

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

Estudio de la resistencia a la oxidación en vapor de aceros inoxidables austeníticos recubiertos con aluminio y silicio mediante deposición química de vapor en lecho fluidizado

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

José Luddey Marulanda Arévalo

Directores

Francisco Javier Pérez Trujillo
María Pilar Hierro de Bengoa
Germán Alcalá

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ciencia de los Materiales e
Ingeniería de Materiales



ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN EN VAPOR
DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS RECUBIERTOS
CON ALUMINIO Y SILICIO MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA
DE VAPOR EN LECHO FLUIDIZADO

TESIS DOCTORAL

JOSE LUDDEY MARULANDA AREVALO

MADRID, 2012

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
Departamento de Ciencia de los Materiales e
Ingeniería de Materiales



ESTUDIO DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN EN VAPOR
DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS RECUBIERTOS
CON ALUMINIO Y SILICIO MEDIANTE DEPOSICIÓN QUÍMICA
DE VAPOR EN LECHO FLUIDIZADO

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS DOCTORAL

DIRECTORES:
Dr. FRANCISCO JAVIER PÉREZ TRUJILLO
Dra. MARIA PILAR HIERRO de BENGOA
Dr. GERMÁN ALCALÁ PENADÉS

JOSE LUDDEY MARULANDA AREVALO

MADRID, 2012



Este trabajo fue realizado gracias a la comisión de estudios de la Universidad Tecnológica de Pereira y la beca doctoral concedida por el Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas” COLCIENCIAS.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi gratitud hacia los Doctores Francisco Javier Pérez Trujillo, María del Pilar Hierro de Bengoa y Saúl Castañeda por todo el apoyo y valiosas contribuciones aportadas en la realización de este trabajo de investigación.

A Ignacio Carabias y Julián Velázquez por su apoyo en los ensayos de difracción de rayos X.

A Eugenio Valdonedo Rodríguez y Ana Vicente Montaña por su apoyo y consejos durante la realización de la Microscopia Electrónica de Barrido.

A los compañeros y amigos del grupo de investigación de Ingeniería de superficies y materiales nano estructurados, que me han acompañado y ayudado durante estos años y en especial a Alexandra Romero Guijarro por su constante colaboración durante la realización de este trabajo.

A mi familia por sus enseñanzas, cariño y apoyo, ya que han hecho de mi el ser que soy.

DEDICATORIA

Dedicado a mis Hijas Silvia S. Marulanda Alucema,

Laura Sofía Marulanda Alucema,

Claudia Lucía Marulanda Alucema

a mi esposa Claudia Alucema Gallo,

a mi hermano Cristian F. Pedraza,

a mi madre Alba Rosa Arévalo,

a mi padre José L. Marulanda V,

y toda mi familia.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.	1
2. FUNDAMENTO TEÓRICO.	7
2.1. Técnicas de deposición en fase de vapor.	12
2.1.1. Técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD).	14
2.1.1.1. Deposición física de vapor por evaporación térmica.	18
2.1.1.2. Deposición física de vapor asistida por plasma (PAPVD).	19
2.1.1.3. Deposición física de vapor por pulverización catódico (sputtering).	19
2.1.2. Deposición química en fase de vapor (CVD).	21
2.1.2.1. Reacciones en la deposición química de vapor.	23
2.1.2.2. Parámetros de la deposición química de vapor.	24
2.1.2.2.1. Precursores de la reacción química.	26
2.1.2.2.2. Transporte de moléculas de la fase vapor a la superficie.	28
2.1.2.2.3. Adsorción y difusión superficial del gas reactivo.	30
2.1.2.2.4. Reacción química sobre el substrato.	30
2.1.2.2.5. Desorción y transporte de subproductos volátiles.	31
2.1.2.2.6. Nucleación y crecimiento de la capa.	31
2.1.2.2.7. Transporte al exterior del reactor de los gases.	32
2.1.2.3. Clasificación de las técnicas CVD.	35
2.1.2.3.1. Activación térmica.	36
2.1.2.3.2. Activación por plasma.	37
2.1.2.3.3. Activación por fotones.	39

2.1.2.3.4. Deposición química de vapor metal orgánico (MOCVD).	41
2.2. Deposición química de vapor por lecho fluidizado (CVD-FBR)	42
2.2.1. Recubrimientos de aluminio.	53
2.2.2. Recubrimientos de silicio.	55
2.3. Principios de corrosión.	57
2.3.1. Corrosión a altas temperaturas.	58
2.3.1.1. Formación de la película de óxido.	60
2.3.1.2. Relación de Pilling - Bedworth.	62
2.3.1.3. Propiedades del óxido en una película protectora.	64
2.3.1.4. Mecanismos de crecimiento de la película.	65
2.3.1.5. Oxidación en atmósfera de vapor.	69
2.3.1.6. Oxidación por vapor de los aceros inoxidable.	71
2.3.1.7. Materiales para alta temperatura.	73
3. NOVEDAD Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.	77
3.1. NOVEDAD DE LA INVESTIGACIÓN.	78
3.2. Objetivo General.	80
3.2.1. Objetivos específicos.	81
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	83
4.1. Materiales empleados.	86
4.2. Programa de simulación THERMO-CALC.	87

4.3. Deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado.	89
4.4. Tratamiento térmico de difusión efectuado sobre los recubrimientos.	91
4.5 Ensayos de oxidación en vapor de agua.	91
4.6 Técnicas de caracterización.	93
4.6.1 Microscopía óptica.	94
4.6.2 Microscopía electrónica con microanálisis (SEM/EDS).	94
4.6.3 Difracción de rayos X (XRD).	97
5. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS.	99
5.1. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO.	100
5.1.1. Simulación termodinámica de la formación de los precursores de la deposición de aluminio por CVD sobre los aceros inoxidables.	101
5.1.2. Simulación termodinámica de formación de las fases sólidas en la deposición de aluminio por CVD sobre los aceros inoxidables austeníticos AISI 304, AISI 316 y AISI 317.	107
5.1.3 Influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de deposición del aluminio sobre los aceros inoxidables austeníticos.	113
5.1.3.1. Influencia de la temperatura en la deposición de aluminio.	113
5.1.3.2. Influencia del tiempo en la deposición de aluminio.	115
5.1.4. Caracterización de los recubrimientos de aluminio.	116
5.1.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).	117

5.1.4.1.1. Evaluación del efecto del tratamiento térmico sobre los recubrimientos de aluminio por microscopía electrónica de barrido.	126
5.1.4.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio por difracción de rayos X (DRX).	129
5.2. RECUBRIMIENTOS ALUMINIO-SILICIO.	135
5.2.1. Simulación termodinámica de la formación de los precursores del proceso de co-deposición de aluminio-silicio por CVD sobre los aceros inoxidable austeníticos.	135
5.2.2. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas del proceso de co-deposición de aluminio-silicio por CVD sobre los aceros inoxidable austeníticos AISI 304, AISI 316 y AISI 317.	137
5.2.3. Obtención de la co-deposición del aluminio-silicio sobre los aceros inoxidable austeníticos.	143
5.2.4. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio.	145
5.2.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).	146
5.2.4.1.1. Evaluación del efecto del tratamiento térmico sobre los recubrimientos de aluminio-silicio por microscopía electrónica de barrido.	151
5.2.4.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio por difracción de rayos X (DRX).	153
6. EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN EN VAPOR DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO Y ALUMINIO-SILICIO.	159

