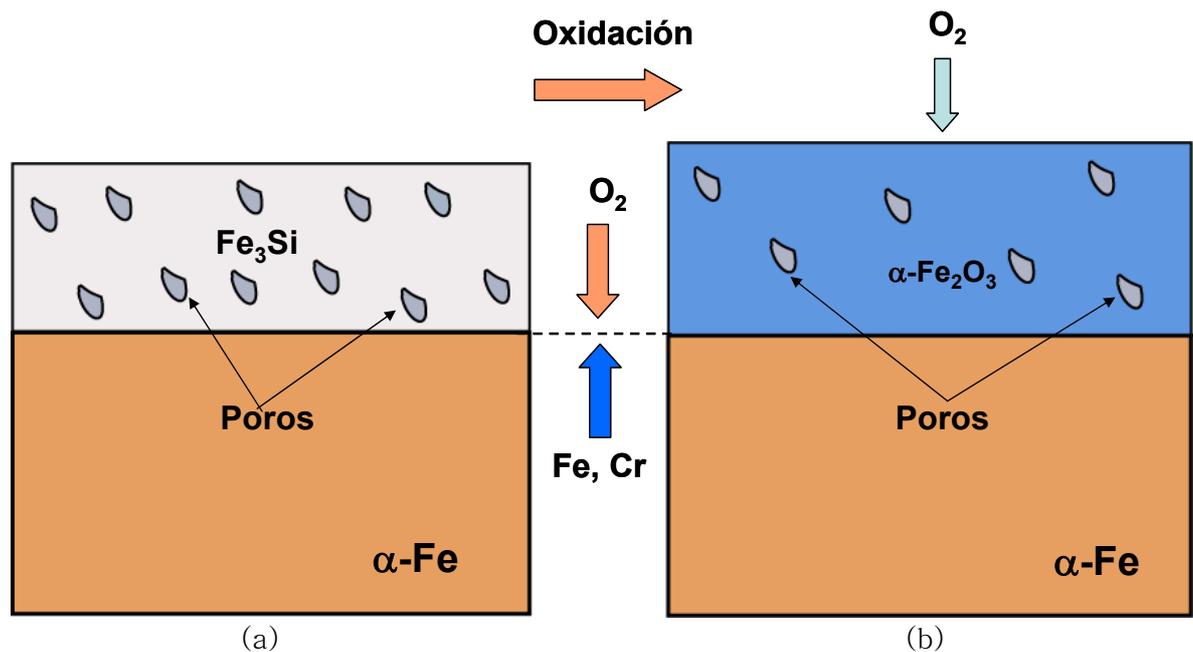


Figura 6.45. Representación esquemática del proceso de oxidación de las muestras de acero recubiertas con Si en un ensayo de oxidación cíclica en una atmósfera de aire a 650°C a) Recubrimientos antes de la oxidación b) después de la oxidación.

De los cuatro tipos de recubrimientos ensayados, los recubrimientos de Al-Si , son los que mejor han soportado los choques térmicos producidos durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento de las muestras. La película de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ formada sobre la superficie de estas muestras es compacta y no se observan desprendimientos ni agrietamiento de las capas.

Los recubrimientos de Al y Al-Hf han sido los que mejor comportamiento han tenido frente a la oxidación en estas condiciones. Sin embargo, en la capa de óxido y en el recubrimiento, se han observado la aparición de grietas en toda la superficie del recubrimiento como consecuencia de los choques térmicos producidos durante el proceso de oxidación. No obstante, no se ha observado desprendimiento de la capa. Por tanto, se puede concluir que a pesar de la formación de las grietas estos recubrimientos han soportado bastante bien bajo estas condiciones de oxidación y han evitado la oxidación de los aceros.

Por último, de todos los recubrimientos evaluados, los de Si son los que peor comportamiento han presentado bajo estas condiciones. En estos recubrimientos, a



diferencia de los recubrimientos *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si*, se observa que se produce la oxidación del sustrato y las capas de óxido formadas son menos compactas. También se aprecian pequeños desprendimientos en los recubrimientos depositados sobre el acero HCM-12A.

6.2.4 Conclusiones

Los resultados obtenidos han demostrado que la deposición de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* tienen un efecto beneficioso en la protección de los aceros P-91 y HCM-12A frente a la oxidación cíclica en aire a una temperatura de 650 °C.

En el caso de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si* el buen comportamiento presentado por estos aceros recubiertos, está asociado a la formación de una fina capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ la cual, está protegiendo el acero de la oxidación en aire a una temperatura de 650 °C.

En los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf* se observó la formación de grietas como consecuencia de los esfuerzos de compresión y tensión inducidos por los choques térmicos a que estuvieron expuestas las muestras durante el proceso de oxidación. Sin embargo, no se observó desprendimiento de la capa, ni ataque localizado en los sitios donde se formaron las grietas.

Los recubrimientos de *Al-Si* no se apreció la formación de grietas ni desprendimiento de la capa después de haber estado expuestos durante 500 ciclos en el ensayo de oxidación cíclica. Estos recubrimientos son los que mejor comportamiento exhibieron bajo estas condiciones de oxidación.