6.1 Oxidación en vapor de agua de los sustratos de los aceros	
AISI 317, AISI 316 y AISI 304.	160
6.1.1. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua de los sustratos de los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304.	161
6.1.2. Oxidación en vapor de agua de los sustratos de los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304.	167
6.1.2.1. Caracterización de los productos de la oxidación.	168
6.1.2.1.1. Caracterización de los productos de la oxidación de los sustratos por microscopía electrónica de barrido (SEM).	169
6.1.2.1.2. Caracterización de los productos de la oxidación de los sustratos por difracción de rayos X (DRX).	179
6.2 Oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304.	184
6.2.1. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros AISI 317, 316 y 304.	184
6.2.2. Ensayos de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304.	188
6.2.2.1. Caracterización de los recubrimientos de aluminio oxidados.	189
6.2.2.1.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).	192
6.2.2.1.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio por difracción de rayos X (DRX).	203

6.3 Oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317.	210
6.3.1. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros inoxidable.	210
6.3.2. Ensayos de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304.	212
6.3.2.1. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio oxidados en el loop de vapor.	214
6.3.2.1.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).	215
6.3.2.1.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio por difracción de rayos X (DRX).	225
7. CONCLUSIONES.	235
8. BIBLIOGRAFÍA.	241

1. INTRODUCCIÓN

Muchas industrias utilizan recubrimientos para prolongar la vida de sus materiales, aumentar su eficiencia y reducir costos de producción y de mantenimiento. Los recubrimientos pueden ser el medio más rentable para proteger la superficie del sustrato contra el desgaste y la corrosión. La ingeniería de superficies se está desarrollando mundialmente como soluciones a los problemas superficiales que implican desgaste, corrosión a alta temperatura, regulación térmica entre otros. La confiabilidad y la eficiencia de las capas hace necesario que estos recubrimientos estén bien seleccionados y aplicados correctamente, para un funcionamiento exitoso y aumentar la vida útil de componentes de máquinas e instalaciones, lo que ahorraría gran parte del consumo mundial de materiales (1).

La protección de los componentes metálicos se puede realizar con revestimientos para mejorar la resistencia al desgaste, siendo esta alternativa una de las más desarrolladas en los últimos años, presentando crecientes aplicaciones para disminuir la oxidación en los procesos industriales. El análisis para la selección del revestimiento y del proceso de aplicación debe tener en cuenta factores de costo y eficiencia a mediano y largo plazo, además de las limitaciones y especificaciones de cada proceso. En el mundo contemporáneo, en la búsqueda de mayor competitividad, hay dos factores de extrema relevancia: alta productividad y bajo impacto ambiental, que supone un compromiso con el medio ambiente y la conservación de los recursos no renovables (2).

Durante los últimos 30 años, se han diseñado y desarrollado una variedad de nuevos materiales para el revestimiento de componentes, con el propósito de obtener calidades multifuncionales como baja fricción y desgaste en los diversos dispositivos de la ingeniería. Estos varían desde simples materiales monolíticos hasta nanocomposites relativamente complejos, en donde se observa que la evolución de la ingeniería de superficies acaba de comenzar (3). Sandvik Coromant (1) introdujo la primera capa tribológica de TiC por CVD, en 1969 para

proteger las herramientas de corte, y la primera capa de TiN por PVD, fue aplicada al acero rápido a finales de los 70 por la misma razón. Estas dos capas son todavía consideradas entre los materiales de revestimiento tribológicos más utilizados, aunque se encuentran nuevas capas mejoradas que se han desarrollado por PVD y CVD con superior desempeño específico. Durante la década pasada el número de nuevos materiales para revestimiento y tipos de estructuras, ha aumentado exponencialmente el número de aplicaciones. Hemos visto como el mismo principio ha evolucionado en el uso de las capas, y que en el futuro probablemente abarcará todos componentes mecánicos (4). En la Figura 1.1. se observa un esquema de los factores que intervienen en el proceso de fabricación y selección de una capa en la ingeniería de superficies.

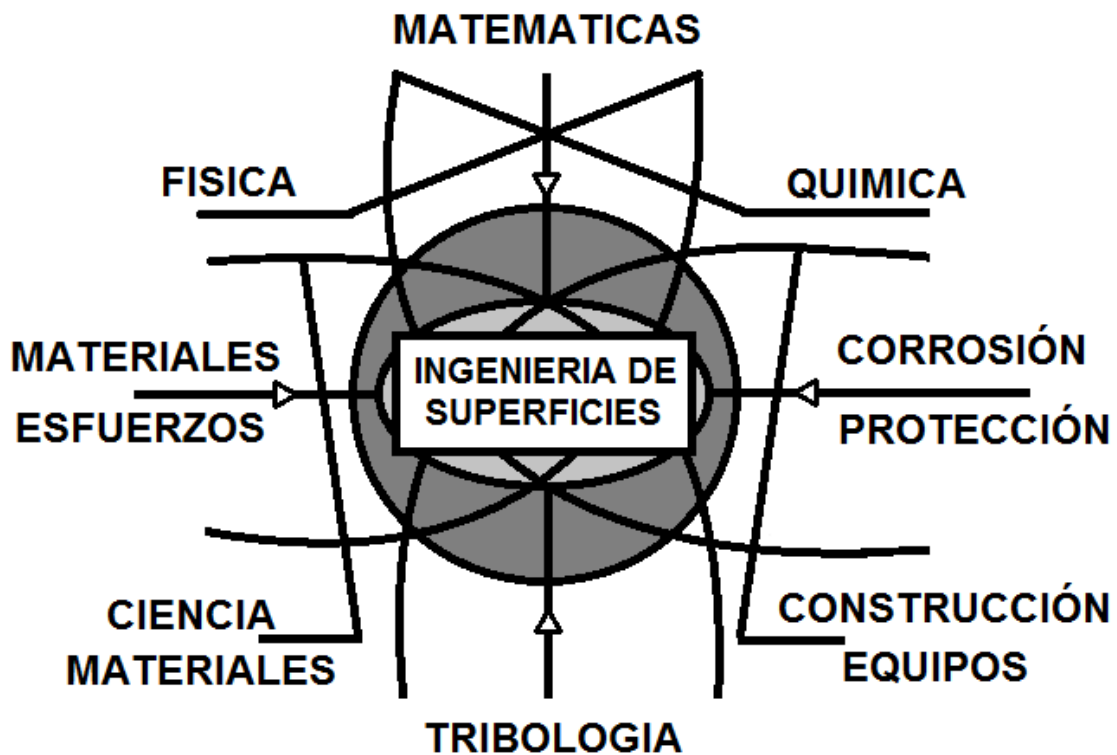


Figura. 1.1. Actividad científica y tecnológica para crear la ingeniería superficial (5).

La técnica de Deposición Química de Vapor (CVD) es una de las alternativas de protección superficial contra la corrosión y el desgaste que consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para depositar delgadas capas de diversos materiales (6). En este proceso el sustrato es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito deseado. Además, los subproductos de la reacción pueden producir compuestos volátiles, que son eliminados hacia el exterior, por medio de un flujo de gas que pasa a través de la cámara de reacción.

La corrosión es la degradación de los materiales por el ambiente que lo rodea y puede darse a bajas temperaturas como en el caso de soluciones acuosas, “corrosión húmeda”, donde el énfasis es la electroquímica o puede ser a alta temperatura con reacciones gaseosas “corrosión en seco” donde el énfasis es la difusión en estado sólido y el transporte de carga eléctrica. La velocidad de corrosión depende de las propiedades fisicoquímicas del material, la atmósfera corrosiva en que se encuentra expuesto y los productos de corrosión (7). En los procesos industriales que requieren elevada temperatura, los materiales se exponen a ambientes que son corrosivos y erosivos, estos conducen a una reducción del tiempo de vida de ciertos componentes y a altos costos de mantenimiento. La degradación de los materiales en operación, bajo condiciones severas de trabajo, es en gran medida el resultado de una alta velocidad de corrosión a elevada temperatura, que depende de factores como el ambiente en el que trabaja, tipo de material empleado en el proceso de fabricación y la temperatura de la superficie metálica que depende del diseño específico (8).

La mayoría de los componentes que operan a alta temperatura, requieren trabajar por períodos prolongados de tiempo en ambientes severos y bajo esfuerzos. El diseño de tales componentes se ha basado principalmente en los requerimientos mecánicos, sin embargo, es claro que el mecanismo primordial limitante de su

vida operativa es la oxidación y/o corrosión, en donde los componentes metálicos se encuentran expuestos al efecto de esfuerzos, la temperatura y sustancias corrosivas, que en muchos casos, imponen unas condiciones muy extremas para los materiales. Una de las formas de disminuir la oxidación y/o corrosión es la utilización de las capas superficiales, que permiten prolongar la vida útil de las piezas de máquinas y equipos (9).

Las condiciones de operación a alta temperatura provocan en muchas ocasiones la falla de los materiales y por consiguiente salida de servicio. Las fallas en los materiales que han sufrido una degradación metálica por oxidación y/o corrosión de alguno de sus componentes suponen altos costos de mantenimiento, debido a paradas no programadas, dando como resultado sensibles disminuciones de la productividad, además la corrosión de las superficies de transferencia de calor en sistemas de combustión, es el mayor obstáculo para incrementar la eficiencia térmica del quemado de los combustibles, debido a que el ataque corrosivo de la aleación, causa la disminución de la transferencia de calor por el carácter aislante del depósito. Actualmente, la tendencia operativa se perfila hacia la obtención de mayor eficiencia, lo que se traduce en mayores presiones y temperaturas de trabajo de las instalaciones (10).

La tecnología de los recubrimientos está recibiendo una creciente atención como soluciones a los problemas superficiales de la ingeniería que implican desgaste, corrosión a alta temperatura y acuosa, regulación térmica y degradación. La ingeniería actual está en una situación de constante desafío, debido a la diversidad de opciones con relación al empleo de materiales y la competitividad industrial, lo que conlleva a una compleja situación, donde se debe unir características de desempeño a factores de costo y proceso, en la elección de los materiales más adecuados en una aplicación específica (11). Además, los materiales tradicionales, están sufriendo alteraciones, mientras los nuevos materiales, como los polímeros y compuestos, se están adecuando al uso,

compitiendo con los demás materiales. Además, la utilización de revestimientos sobre componentes o productos metálicos, conocida como ingeniería de superficie, viene creciendo drásticamente debido principalmente, a los altos costos de los materiales avanzados y a los crecientes requerimientos de ciclo de vida de los sistemas de alto desempeño. Teniendo en cuenta la variedad de tipos de revestimientos y la complejidad de los factores ambientales, puede usarse un material económicamente apropiado como substrato y aplicar un revestimiento adecuado para protegerlo del ambiente exterior, donde se empleará el referido material. Esta lógica ha llevado al rápido desarrollo de la tecnología de revestimientos para uso como parte integrante del proyecto en diversas aplicaciones de ingeniería.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Las pérdidas económicas causadas por el desgaste, la oxidación y la corrosión de metales se estiman en varios billones de euros por año, en donde el costo de la corrosión representa aproximadamente entre un 2 y un 4% del PIB, para los países de que se dispone de datos. Muchos de los estudios efectuados señalan que entre un 20 y 25% del costo total de la corrosión pudo haberse evitado, mediante una mejor aplicación de las diferentes técnicas de protección contra la corrosión existente y con una mayor toma de conciencia de los riesgos que conlleva la corrosión (12, 13). Una alternativa para combatir el desgaste y la corrosión son las capas protectoras, las cuales se aplican para aumentar el desempeño de los materiales de los componentes en ambientes agresivos (14). Las capas de cerámicos, metálicos y de óxidos son candidatos prometedores para mejorar la resistencia contra el desgaste y la oxidación a alta temperatura de los metales, siendo los revestimientos metálicos los más usados para proteger los componentes estructurales en servicio a alta temperatura, en una gran variedad de ambientes dependiendo del tipo de proceso industrial y de los parámetros del proceso de operación.

El oxígeno, el azufre, el carbono y el nitrógeno son las especies reactivas agresivas más frecuentemente encontradas a alta temperatura, siendo estas especies los precursores de los diferentes tipos de corrosión que se pueden prever dentro de los diversos procesos industriales. La resistencia a la oxidación depende principalmente de la energía potencial (ΔG) de las aleaciones para formar y mantener una capa de óxido protector de Cr_2O_3 , Al_2O_3 y SiO_2 , con bajos índices de crecimiento, en donde el papel de la capa protectora es aislar el material base de la aleación del ambiente agresivo, de tal modo que limite el ataque corrosivo, pero en las aleaciones que operan a alta temperatura también se forman óxidos compuestos con el Fe, Ni y Co, o sus mezclas que generalmente son menos protectores. En otros casos se encuentran especies reactivas diferentes, además del oxígeno, las cuales están presentes en el ataque y se deben tener en cuenta, ya que pueden generar compuestos que son incapaces de formar capas protectoras y pueden incluso tener bajo punto de

fusión o ser volátiles. El hecho de que el óxido generalmente forma una barrera contra la especie gaseosa reactiva, significa que la resistencia de aleaciones al ataque de mezclas gaseosas depende de su capacidad de formar una capa protectora del óxido bajo estas condiciones. Incluso si la capa protectora que se ha formado, se le imponen erosión, esfuerzos térmicos y/o mecánicos, como generalmente ocurre bajo condiciones de funcionamiento, puede dañar la estabilidad de la capa y hacer que se agriete y se rompa, conllevando a una exfoliación, de tal modo que el ataque corrosivo de la aleación se acelere. En el caso de la protección contra la corrosión por medio de la aplicación de una capa protectora, el desprendimiento de esta capa puede ser desastroso. Además los fragmentos de la capa pueden causar una erosión severa, bloquear el flujo del gas o la contaminación de los productos. El agrietamiento y el desprendimiento de las capas protectoras bajo condiciones de uso, son temas de creciente preocupación. En este contexto el papel beneficioso de pequeñas adiciones (menos el de 1%) de elementos reactivos, tales como ítrio, cerio y otras tierras raras, están recibiendo una considerable atención (15).

En las últimas décadas la ingeniería de superficies ha tenido un amplio desarrollo y reconocimiento a nivel industrial, debido a los grandes avances de los nuevos materiales para la elaboración de nuevos revestimientos y nuevas aplicaciones. Los recientes avances en las tecnologías de los recubrimientos permiten la deposición de películas con propiedades que eran inalcanzables hace unas décadas, por ejemplo se pueden mencionar las multi-capas y las capas meta estables, que tienen altas propiedades mecánicas y químicas. Las técnicas de CVD y PVD han estado a la vanguardia de estas novedades, ya que permiten diseñar sistemas capa/substrato de una manera, que la combinación realiza un excelente desempeño. El objetivo de incrementar más el desempeño de estas capas, se logrará cuando se aumente la comprensión de los fundamentos de los mecanismos del contacto entre las superficies, en el nivel macro, micro y nano métrico, aunque para obtener los resultados esperados de la capa depositada, se requiere conocer muy bien el proceso, y en especial las variables que afectan sus

propiedades finales, además de su desempeño en la aplicación específica. Esta tecnología es ampliamente usada en la industria militar, electrónica, aeroespacial, aviación, petroquímica y energética, entre otras (16, 17).