Los recubrimientos de *Si*, en los primeros ciclos del ensayo de oxidación han mostrado una ganancia de masa 10 veces mayor que la de los recubrimientos de aluminio, Además estos recubrimientos son los que peor comportamiento han mostrado bajo estas condiciones de oxidación y a diferencia de los recubrimientos de *Al* en este caso se observó el ataque de los aceros.



Mediante la simulación realizada con el programa COSP sobre las muestras recubiertas con Si , se ha simulado a un modelo bastante aproximado para la formación de la hematita $\alpha-Fe_2O_3$. Este modelo se ajusta bastante bien a los datos experimentales de ganancia de masa por unidad de superficie. Con la ayuda de dicho modelo se obtuvieron los valores de k (constante de velocidad) y m (exponente de crecimiento) de la ley exponencial y se logró determinar de forma teórica la fracción desprendida. La fracción desprendida de la capa fue bastante pequeña, por tanto y de acuerdo a estos resultados, se puede concluir que la capa de óxido formada después de 500 ciclos no ha sufrido un gran deterioro durante los procesos de enfriamiento y calentamiento de las muestras.



7 CONCLUSIONES



7 CONCLUSIONES

Entre los aportes importantes de este trabajo de investigación, cabe destacar el hecho de haber logrado optimizar las condiciones de deposición de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* y *Si* mediante CVD-FBR a temperatura inferiores a los 600 °C que no afectan la microestructura de los aceros ferríticos (P-91 y HCM-12A). Además cabe resaltar que el comportamiento de estos recubrimientos en condiciones de oxidación en vapor es significativamente superior al observado sobre los sustratos sin recubrimiento.

Por tanto, los resultados obtenidos constituyen un aporte importante al desarrollo de tratamientos superficiales para este tipo de aceros ferríticos con miras a lograr un incremento de las temperaturas de operación de las centrales térmicas y así, aumentar la eficiencia de las mismas y disminuir de esta forma las emisiones de contaminantes gaseosos tales como el CO_2 , NO_x , SO_2 ect.

A partir de los resultados del estudio realizado sobre la obtención de recubrimientos de *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* y *Si*, mediante CVD-FBR y con el propósito de incrementar la resistencia a la oxidación en condiciones de vapor de los aceros ferríticos (P-91 y HCM-12A), se pueden extraer como principales conclusiones las que se exponen a continuación.

Mediante el estudio de la termodinámica de deposición de los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si*, se determinó que el precursor que tenían una mayor incidencia en la formación de las capas de *Al* era el *AlCl*, de acuerdo a las siguientes reacciones.

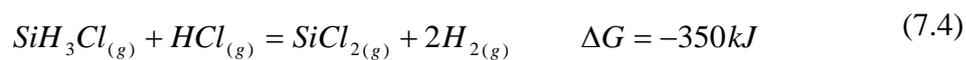
Este estudio termodinámico también permitió determinar que las pequeñas adiciones de *Hf* producen una inversión en el orden de los precursores en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C. Es decir que bajo estas condiciones se favorece la formación del *AlCl*. Por tanto, al tenerse una mayor cantidad de este precursor se favorece el crecimiento de la capa de recubrimiento.



El estudio de la cinética de crecimiento de estos recubrimientos permitió determinar que el crecimiento de las capas Fe_2Al_5 y $FeAl_3$ sigue una tendencia lineal y muy posiblemente ocurre mediante un proceso de reacción difusión.

El Hf y el Si presentan efectos opuestos en el crecimiento de la capa. El Hf favorece el crecimiento posiblemente porque favorece la formación del $AlCl$. Por el contrario, el Si reduce el crecimiento de las capas de Al , este hecho es posiblemente ocasionado porque el Si se incorpora a la estructura del Fe_2Al_5 lo que dificulta el proceso de interdifusión de Al y Fe , provocando una reducción del espesor de la capa.

Mediante el estudio de la termodinámica de deposición de los recubrimientos de Si , se determinó que los posibles equilibrios que tienen lugar para la formación de la capa de Si son:



Los recubrimientos de Si obtenidos estaban principalmente formados por Fe_3Si . Esta capa fue obtenida para una temperatura de $520^{\circ}C$ y para un tiempo de tratamiento de 1 hora. Las capas presentaban un espesor aproximado de $8 \mu m$ en el acero P-91 y de $6 \mu m$ en el acero HCM-12A. Además, se caracterizaban por ser muy irregulares y tener un gran número de poros.



Los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf* y *Al-Si* mantienen la adherencia al sustrato después de haber estado sometidos a 500 ciclos de 2h a una temperatura de 650 °C. En el caso de los recubrimientos de *Al* y *Al-Hf* sólo se observó la aparición de algunas grietas como consecuencia del ensayo de oxidación. Adicionalmente, bajo estas condiciones, se encontró que en las superficies de estas capas se forma una fina capa de alúmina.

En los recubrimientos de *Si* se observó que la capa de óxido estaba formada por una capa exterior de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En este caso y a diferencia de los recubrimientos de *Al* sí se observaron pequeños desprendimientos. Sin embargo, las pérdidas de masa eran muy pequeñas y por tanto, no se observaron caídas repentinas en los gráficos de ganancia de masa.

Los recubrimientos de *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si* tienen efectos benéficos sobre la resistencia a la oxidación de los aceros P-91 y HCM-12A en condiciones de vapor a 650 °C debido a la formación de una fina capa de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que reduce de forma significativa la velocidad de oxidación de estos aceros.