El uso de multicapas es una buena manera de mejorar las propiedades mecánicas, tribológicas y químicas de las capas. Esto se ha discutido desde varios puntos de vista, (1, 13) tomando como guía la industria de las capas generadas por vapor, en donde se han utilizado muchas capas de diversos cerámicos. Cada capa puede generar una propiedad específica, por ejemplo la capacidad de trabajar como una barrera térmica, barrera de difusión, o de generar mayor resistencia a la abrasión en el corte de metales, en donde cada capa de la multicapa tiene un propósito funcional discreto. Se ha encontrado que los revestimientos multicapas por CVD pueden aumentar la vida de las herramientas de inyección y punzado (16). En el desarrollo de los materiales modernos, algunas veces la funcionalidad es mejorada por combinación de materiales con diversas propiedades para formar un material compuesto. Muchos de los materiales compuestos que existen, han mejorado las propiedades mecánicas de los revestimientos como la rigidez, dureza, resistencia a la tensión y fatiga. Las capas de materiales compuestos, se diseñan para mejorar funciones específicas como las tribológicas, eléctricas, ópticas, electrónicas, químicas y magnéticas. Para seleccionar el material de un componente hay que cubrir las demandas de rigidez, esfuerzo, conformado, coste, entre otros, y después modificar o añadir otro material como capa fina superficial. Esta capa superficial o recubrimiento es el portador del resto de las propiedades funcionales, siendo el uso de estas capas en las herramientas y en los elementos de máquina, un modo eficaz de mejorar su fricción y propiedades de resistencia al desgaste. El rápido desarrollo de las nuevas tecnologías de aplicación de capas superficiales, ha llevado a un aumento en el uso de componentes revestidos (4). En La figura 2.1 se observa una representación esquemática de un revestimiento.

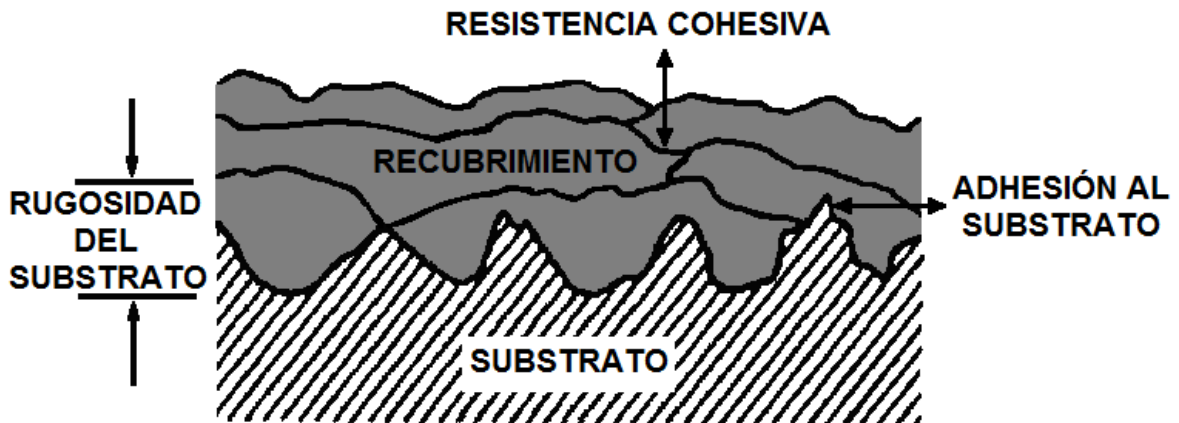


Figura 2.1. Representación esquemática de un recubrimiento.

Los componentes más críticos de las turbinas de gas, son fabricados de súper aleaciones base níquel, en diversas formas y protegidas por revestimientos, estos sistemas han sido acertados en los últimos 50 años. El uso de capas superficiales de protección en las turbinas de gas, en unión con mejoras en las aleaciones y la tecnología de diseño, han aumentado la eficiencia y vida de servicio en muchas turbinas. Las primeras capas eran aluminuros simples aplicados principalmente por difusión y más adelante por procesos en fase gaseosa. Las adiciones de silicio, cromo y platino mejoraron el tiempo de servicio de estas capas. La investigación paralela de la oxidación y los mecanismos de la corrosión en caliente, junto con los procesos de deposición de capas y sus propiedades mecánicas en el sistema capa-aleación han proporcionado bases sólidas para dirigir el uso inteligente de las capas durante varias décadas.

El trabajo de investigación se ha dirigido a la comprensión de la adherencia de la capa protectora de óxido, lo que ha conllevado al desarrollo de las capas de MCrAlY para los componentes críticos de las turbinas de gas, ya que se obtuvieron una buena capacidad de adaptación, con buenas propiedades para las aplicaciones prácticas, en una variedad de usos de las turbinas de gas. Una comprensión completa de la adherencia del óxido es todavía evasiva y es uno de los campos de investigación más importantes para las capas y las súper

aleaciones, ya que esto proporciona avances en la vida de servicio del motor y la eficiencia. Por todo lo anterior, el futuro para la ciencia y la tecnología de las capas protectoras es más brillante que nunca (18).

Las propiedades físico químicas de las capas delgadas pueden ser muy diferentes a las del material base y esto se debe, entre otros motivos, a que el espesor de la capa es extremadamente pequeño en comparación con el volumen; este comportamiento, es debido a la peculiar estructura de las capas delgadas, ya que al aumentar la relación superficie – volumen del material, las propiedades del material de la capa cambian con respecto al material masivo; y a su vez, las propiedades de la capa están determinadas por los diferentes procesos que tienen lugar en las etapas iniciales de crecimiento de la película. Además estas técnicas pueden ser utilizadas en la síntesis de un gran número de compuestos. El desarrollo logrado de estas técnicas de deposición de películas delgadas a partir de la industria microelectrónica, en donde el objetivo es depositar películas con diferentes características eléctricas, conductoras, semiconductoras y aislantes, ha permitido trasladar las diferentes aplicaciones a otras áreas de gran actividad científica y tecnológica como la industria aeroespacial, automovilística, metalmecánica, juguetería y alimentación entre otras (19). Los materiales utilizados en la deposición de estas capas son muy variados y van desde elementos simples como silicio, carbono y aluminio, hasta compuestos de diferente naturaleza, como óxidos, nitruros, carburos, entre otros; en donde las propiedades dependen del proceso y las condiciones empleadas en la deposición.

2.1. Técnicas de deposición en fase de vapor

Las técnicas de deposición en fase vapor han tenido un gran desarrollo en los últimos 30 años, debido a su versatilidad y variedad de procesos tecnológicos que se manejan, ya que estas técnicas están sustituyendo a otras más tradicionales

como la inmersión en caliente. Los procesos de deposición en fase vapor se basan en la generación de un vapor del material a depositar, con el objetivo de condensarlo sobre la superficie del sustrato, para formar un depósito sólido en forma de capa fina. Los revestimientos por deposición de vapor son un medio muy rentable para mejorar las propiedades físico-químicas de la superficie de los materiales, además de obtenerse recubrimientos de alta pureza y con buen control estequiométrico y atómico, lo cual es muy necesario en las aplicaciones tecnológicas de precisión como la microelectrónica y optoelectrónica (20).

Generalmente el proceso de evaporación se realiza en vacío o en atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire, así como la adsorción de los componentes gaseosos presentes en el aire sobre la superficie del sustrato. La diferencia entre las diferentes técnicas de deposición por vapor, radica en la naturaleza de la fuente de vapor (sólido, líquido, gas) o en el método usado para producirlo (reacción química, calentamiento, bombardeo de partículas, fotones, plasma entre otras.) Este hecho permite hacer una clasificación de los distintos métodos en dos grandes grupos; técnicas de deposición física de vapor (PVD) en donde se parte de un material sólido que se pretende depositar para convertirlo en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo con partículas energéticas (iones, electrones, fotones) y técnicas de deposición química de vapor (CVD), en donde se parte de gases precursores que mediante reacción química dan un producto que se condensa en forma de una película delgada sólida sobre el sustrato (21, 22).

Una diferencia esencial entre las técnicas CVD y PVD es que la deposición química de vapor, utiliza gases reactivos como fuente de especies para el recubrimiento, ya que el material no existe previamente, sino que se sintetiza mediante reacción química de uno o varios compuestos en la fase vapor y a menudo sobre la superficie del sustrato, mientras que en la deposición física de vapor, el material a depositar, ya existe en forma sólida y las especies para formar

el recubrimiento son evaporadas o atomizadas desde un sólido dentro de la cámara. En la preparación de capas protectoras, un aspecto muy positivo de la técnica CVD, es la de formar recubrimientos conformados, los cuales son recubrimientos con un espesor muy homogéneo, incluso en zonas del sustrato de difícil acceso a los gases de reacción, siendo esta una característica distinguible de las técnicas CVD, con respecto a las técnicas PVD, en donde el flujo de partículas suele ser extremadamente direccional (23).