Los recubrimientos de *Si* de forma similar que los recubrimientos de *Al* tienen efectos benéficos frente a la oxidación de los aceros P-91 y HCM-12A en condiciones de vapor a 650 °C debido a la formación de una fina capa de óxido de *Si* la cual, posiblemente está actuando como barrera de difusión evitando así la difusión del *Cr* desde el sustrato hacia el exterior. Por tanto, se favorece la formación de una capa de óxido de *Cr* que reduce de forma significativa la velocidad de oxidación de estos aceros.

Finalmente, es importante destacar que el CVD-FBR ha mostrado ser una importante alternativa para mejorar la resistencia a la oxidación en vapor de los aceros ferríticos con contenidos de *Cr* entre el 9-12% mediante la deposición de recubrimientos de *Al*, *Al-Hf*, *Al-Si*, y *Si* a temperaturas inferiores a 600 °C, que no afectan la microestructura de los materiales, en tiempos cortos y bajos costos.



8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS



8 Referencias Bibliográficas

1. Priyantha N., Jayaweera P., Sanjurjo A., Lau K., Lu F., Krist K., *Surface & Coatings Technology* 163, (Jan 30, 2003), pp 31-36.
2. Lai G. Y., *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys* (ASM International, United States of America, 1990), pp. 230.
3. Nickel H., W. J. Quadackers., L. Singheiser, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374, (2002), pp. 581-587
4. Rohr V.M., Tesis Doctoral, Institut National Polytechnique de Toulouse (2005).
5. Masuyama F., *ISIJ international* 41 N° 6, (2001), pp. 612-625
6. Nickel H, Wouters Y, Thiele M., Quadackers W. J, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 361, (1998), pp 540-544.
7. Zurek J. Michalik M, Schmitz F, Kern T. U., Singheiser L., and Quadackers W. J, *Oxidation of Metals* 63 Nos 5/6, (2005), pp. 401.
8. Neils B, Meier G. H.. and Pettit F. S., *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals* (Cambridge University press, ed. 2nd Edition, 2006), pp. 338.
9. Matthew J Donachie Donachie S. J, *Superalloys* (ed. second edition, 2002), pp.
10. Meetham G. W., Van de Voorde, M.H., *Materials for High Temperature Engineering Applications*. Springer, Ed., Engineering materials (Berlin, 2000), pp. 164.
11. Gupta J. T, Marcin D and K. Dinesh, *Surface & Coatings Technology* 68/69, (1994), pp. 1-9.
12. Gómez-Aleixandre, S. I. Castañeda, in *Laminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones* Albella J. M., Ed. (Madrid, 2003).
13. Arroyo R. M., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2002).
14. Levine S. R., in *Surface treatments for protection*. (The chameleon press, London, 1978) pp. 157-166.
15. Sangeeta D., *Metal slurry coatings on substrates, and related articles*.2003. United States: General Electric Company: US Patent 6613445 B2 p.
16. Kneisl P., *Slurry coating method for agglomeration of molding powders requiring immiscible lacquer solvents*.2003. United States: Schlumberger Technology corporation: US Patent 6630040 B2 p.



17. Krishnangshu Bose Terry. T, Perry, David W. Laflamme, Laster J. Magyar, *Slurry coating system*.1998. United States: United Technologies Corporation: US Patent 5807428 p.
18. Burrakowski, Tadeusz Wierzchon T., *Surface Engineering of Metals* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1998), pp.
19. Glasbrenner H., Nold E., Voss Z., *Journal of Nuclear Materials* 249, (1997), pp 39-45.
20. Kobayashi S., Yakou T., *Materials science and engineering A* 338(1-2), (2002), pp. 44-53
21. Davis J. R., in *Surface Engineering* ASM Handbook, Ed. (1994) pp. 701-740.
22. Tsipas S. A., Tesis Doctoral, University of Cambridge (2005).
23. Fox A. C., Clyne T. W., *Surface and Coatings Technology* 184(2-3), (2004), pp. 311-321
24. Beele W., Marijnissen G., van Lieshout A., *Surface and Coatings Technology* 120-121, (1999), pp. 61-67
25. Leoni M., Jones R. L., Scardi P., *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1-3), (1998), pp. 107-113
26. Mattox D. M., *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing* (William Andrew, 1998), pp. 878.
27. Pierson H. O., *Handbook chemical vapor deposition* (William Andrew Publishing, LLC, New York, ed. second edition, 1992), pp.
28. Albella J. M., in *Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones* Albella J. M., Ed. (Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 2003) pp. 128-146.
29. Albella J. M., in *Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones*. Albella J.M., Ed. (Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 2003).
30. Rohde S. L., in *ASM Handbook surface engineering* Catherine M. Cotell J. A. S., Fred A. Smidt, Ed. (ASM International, 1994) pp. 573-581.
31. Pierson H. O., in *Surface Engineering* HANDBOOK A., Ed. (1994).
32. Choy K. L., *Progress in Materials Science* 48 (2), 57 (2003).



33. Albella J.M. F. O., Marti F.J, Gómez-Alexiandre C., in *Ciencia e ingeniería de superficie de los materiales metalicos* Alfonso J. Vázquez Vaamonde J. J. D. G., Ed. (Madrid, 2000).
34. Pauleau Y., *Procédés chimiques de dépôt á partir d' une phase gazeuse*, Ed Lavoiser 2004.
35. Thermocalc. (Foundation of computational themodynamics, Stockholm (Sweden), 1995-2003).
36. Pons M., Bernard C., Blanquet E., Madar R., *Thin solid films* 365 (2), (2000), pp. 264-274
37. Tsakiroopoulos P., Shao G., *Materials science and engineering A* 375-377, 201 (2004), pp. 201-206.
38. Hammond M. L., in *Handbook of Film Deposition Techniques* Seshan K., Ed. (William Andrew, New York, 2002) pp. 45-107.
39. Minhui Zheng, Rapp R.A., *Oxidation of Metals* 49 N° 1/2, (1998), pp 19-31
40. Blocher J. M, Columbus J., *Nuclear fuel particles coated with mixture of pyrolytic carbon and silicon carbide*.1966. United States of America: US 3,249,509 p.
41. Lau K. H., Sanjurjo A., Wood B. J., *Surface and Coatings Technology* 54, (Nov 16, 1992), pp. 234
42. A. Sanjurjo, K. Lau., B. Wood, *Surface and Coatings Technology* 54/55(1-3), (1992), pp. 219-223.
43. Kinkel S., Angelopoulos G. N., Papamantellos D. C., Dahl W., *Steel Research* 66 (7), (Jul, 1995), pp. 318-374
44. Perez F. J., Hierro M. P., Pedraza F., Gomez C., Carpintero M. C., Trilleros J. A., *Surface and Coatings Technology* 122, (1999), pp 281.
45. Anthymidis K. G., Stergioudis E., Tsipas D. N., *Materials Letters*, (2001), pp. 156-160.
46. Council committee on coating. National Materials Advisor Board Divison of. Engineering National Research, *High Temperature Oxidation - Resistant Coatings* (Washington, 1970), pp.
47. Herbert Katz P. J., *Method of stabilizing a fluidized bed using a glow discharge*.1967. United States of America: 3,304,249 p.
48. Calleja Pardo G., de. Lucas A., Parts D., Rodríguez J.M., *Introducción a la ingeniería química* (Ed. Sintesis, 1999), pp. 523.



49. Pérez-Mariano J., Tesis Doctoral Instituto de Química de Sarriá (2005).
50. Lucas A., Casal J., *Ingeniería química*, (1984), 135-143
51. Sanjurjo A, M C. H Meckubre., Craig D., *Surface and Coatings Technology* 39/40, (1989), pp. 691
52. Voudouris N., Christoglou C., Angelopoulos G. N., *Surface and Coatings Technology* 141(2-3), (2001), pp. 275-282
53. Christoglou C., Voudouris N., Angelopoulos G. N., *Surface and Coatings Technology* 155(1), (2002), pp. 51-58
54. Vahlas C., Caussat B., Serp P., Angelopoulos G. N., *Materials Science and Engineering: R: Reports* 53(1), (2006). pp.1-72.
55. Sánchez I., Flamant G., Gauthier D., Flamand R., Badie J. M., Mazza G., *Powder Technology* 120 (1-2), (2001). pp 134-140.
56. Rodriguez Ruvalcaba J. R., Caussat B., Hemati et J.P. Couderc M., *Chemical engineering journal* 73 (1), (1999), pp 61-66.
57. Kouadri-Mostefa P. S., Hémati M., Caussat B. *Powder technology* 120, (2001), pp. 82-87.
58. Reynoldson R. W., *Surface and Coatings Technology* 71(2), (1995), pp. 102-107.
59. Sánchez I, G. Flamant, Gauthier D., Flamand R., Badie J.M, Mazza G., *Powder tchnology* 120, (2001), pp. 134.
60. Sanjurjo A. *Low temperature forming materials using one or more metal reactants and a halogen-containing reactant to form one or more reactive intermediates*.1992. US Patent 5,149,514 p.
61. Sanjurjo A., *Low temperature method of forming materials one or more metal reactants and a halogen-containing reactant to form one or more reactive intermediates*.1993. US Patent 5,227,195 p.
62. Sanjurjo A, Lau K. H., Lowe David M., Jiang Liqiang, *Fluidized bed reactor to deposit a material on a surface by chemical vapor deposition, and methods of forming a coated substrate therewith*. 1999. US Patent 5,855,678 p.
63. Sanjurjo A, Lau K. H., *Fluidized bed reactor having a centrally positioned internal heat source*.2002. US Patent 6416721 B1 p.
64. Jayaweera P., Sanjurjo A., Lau K.H., *Corrosion resistance treatment of condensing heat exchanger steel structures exposed to a combustion environment*.2004. Gas Research Institute: US Patent 6,725,911 B2 p.