El desarrollo de tecnologías limpias en todas las esferas de la fabricación industrial, es hoy en día una tarea esencial, no sólo para el material y el acabado del metal, sino también para la ingeniería de la superficie. Entre el grupo más crítico de tecnologías que necesita ser substituido por tecnologías alternativas más limpias son los procesos usados para producir capas galvánicas y decorativas por electrólisis. Los revestimientos por electrólisis, como el cromo duro, cadmio y níquel, se reconocen hoy en día, como fuente importante de contaminación ambiental. Aunque las tecnologías de baño han sido mejoradas, estas han comenzado a perder la preferencia, comparado con el alto desempeño de los métodos secos de depósito de capa, como la deposición física de vapor (PVD), deposición química de vapor (CVD) y rociado térmico. El uso de las capas galvánicas hoy en día se debe al bajo precio, por lo tanto, las tecnologías secas y limpias como el PVD y CVD, apoyadas completamente por la legislación sobre la protección del medio ambiente, serán el futuro de este tipo de recubrimientos (24).

2.1.1. Técnicas de deposición física en fase de vapor (PVD)

La deposición física de vapor (Physical Vapor Deposition- PVD), es una familia de procesos en los cuales se atomiza o vaporiza un material sólido y se deposita sobre un sustrato para formar el recubrimiento sobre la superficie en forma de una película muy delgada hasta unas 5 micrones. Los recubrimientos depositados por

esta técnica conllevan a un crecimiento lento, pero muy bien controlado de los materiales que constituyen la película sobre el sustrato. En algunas situaciones la deposición física de vapor requiere de algún medio para aumentar la energía de las especies del recubrimiento y esto se logra ionizando y acelerando los iones hacia la película en crecimiento, lo cual se puede realizar, utilizando una fuente de haz de iones o excitando un plasma alrededor del sustrato. Para aumentar la energía de llegada de los átomos y mejorar con ello la adherencia y la densidad, se puede recurrir a un bombardeo con iones en la superficie del sustrato, durante el proceso de evaporación de las capas y de esta forma se tiene una deposición física de vapor asistida con iones (25). Por lo anterior, las técnicas de deposición física de vapor se pueden dividir en aquellas que la evaporación se inicia por calentamiento, como lo son las técnicas de evaporación térmica con sus distintas variantes y en las que el vapor se obtiene mediante el bombardeo del material sólido a depositar con partículas.

Durante las primeras etapas del crecimiento de las capas delgadas, suceden varias etapas a nivel microscópico, cada una de ellas con un mecanismo complejo de llegada de átomos a la superficie, adsorción y posterior difusión superficial, nucleación y crecimientos de núcleos para formar la capa continua. El desarrollo de cada etapa depende de la etapa anterior y al mismo tiempo depende también de los parámetros del proceso de deposición como lo son la presión, temperatura, estado de la superficie, naturaleza del material a depositar y velocidad de crecimiento de la capa entre otras. El conjunto de todas estas etapas determinan en gran parte la estructura y morfología de la capa depositada y por tanto sus propiedades físico químicas. Todos los procesos de deposición física de vapor consisten en los siguientes pasos:

- * Síntesis del vapor de recubrimiento.
- * Transporte del vapor al sustrato.
- * Condensación de los vapores sobre la superficie del sustrato.

El proceso de condensación de un gas sobre una superficie sólida para dar una capa delgada es un fenómeno complejo en el que suceden diferentes etapas microscópicas, que van desde la llegada de los átomos de vapor a la superficie en crecimiento hasta la formación de pequeñas estructuras ordenadas o desordenadas de átomos (agregados atómicos o moleculares denominados núcleos de crecimiento) que determinan en última instancia la morfología y la cristalinidad de la película en formación. En el transcurso de estas etapas, cada uno de los átomos que llega a la superficie interacciona localmente con los átomos individuales o con los núcleos ya formados en el entorno a través de mecanismos complejos de intercambio de energía. Así, los átomos se difunden en la superficie y se desorben o se absorben definitivamente en posiciones definidas a la espera de nuevos eventos de adsorción de otros átomos, en donde las variables que determinan cada una de estas etapas están interrelacionadas, por lo que es muy difícil aislar cada uno de estos eventos de acomodación de átomos (26).

El conjunto vapor-superficie en crecimiento, es de por sí, un sistema complejo, en el que coexisten numerosas variables como la naturaleza del gas, presión, temperatura, estado de la superficie, velocidad de llegada de los átomos, presencia de impurezas, geometría del sistema entre otras. En cualquier caso, el conocimiento de las variables que afectan la morfología de las capas permite modificar los procesos y obtener capas con propiedades mejoradas. En la figura 2.2, se muestra un esquema de la deposición física de vapor.

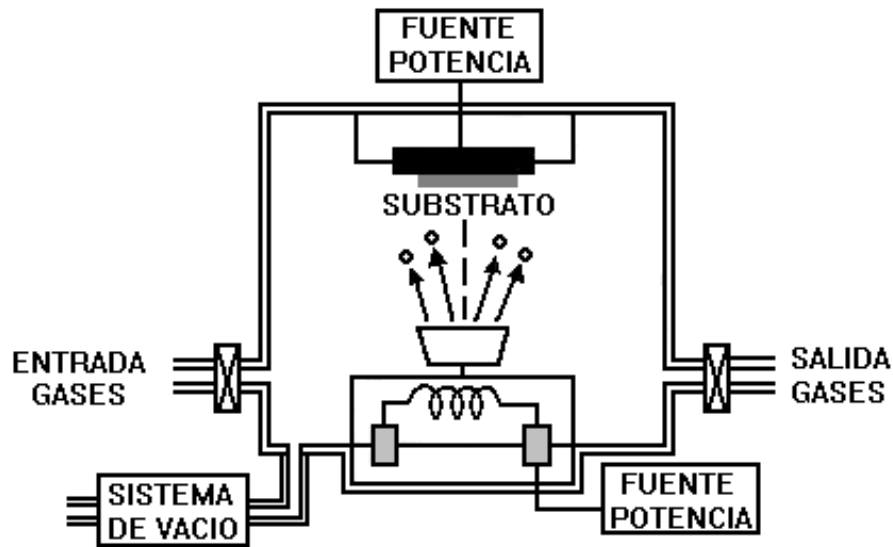


Figura 2.2. Esquema de la deposición física de vapor.

Las finas capas duras depositadas por PVD se utilizan hoy en día, para mejorar el funcionamiento tribológico de las herramientas y los elementos de máquina (27). En todos estos usos la rugosidad superficial de la parte revestida es muy importante puesto que afectará a las características de fricción, desgaste y la fatiga del tribo sistema. En la mayoría de los casos, las capas de PVD son más duras que el material base superficial, por lo cual una alta rugosidad superficial de la capa dará lugar a un alto índice del desgaste de la superficie y, generalmente tendrán un alto coeficiente de fricción debido a una contribución significativa del componente de arado por fricción, porque las asperezas superficiales que resaltan de las macro partículas de la capa más dura desgastarán la superficie más blanda. Una rugosidad superficial pronunciada también aumentará la tendencia a generar grietas y a fatigar la superficie del revestimiento debido a las altas tensiones del contacto en las rugosidades. Finalmente, la rugosidad superficial del sustrato puede también dar lugar a los problemas relacionados con una mala adherencia, es decir la exfoliación de la capa. Para reducir estos problemas de las capas PVD se pueden usar materiales con mejor acabado tales como DLC y algunas estructuras de carburos metálicos. Estas capas son mejores con la superficie contraria y muestran un comportamiento beneficioso en el rodaje

dando por resultado una superficie lisa y un bajo coeficiente de fricción hacia muchos materiales de ingeniería. Los mecanismos que controlan las propiedades de baja fricción de estas capas no se entienden completamente y dependen en gran medida del tribo sistema. Sin embargo, la mayoría de los estudios sugieren que la lubricación de estas capas está determinada por tribo películas generadas durante el desplazamiento y no por las mismas propiedades generales de las capas (28).