65. Sanjurjo A, Wood B. J., *Method of coating a substrate*.1992. US Patent 5171734 p.
66. Sanjurjo A, Wood B., Lau K., Gopala K., *Scripta Metallurgica et Materialia* 31 (8), (1994). pp. 1019–1024.
67. Sanjurjo A., Hettiarachi S., Lau K. H., Cox P., Wood B., *Surface and Coatings Technology* 54 (1–3), (Nov 16, 1992). pp 224.
68. Arai T., Endo J., *Method of forming a nitride layer*.1986. Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, Japan US Patent 4,569,862 p.
69. Arai T., Endo J., *Method of forming a carbide layer*.1987. Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi Japan. US Patent 4,686,117 p.
70. Arai T., Fujita H, Endo J., Sugimoto Y., *Method of treating the surface of iron alloy materials*. 1988. US Patent 23862: 4,765,847 p.
71. Arai T., Takeda H., Endo J., *Surface trating method and apparatus*.1988. Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho: US Patent 4,786,526 p.
72. Arai T., Takeda H., Endo J., *Fluidized bed method of forming a nitride o carbonitride layer*.1989. Kabushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Japan: US Patent 4,871401 p.
73. Arai T., Takeda H., Endo J., *Method of surface treatment and apparatus used theefor*.1989. Kobushiki Kaisha Toyota Chuo Kenkyusho, Aichi, Japan. US Patent 4,844,949 p.
74. Arai T., Kawaura H., Hiromasa T., *Method for surface treatment*.1990. US Patent 4,892,759 p.
75. Arai T., Nakanishi K, Takeda H., *Method of forming a nitride or carbonitride layer*.1995. Kabushiki Kaisha Toyota Chou Kenkyusho, Aichi, Japan: US Patent 5,443,662 p.
76. Arai T., Endo J., Takeda H., paper presented at the Fifth International conference on heat treatment of materials, Budapest, Hungary 1986.
77. Tsipas D. N, Flitris Y., *Journal of Materials science*, 35, (2000), pp. 5493–5496.
78. King P. C., Reynoldson R. W., Brownrigg A., Long J. M., *Surface and Coatings Technology* 179(1), (2004), pp. 18–26
79. Chen F.-S., Lee P.-Y., Yeh M.-C., *Materials chemistry and physics* 53(1), (1998), pp. 19–27
80. Pérez F. J., Hierro M. P., Pedraza F., Gómez C., Carpintero M. C., *Surface and Coatings Technology* 121, (1999), pp. 151–157



81. Pérez F. J., Pedraza E., Hierro M. P., Carpintero M. C., Gómez C., *Surface and Coatings Technology* 184(1), (2004), pp. 47-54
82. Sanjurjo A., Wood B. J., Lau K. H., Tong G. T., Choi D. K., McKubre M. C. H., Song H. K., Church N., *Surface and Coatings Technology* 49(1-3), (1991), pp. 110-115
83. Voudouris N., Angelopoulos G. N., *Surface and Coatings Technology* 115(1), (Jun 18, 1999), pp. 38-44
84. Pérez-Mariano J., Lau K.-H., Sanjurjo A., Caro J., Prado J. M., Colominas C., *Surface and Coatings Technology* In Press, Corrected Proof.
85. Anthymidis K. G., Stergioudis G., Roussos D., Zinoviadis P., Tsipas D. N., *Surface Engineering*, (2002), pp. 255-259.
86. Anthymidis K. G., Zinoviadis P., Roussos D., Tsipas D. N., *Materials Research Bulletin*, (2002), pp. 515-522.
87. Tsipas D. N., Anthymidis K. G., Flitris Y., *Journal of Materials Processing Technology*, (2003), pp. 145-152
88. Anthymidis K.G, Marangoudakis N., Stergioudis, Haidar G., O., Tsipas D.N., *Materials Letters* 57, (2003), pp. 2399-2403.
89. Pérez F. J., Hierro M. P., Carpintero C., Pedraza F., Gómez C., *Surface and Coatings Technology* 140(2), (2001), pp. 93-98
90. Pérez F. J., Hierro M. P., Carpintero M. C., Gómez C., Pedraza F., *Surface and Coatings Technology* 160(1), (2002), 87-92
91. Pérez-Mariano J., Borros S, Picas J.A., Forn A., Colaminas C., *Surface and Coatings Technology* 200, (2005), pp. 1719-1723.
92. Pérez-Mariano J, Elvira J., Plana F., Colaminas C., *Surface & Coatings Technology* 200(18/19) (2005), pp. 5606-5613.
93. Christoglou C., Angelopoulos G. N., *Journal De Physique Iv* 11, (2001), pp. 1125-1130.
94. Christoglou C., Bulancea C., Angelopoulos G. N., *Steel Research International* 75(6), (Jun, 2004), pp. 419-424
95. Christoglou C., Voudouris N., Angelopoulos G. N., Pant M., Dahl W., *Surface and Coatings Technology* 184(2-3), (2004), 149-155.
96. Voudouris N., Angelopoulos G. N., *High Temperature Material Processes* 2(2), (1998), pp. 165-175.