2.1.1.1. Deposición física de vapor por evaporación térmica

La deposición física de vapor por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento del material que se pretende depositar hasta su evaporación, para luego condensarlo sobre la superficie fría del sustrato en forma de una película delgada. Normalmente la evaporación se hace a bajas presiones, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con el medio ambiente. Para estas bajas presiones, el recorrido de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío, ya que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación o crisol, hasta el sustrato. Esto puede dar lugar a fenómenos de sombreado en las piezas, sobre todo en aquellas regiones donde no son directamente accesibles desde la fuente de evaporación. Además, en las técnicas de evaporación térmica, el promedio de la energía de llegada de los átomos de vapor a la superficie del sustrato suele ser baja, lo cual puede afectar la morfología de las capas, resultando en algunas ocasiones en un material poroso y con poca adherencia. El calentamiento en vacío de metales de bajo punto de fusión (Al, Au, etc.) mediante un filamento incandescente constituye quizás una de las técnicas de PVD más sencillas cuando se trata depositar recubrimientos con carácter conductor, siendo muy usadas para realizar superficies con propiedades conductoras o reflectantes como faros de autos y lentes entre otros (21,29).

2.1.1.2. Deposición física de vapor asistida por plasma (PAPVD)

La deposición física de vapor asistida por plasma (PAPVD) ha empezado a ser muy empleado para depositar recubrimientos tribológicos, ya que tiene una alta velocidad de deposición y un excelente acabado, junto con una buena resistencia a la corrosión (30). Recientemente se ha logrado comprender el proceso PAPVD, con lo cual se han introducido las modificaciones necesarias para proveer beneficios como una buena adhesión, control estructural y depósitos a más bajas temperaturas. La necesidad de depositar otros materiales, han requerido la combinación de la evaporación térmica con una descarga eléctrica en forma de plasma, a un potencial de aceleración elevado, esto ha permitido aumentar la energía de las partículas evaporadas, lo que hace posible la preparación de capas más densas y adherentes al sustrato. Las ventajas del proceso PAPVD incluyen la posibilidad de depositar compuestos de aleaciones, estructuras y composiciones multicapa y la capacidad de variar las características del recubrimiento continuamente a través de la película, dando el concepto de un recubrimiento graduado funcionalmente. Los desarrollos que han permitido estas mejoras han sido muchos y variados, lo cual ha producido una proliferación de técnicas.

2.1.1.3. Deposición física de vapor por pulverización catódico (sputtering)

La técnica sputtering consiste en el bombardeo intenso de un material, con los iones producidos en una descarga eléctrica para extraer los átomos de la superficie. Cuando la energía de los iones incidentes es muy elevada, la interacción con la superficie del material a través del intercambio del momento cinético, hace que los átomos de la superficie sean arrancados, para pasar a la fase vapor. El cátodo sufre la descarga eléctrica y esta formado por el material a

evaporar, siendo este conectado al terminal negativo de la fuente de alimentación. Este cátodo o blanco de sputtering, esta sometido al bombardeo intenso de los iones positivos de la descarga, una vez son acelerados desde el plasma como consecuencia de la caída de potencial (31). El bombardeo de los iones produce no solo el efecto de pulverización del blanco, sino también la emisión de electrones secundarios que son acelerados hacia el plasma, una vez en el plasma, estos electrones tienen energía suficiente para producir nuevos iones mediante el proceso de ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, compensando así la pérdida de carga producida por las colisiones de las especies cargadas en las paredes de la cámara del vacío y en los electrodos. Se dice entonces que la descarga es auto mantenida (26, 31).

El gas de la descarga suele ser un gas inerte de masa media o elevada, como el argón, para aumentar la transferencia de momento cinético a los átomos del blanco. Los substratos a recubrir están colocados sobre el ánodo, aunque pueden situarse sobre un soporte auxiliar frente al cátodo. El electrodo que actúa de ánodo esta formado por un material conductor, generalmente acero inoxidable, que suele estar conectado al polo tierra, junto con la campana de vacío por razones de seguridad. Con el término deposición por sputtering se enmarcan una gran cantidad de procesos, pero todos tienen en común el empleo de un blanco del material que va a ser depositado como cátodo en la descarga luminosa. El material es transportado desde el blanco hasta el substrato donde se forma la película. De esta forma se depositan películas de metales puros o aleaciones utilizando descargas de gases nobles. Es también posible depositar materiales compuestos utilizando blancos elementales con gases reactivos. Así se depositan óxidos y nitruros de metales en atmósferas reactivas de oxígeno y nitrógeno, respectivamente. Los últimos desarrollos de esta técnica permiten incrementar la energía de llegada de los átomos pulverizados a la superficie del substrato, lo cual mejora aun más las cualidades morfológicas de las capas depositadas. En la figura 2.3, se muestra un esquema de la deposición física de vapor por pulverización catódica.

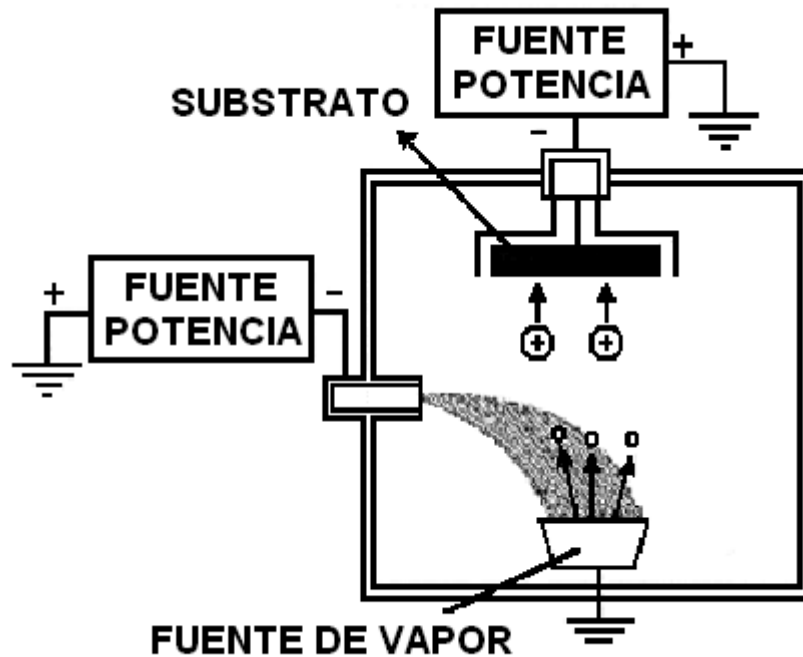


Figura 2.3. Esquema de deposición física de vapor por pulverización catódica (21).