97. Pérez F. J., Pedraza F., Hierro M. P., Hou P. Y., *Surface and Coatings Technology* 133, (2000), pp. 338-343.
98. Pérez F. J., Hierro M. P., Pedraza F., Carpintero M. C., Gómez C., Tarin R., *Surface & Coatings Technology* 145(1-3), (2001), pp. 1-7.
99. Díaz F. P., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2001),
100. Pedraza F., Gómez C., Carpintero M. C., Hierro M. P., Pérez F. J., *Surface and Coatings Technology* 190(2-3), (Jan 21, 2005), 223-230.
101. Pérez F. J., Hierro M. P., Carpintero M. C., Bolívar F. J., *Surface and Coatings Technology* 184(2-3), (Jun 22, 2004), pp. 361-369.
102. Pérez F. J., Trilleros J. A., Hierro M. P., Milewska A., Carpintero M. C., Bolívar F. J., in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings.* (2004), vol. 461-464, pp. 313-319.
103. Piñana M. del. C., Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (2005).
104. Pérez F. J., Hierro M. P., Trilleros J. A., Carpintero M. C., Sánchez L., Bolívar F. J., *Materials chemistry and physics* 97(1), (2006), 50-58.
105. Ronald L. Klueh D. R. H. (ASTM).
106. Bakker R, Viswanathan W. T., in Proceedings of 2000 international Join Powder generation conference, Miami Beach, Florida, July 23-26, 2000 2000.
107. Fujita T., *ISIJ International* 32 (2), (1992), 175-181
108. Kaneco K, Matsumura S., Sadakata A., Fijita K., Moon W-J., Ozaki S., Nishimura N., Tomokiyo Y., *Materials science and engineering A* 374, (2004), pp. 82
109. Schütze M., *Protective Oxide Scales and Their Breakdown.* Holmes D. R., Ed. (New York, 1997), pp. 165.
110. Bradford S. A., in *High temperature corrosion*, Handbook A., Ed. (1994) pp. 62-76.
111. Trethewey J. C., *Corrosion for science and engineering* (London, ed. 2 edition, 1995), pp. 466.
112. Asteman H, Svensson J. E., a. Johansson L. G., a. Norell M., *Oxidation of Metals* 52 Nos 1/2, (1999), pp. 95-111.
113. Asteman H., Tesis Doctoral, Göteborg University (2002)



114. Douglas D.L, Kofstad P., Rahmel A. and Wood G.C., *Oxidation of Metals* 45 Nos 5/6, (1996), pp 529-545.
115. Yamauchi A., Kurokawa. K., Takahashi H., *Oxidation of Metals* 59 Nos 5/6, (2003), 517-527.
116. Opila Elizabeth, Jacobson N. S., *The electrochemical society*, INC, 95-96 (1997), pp. 269-281.
117. Opila E. J., *Materials Science Forum* 461-464, (2004), pp. 765-774.
118. H. Asteman K. S., J. E Svensson, L. G Johansson, M. Halvarsson and J. E. Tang, *Materials Science Forum* 461-464, (2004), pp. 775-782
119. Fry A, Osgerby S., Wright.M.
http://www.npl.co.uk/materials/programmes/lpm/docs/npl_matc_a_090.pdf (2002)
120. Nii Y. Ikeda., *Transactions of national research institute for metals* 26 (1), (1994), pp. 52-
121. Wright I. G., in *High temperature corrosion Handbook A*, Ed. (1994).
122. Porcayo-Calderón J, Brito-Figueroa E., González-Rodríguez J. G, *Materials Letters* 38, (1999). pp. 45-53
123. Tushinsky L, Kovensky I, Plokhov A., Sindeyev V, Reshedko P., *Coated Metal* (Springer, Berlin, 2002), pp. 439.
124. Levin I., Bendersky L. A., Brandon D. G., Ruhle M., *Acta Materialia* 45, (1997), pp. 3659-3669.
125. Yang J. C., Schumann E., Levin I., Ruhle M., *Acta Materialia* 46, (1998), pp. 2195-2201.
126. Stott F. H., *Reports on Progress in Physics* 50, (1987), pp. 861-913.
127. Tsai S. C., Huntz A. M., Dolin C., *Materials science and engineering A* 212(1), (1996), 6-13.
128. Asteman H., Svensson J. E., Norell M., Johansson L. G., *Oxidation of Metals* 54, (2000), pp. 11-26.
129. Asteman H., Svensson J. E., Johansson L. G., *Corrosion Science* 44(11), (2002), pp. 2635-2649.
130. Halvarsson M., Tang J. E., Asteman H., Svensson J. E., Johansson L. G., *Corrosion Science* 48(8), (2006), 2014-2035.
131. Adeva P., *Acta científica y tecnológica* Nº 1 (1999).



132. Stoloff N. S., Liu C. T., Deevi S. C., *Intermetallics* 8(9-11), (2000), 1313-1320.
133. Alman D. E., Hawk J. A., Tylczak J. H., Dogan C. P., Wilson R. D., *Wear* 251(1-12), 875 (2001), pp. 875-884.
134. Hawk J. A., Alman D. E., *Materials science and engineering A* 239-240, 899 (1997), pp. 899-906.
135. Sasaki T., Yakou T., *Surface and Coatings Technology* 201(6), (2006), pp. 2131-2139.
136. Stoloff N. S., *Materials science and engineering A* 258, (1998), pp. 1-14.
137. Baligheid R. G., Radhakrishna A., *Materials science and engineering A* 287(1), (2000). 17-24.
138. Baligheid R. G., Radhakrishna A., Datta A., Rama Rao V. V., *Materials science and engineering A* 313(1-2), (2001), pp. 117-122.
139. Gilsoo Han W. D. C., *Oxidation of Metals* 58 (3/49), (2002), pp. 391-413.
140. Zhang Y., Pint B. A., Garner G. W., Cooley K. M., Haynes J. A., *Surface and Coatings Technology* 188-189, (2004), 35-40.
141. Zhang Y, Pint B. A., Haynes J. A., Tortorelli P. F., *Oxidation of Metals* 62 (1/2), (2004), pp. 103-120.
142. Wright I.G, Pint B. A., Tortorelli P.F., *Oxidation of Metals* 55 (3/4), (2001), pp. 333-357.
143. Natesan K., *Materials science and engineering A* 258, 126 (1998/12/31, 1998).
144. Zhang T., Li D.Y., *Surface and Coatings Technology* 130, (2000), pp. 57-63.
145. Kircher T.A, Mordie B. G. Mc., McCarter A., *Surface and Coatings Technology* 68/69, (1994), pp. 32-37.
146. Young K.K., Kim S. H., Woo K.K., Hyeon K.I., *Surface and Coatings Technology* 41 (3/4), (1994), 179-201.
147. Ionayoshi S.S, Tsukahara S., Kinbara A., *Vacuum* 53, (1999), pp. 281-284.
148. Kalm C, Millet J.-P., Mazille H., Gras J.M., *Journal of Materials science* 26, (1991). pp. 4945
149. Nakagauchi D., Yoshitake T., Nagayama K., *Vacuum* 74(3-4), (2004). 653-657.
150. Mehrer M, S, *Philosophical Magazine A* 79, (1999). 2137-2155.



151. Il'inskii A., Slyusarenko S., Slukhovskii O., Kaban I., Hoyer W., *Journal of Non-Crystalline Solids* 306(1), (2002), pp. 90–98
152. Paul A, J. A. Odriozola, *Materials science and engineering A* 300, (2001), pp. 22–33
153. Pint B. A. in Jhon Stringer Symposium on High temperature corrosion as held at materials solutions, Indianapolis, (2003), pp. 9–19
154. Moon D.P, Bennet M. J., *Materials science forum* 43, (1989), pp. 269–298.
155. Nagai N., *Materials science forum* 43, (1989), pp 75–130
156. Goward G. W., *Surface and Coatings Technology* 108–109, (1998), pp. 73–79.
157. Dinesh K. Gupta D, Duvall S., *Overlay Coating for superalloys*.1986. United Technologies corporation: United States Patent:4,585,481 p.
158. Quadackers W. J., Holzbrecher H., Briefs K. G., Beske H., *Oxidation of Metals* 32(1–2), (Aug, 1989), pp. 67–88.
159. Pint B.A., More K. L., Wright I. G,
<http://www.ms.ornl.gov/researchgroups/corrosion/publications/pintpub/pub10.pdf>
160. Pint B. A., *Oxidation of Metals* 45 (1/2), (1996), 1–37.
161. Mayer K. H. Kern T. U., Staubli M., Tolksdorf E., in *Advanced Materials for 21st century turbines and power plants*, Cambridge, UK 2000.
162. Thushinsky L., Kovensky I., Plokhov Alexandr, *Coated Metal*. Springer, Ed. (Berlin, 2002), pp. 438.
163. Standars Joint Committe on Powder Diffraction, *JCPDS-ICDD*. (1997).
164. Smialek J.L, Nesbitt J. A., Barrett C.A., and Lowell,C.E. in *Cyclic oxidation of high temperature materials. Mechanism, testing methods, characterization and life time estimation*, Frankfurt 1999.
165. Anderson J. O, Höglund T. U. L., *Calphad* 26 (2), (2002), pp. 273
166. Gupta C.K., Sathiyamoorthy K.D., *Fluid Bed Technology in Materials Processing*. Press C., Ed. (CRC, 1999), pp. 498.
167. Teyssandier F., Wang Y. B., *Surface and Coatings Technology* 76–77, (1995), pp. 303–310.
168. Denner S.G, Jones R. D., *Met. Technol.* 4(3), (1977), pp. 167



169. El Mahallaway N.A, Taha M. A., Shady M.A, El-Sissi A.R., Attia A.N., Reif W., *Mater. Sci. Technol.* 13, (1997), pp. 832
170. Eggeler G, Auer, Kaesche W. H., *Zeitschrift für Metallkunde* 77, (1986). pp. 239
171. Bouayad A., Gerometta C., Belkebir A., Ambari A., *Materials science and engineering A* 363(1-2), (2003), pp. 53
172. Shaverdi H.R, Ghomashchi M. R., Shabestari S., Hejazi J., *Journal of Materials science* 37, (2002), pp. 1061-1066.
173. Xiang Z. D., Datta P. K., *Surface and Coatings Technology* 184(1), (2004), pp. 108-115.
174. Palm M., *Journal of Alloys and Compounds* 252, (1997). pp. 192-200
175. Barbier F., Manuelli D., Bouche K., *Scripta Materialia* 36(4), (1997), pp. 425-431.
176. John J. T., Srinivasa R. S., De P. K., *Thin solid films* 466Ç(1-2), (2004), pp. 339-346.
177. Akdeniz M. V., Mekhrabov A. O., *Acta Materialia* 46(4), (1998), 1185-1192.
178. Zhang Y., Pint B. A., Cooley K. M., Haynes J. A., *Surface and Coatings Technology* 200(5-6), (2005), pp. 1231
179. Agüero A., Muelas R., Pastor A., Osgerby S., *Surface and Coatings Technology* 200(5-6), (2005), pp. 1219
180. Dybkov V. I., *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics* (The IPMS Publications, Kyiv, 2002), pp. 1-297.
181. DybKov V. I., *Growth Kinetics of Chemical Compound Layers* (Cambridge International Science Publishing, 2004), pp. 1-192.
182. Dybkov V. I., *Defect and diffusion forum* 194-199, (2001), pp. 1503-1522.
183. Levin L., Katsman A., *Materials chemistry and physics* 53(1), (1998), pp. 73-76
184. Ijima Y., Takamitsu I., Hirano K.I., *Journal of Materials science* 14, (1979), pp. 474-479.
185. Dybkov V. I., *Journal of materials science letters* 13, (1994), pp. 770-772.