2.1.2. Deposición química en fase de vapor (CVD)

La deposición química en fase de vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD) consiste en la reacción química de una mezcla de gases precursores en el interior de una cámara de vacío o reactor, para depositar un recubrimiento sólido en forma de capa delgada, sobre la superficie del sustrato y los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior (32). En esta técnica se utilizan las reacciones químicas de los gases precursores reactantes que son activados por calentamiento, plasma y radiación electromagnética entre otros, para formar un producto sólido y estable. Las reacciones de la deposición química se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas, según donde se produce la reacción, ya que si ocurre en la fase gaseosa es homogénea y forma partículas de diámetro muy pequeño, decenas o centenas de nanómetros, que se depositan por gravedad sobre el sustrato y en otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las

líneas de evacuación, ya que pueden ser arrastradas por los gases de salida, y si ocurren en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir son heterogéneas. Estas reacciones dan lugar a la formación de una película o capa sobre el sustrato y las paredes del reactor. Un aspecto importante de las reacciones de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación, presión y temperatura, la velocidad de reacción suele ser baja, siendo el método empleado en la activación lo que diferencia los distintos tipos de deposición química de vapor, como la activación por temperatura, por plasma y por radiación electromagnética entre otras. Aunque en la mayoría de los casos es necesario una contribución de la temperatura para conseguir la activación total de los reactivos (33).

La deposición química de vapor es un proceso muy versátil que permite diversas aplicaciones, como la aplicación de películas metálicas y materiales cerámicos para la protección de los materiales contra el desgaste, la corrosión y la oxidación a alta temperatura, en la industria aeronáutica, militar e ingenieril en general. También permite el depósito de elementos amorfos, mono cristalinos, finas capas policristalinas, dieléctricos y recubrimientos para diferentes aplicaciones como en los semiconductores de silicio y germanio, para la microelectrónica y optoelectrónica en dispositivos de conversión de energía; Además se pueden fabricar fibras cerámicas y composites de matriz cerámica, como también materiales nano estructurados para la industria electrónica y la biotecnología (34, 35).

La técnica de CVD presenta la ventaja de poder controlar con relativa facilidad la composición del material depositado, permitiendo incluso la preparación de materiales compuestos, combinando las propiedades de moléculas más simples, para así alcanzar un producto con propiedades prefijadas de antemano, sin embargo, en muchos casos es difícil fijar la estequiometría del compuesto, ya que

frecuentemente no es posible evitar que alguno de los subproductos de la reacción quede incluidos en el depósito final. La características de la técnica CVD es que los materiales depositados se producen por reacción de uno o varios compuestos, a diferencia de las técnicas PVD, en las cuales el material de partida, ya está sintetizado y se convierte en vapor para posteriormente condensarlo sobre el substrato en forma de película (36). En la figura 2.4, se observa un esquema de la deposición química de vapor.

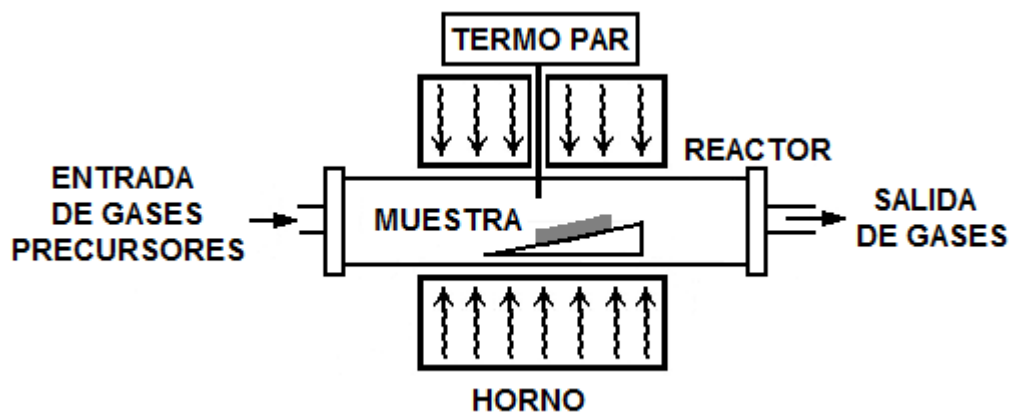


Figura 2.4. Esquema de la deposición química de vapor por activación térmica.

2.1.2.1. Reacciones en la deposición química de vapor

En el proceso de deposición química de vapor ocurren reacciones homogéneas y heterogéneas, aunque una pueda predominar sobre la otra. Así, cuando se pretende obtener un recubrimiento de espesor homogéneo en forma de película delgada sobre el substrato, es preciso favorecer la reacción heterogénea e inhibir la reacción homogénea. Esto se puede conseguir disminuyendo la presión de los gases en el interior del reactor, para reducir la probabilidad de colisión entre las moléculas en la fase gaseosa. De esta forma se reduce la formación de partículas que finalmente pueden depositarse sobre la superficie del substrato, impidiendo el crecimiento posterior de la película superficial en ese punto. Por el contrario, a

menudo se presenta el caso en que se pretende conseguir el material en forma de polvo, como el caso de síntesis de materiales cerámicos, en estas circunstancias, es preciso favorecer la reacción homogénea sobre la heterogénea. El empleo del lecho fluidizado en el sistema CVD mejora el transporte de masa y energía en el proceso, aumentando la eficacia del mismo y favoreciendo la reacción heterogénea, ya que aumenta el contacto entre la fase gaseosa y el sustrato. Lo anterior implica que hay reacciones en estado gaseoso tanto en la superficie del sustrato como en sus inmediaciones, obteniéndose capas que pueden ser simples, multicapas, composites y en general materiales nano estructurados de menos de $1\mu\text{m}$ (37).

2.1.2.2. Parámetros de la deposición química de vapor

Los principales parámetros que deben tenerse en cuenta en la CVD son la temperatura, presión, concentración de gases reactivos y la cantidad total de corrientes de gases. Además, el proceso CVD puede producirse a través de diferentes tipos de reacciones como la pirólisis, oxidación, reducción, hidrólisis o cualquier combinación de estas, y el tipo de reacción que se produce puede influir en la eficacia del sistema. También es importante el propio sustrato sobre el que se realiza el depósito, ya que puede actuar de forma inerte o como catalizador de las diferentes reacciones. La temperatura a la cual se puede realizar un depósito es crítica, pues controla las condiciones termodinámicas y cinéticas que se producen en el sistema. La temperatura debe fijarse y mantenerse teniendo en cuenta que la reacción de deposición debe realizarse sobre toda la superficie del sustrato y no en la fase gaseosa, además la temperatura elegida debe generar micro estructuras adecuadas y correctas en los recubrimientos, ya que pequeños cambios en la temperatura $\pm 25^\circ\text{C}$, puede originar cambios importantes en la reacción, que pueden afectar la calidad de la película obtenida (21).

La posibilidad de que los gases reactantes alcancen la superficie del sustrato y que difundan a través de la capa límite es función directa de la temperatura y esto a su vez condiciona la homogeneidad y adherencia de la capa obtenida. Aunque en la deposición química de vapor intervienen diferentes procesos como los mecanismos de depósito, reacciones químicas, principios termodinámicos, cinéticos y de transporte de materia y energía. También se debe considerar los sistemas utilizados, parámetros del proceso, técnicas de control, tipos de capas que se desean obtener y la relación entre estructura y propiedades del recubrimiento. Además, el estudio de los gases que intervienen en el proceso es fundamental, ya que dependiendo del tipo de reactantes, gas o vapor, las fuentes que producen los reactantes deben ser de forma gaseosa o líquida respectivamente. Se debe tener especial atención con la compatibilidad que debe existir entre el material base o sustrato con el tipo de recubrimiento que se quiere aplicar, y entre las propiedades químicas de la atmósfera que se genera en la reacción de deposición en el CVD, con las propiedades físicas y mecánicas que se quieren obtener a las diferentes temperaturas de trabajo.

El proceso de deposición química de vapor es un sistema dinámico y complejo, donde la termodinámica, la cinética y los fenómenos de transporte son pasos fundamentales en la deposición de vapor químico. En un reactor las moléculas del gas precursor se dirige sobre la superficie del sustrato donde se adsorbe para posteriormente dar paso a una reacción de descomposición, en donde el gas precursor pasa a un producto sólido que se fija en la superficie constituyendo un núcleo inicial de crecimiento de película; y otra parte de la reacción de descomposición del precursor forma subproductos que se desorben. El proceso de deposición química de vapor para producir recubrimientos sigue los siguientes pasos: (21, 38)

- * Generación de especies reactantes gaseosas.
- * Transporte de las fases gaseosas hacia el interior de la cámara de reacción.
- * Formación de especies intermedias por reacción de los gases reactivos.