186. Larikov L.N, Geichenko V. V., Fal'chenko V.M, *Diffusion processes in ordered alloys* (National Bureau of Standards, United States Department of Commerce and the National Science Foundation, Washington, D.C, 1981), pp. 176.
187. Murakami K., Nishida N., Osamura K., Tomota Y., Suzuki T., *Acta Materialia* 52, 2173 (2004/5/3, 2004).
188. Murakami K., Nishida N., Osamura K., Tomota Y., *Acta Materialia* 52(8), (2004), pp. 1271-2184.
189. Lee J.-M., Kang S.-B., Sato T., Tezuka H., Kamio A., *Materials science and engineering A* 362(1-2), (2003), 257-263.
190. Bouche K., Barbier F., Coulet A., *Materials science and engineering A* 249(1-2), (1998), pp. 167-175.
191. Dybkov V. I., *Journal of Materials science* 25, (1990), pp. 3615-3633.
192. Bermak K., Dybkov V. I., *Journal of Materials science* 38, (2003), pp. 3249-3255
193. Bermak K, Dybkov V. I., *Journal of Materials science* 39, (2004), 4219-4230.
194. Sanjurjo A., Lau K., Wood B., *Surface and Coatings Technology* 54(1-3), (1992), pp. 219-223.
195. Petit A., Zeman M.
<http://retina.et.tudelft.nl/data/artwork/publication/679241359.pdf>.
196. Rebhan M., Meier R., Plagge A., Rohwerder M., Stratmann M., *Applied Surface Science* 178(1-4), (2001), 194-200.
197. John J.T, Kale G. B., Baharadwaj S.R, Srinivasa R.S, De P.K, *Thin solid films* 466, (2004), pp. 331-338.
198. Mark T Swihar R. W. C., *J. Phys. Chem. A* 102, (1998), pp. 1542-1549.
199. Maitra T., Gupta S. P., *Materials Characterization* 49(4), (2002), pp. 293-311
200. Levin L., Ginzburg A., Klinger L., Werber T., Katsman A., Schaaf P., *Surface and Coatings Technology* 106(2-3), (1998), 209.
201. Surman P. L., Castle J. E., *Corrosion Science* 9, 771 (1969).
202. Ehlers J., Young D. J., Smaardijk E. J., Tyagi A. K., Penkalla H. J., Singheiser L., Quadackers W. J., *Corrosion Science* 48, 3428 (2006/11, 2006).



203. Ehlers R.J., Ennis P. J., Singheiser L., Quadackers W.J. and Link T. paper presented at the Life Time Modelling of High Temperature Corrosion Processes, Frankfurt 2001.
204. Zurek J., Wessel E., Niewolak L., Schmitz F., Kern T.-U., Singheiser L., Quadackers W. J., *Corrosion Science* 46(9), (2004), pp. 2301-2317.
205. Ennis P. J., Quadackers W. J., *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 84 (1-2), (2007), pp. 75-81.
206. Hayashi S., Narita T., *Oxidation of Metals* 58, (2002), pp 319
207. Liu F., Tang J. E., Jonsson T., Canovic S., Segerdahl K., Svensson J. E., Halvarsson M., *Oxidation of Metals* 66, (2006) pp 295.
208. Tortorelli P. F., Natesan K., *Materials science and engineering A* 258(1-2), (1998), pp. 115-125.
209. Zhang Z. G., Gesmundo F., Hou P. Y., Niu Y., *Corrosion Science* 48(3), (2006), pp. 741-765
210. Howell M., Tortorelli P. F, Wright I. G., Goodwin G. M. in Annual meeting and exhibiton of the minerals, metals and materials society, Washington; DC 1996.
211. Fukumoto M., Maeda S., Hayashi S., Narita T., *Oxidation of Metals* 55(5-6), (2001), pp. 401-422.
212. Ishitsuka T., Inoue Y., Ogawa H., *Oxidation of Metals* 61(1-2), (2004), pp. 125-142.
213. Schütze M, M. Schorr, Renuch D.P., Donchev A., Vossen J.P.T., *Materials research* 7(1), (2004), 111-123.
214. Huntz A. M., Bague V., Beauple G., Haut C., Severac C., Lecour P., Longaygue X., Ropital F., *Applied Surface Science* 207(1-4), (2003), pp. 255
215. Mikkelsen L., Linderoth S., Bilde-Sorensen J., in *High Temperature Corrosion and Protection of Materials 6, Prt 1 and 2, Proceedings.* (2004), vol. 461-464, pp. 117-122.
216. Stoloff N. S., *Materials science and engineering A* 258, 1 (1998).
217. Smialek J. L., Auping J. V., *Oxidation of Metals* 57(5-6), (2002), pp. 559-581
218. Luo J. H., Zhang Q., Song F. B., *Computational Materials Science* 31(3-4), (Nov, 2004), pp. 220-224.