- * Adsorción de los gases reactantes sobre el sustrato caliente.
- * Reacción heterogénea en la interfase gas – sólido que facilite el depósito.
- * Difusión del depósito a través del sustrato caliente formando la capa de recubrimiento por nucleación y crecimiento.
- * Eliminación de productos gaseosos en la capa límite.
- * Nucleación y crecimiento de la capa.
- * Transporte hacia el exterior del reactor de los gases precursores que no han reaccionado y los productos en exceso. En la figura 2.5 se observa un esquema ilustrativo de los pasos para la deposición química de vapor para producir recubrimientos.

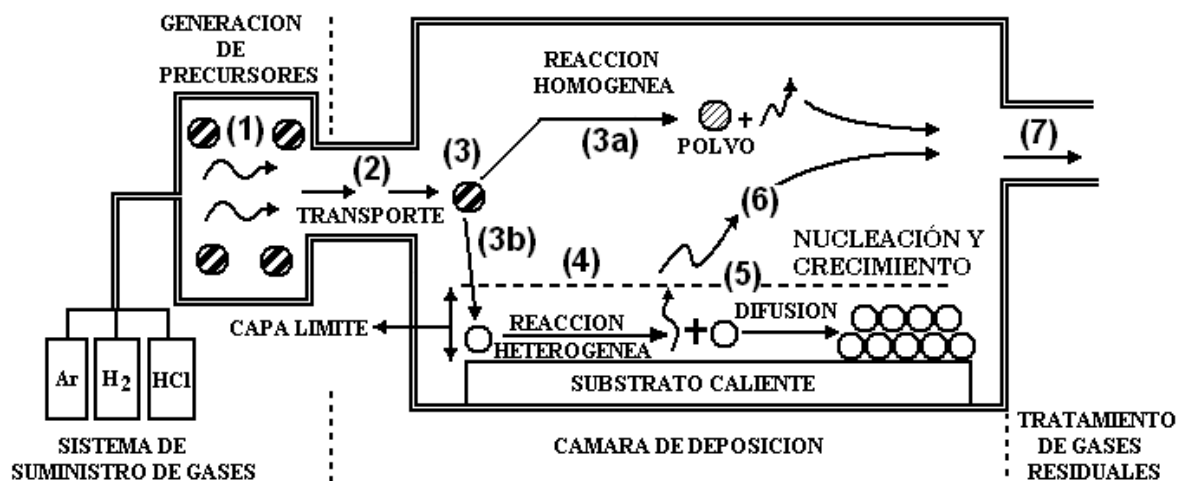


Figura 2.5. Esquema de los pasos en la deposición química de vapor.

2.1.2.2.1. Precursores de la reacción química

Las fuentes precursoras de estos productos generalmente están en forma de gas o líquido. Los precursores que se emplean en las reacciones de deposición química de vapor son metales, hidruros metálicos, haluros, halo hidruros,

compuestos órgano metálicos e hidrocarburos, siendo el hidrógeno el agente reductor en la mayoría de los casos. Generalmente los haluros metálicos y halo hidruros son más estables que los hidruros correspondientes. Los precursores órgano metálicos emplean temperaturas de reacción más bajas a las de los hidruros y son menos tóxicos, aunque generalmente son líquidos volátiles que requieren un mayor control de las condiciones de trabajo. La atmósfera debe ser estable hasta alcanzar la superficie del substrato, donde la reacción debe ocurrir con la suficiente eficacia, por lo cual, en muchas ocasiones se debe aplicar un calentamiento de los reactivos para producir la atmósfera gaseosa. En pocas ocasiones el depósito ocurre a bajas temperaturas (menos de 200°C). Algunos compuestos órgano metálicos, pueden depositarse a temperaturas cercanas a 600 °C, pero la mayoría de las reacciones requieren temperaturas superiores a 800°C (39). Los criterios de selección del precursor son:

- * Estabilidad a temperatura ambiente.
- * Baja temperatura de vaporización y elevada presión de vapor.
- * Generación de vapor a temperaturas moderadas.
- * Control de la velocidad de depósito, siendo bajas para películas delgadas y elevadas para recubrimientos protectores.
- * Mantener la reacción de depósito por debajo de los puntos de vaporización y de transformación de fase del substrato.
- * Baja toxicidad, explosividad e inflamabilidad.
- * Bajo costo.
- * Obtener productos de alta pureza, sobre todo en aplicaciones electrónicas.

2.1.2.2.2. Transporte de moléculas de la fase vapor a la superficie

Los gases reactantes deben ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material deseado, una vez ocurra la reacción, en donde el transporte de estos gases reactantes hasta la superficie del substrato esta controlado, por la presión parcial de los propios gases, por la presión total del reactor, por la geometría del reactor y la forma del substrato. El proceso CVD se puede realizar desde condiciones de presión atmosférica hasta condiciones de vacío; cuando se trabaja a presión atmosférica puede asegurarse que el proceso se controla por el fenómeno de transporte de masa, que a su vez esta controlado por parámetros como la temperatura del substrato, flujo de gases, geometría del reactor y viscosidad de los gases que afectan el fenómeno de transporte en la capa límite. Todos estos parámetros influyen en la estructura y composición de la capa depositada. El flujo de gases y la relación entre los diferentes gases reactantes, condicionan la uniformidad de la capa, la adherencia y la uniformidad en la composición, por lo que se debe tener un control de todos los parámetros del proceso para que sea eficaz y rentable (40).

El transporte de los gases o vapores reactivos a través del reactor está sujeto a las leyes del movimiento de fluidos en contacto con un sólido, que en este caso son el substrato y las paredes del reactor. Como consecuencia del rozamiento de las partículas de fluido con la superficie del sólido, las capas del fluido próximas a la superficie adquieren una menor velocidad de desplazamiento que el resto, formándose una capa marginal o capa límite del fluido en contacto con el substrato y las paredes del reactor. El transporte de los reactivos hacia el substrato a través de esta zona relativamente estancada, constituida por la capa límite, se realiza por medio del fenómeno de difusión. La presencia de la capa límite hace que una buena porción de los gases reactivos quede separado de la superficie del substrato, en donde ocurren las reacciones heterogéneas. Por lo anterior, hay que tener en cuenta la difusión de los gases reactivos a través de la

capa límite, en la cual los gases fluyen con menor velocidad. Por lo tanto, la superficie del substrato presenta una presión y temperatura diferente a la que existe en el resto del reactor, en donde el flujo del gas es libre. Las moléculas del gas, en su camino hacia la superficie del substrato tienen que atravesar la capa límite y durante este proceso la velocidad de transferencia de masa, V_m , está determinada por la diferencia de presión entre las caras de la capa límite (36, 39).

$$V_m = K_m (P_{\text{gas}} - P_{\text{sup}}) \quad [2.1]$$

Donde V_m es la velocidad de transferencia de masa, K_m es el coeficiente de transferencia de masa, P_{gas} es la presión del gas en el flujo libre y P_{sup} es la presión en la superficie del substrato. El coeficiente de transferencia de masa K_m , es inversamente proporcional al espesor de la capa y esta relacionado con el de difusión del gas, D_{gas} , a través de la siguiente ecuación:

$$K_m = \frac{D_{\text{gas}}}{(K * T * \epsilon)} \quad [2.2]$$

Donde ϵ es el espesor de la capa límite, T es la temperatura y K es una constante.

El valor del espesor de la capa límite ϵ , se aproxima al recorrido libre medio del gas a la presión de trabajo, por lo que se puede suponer que el espesor ϵ , aumenta ligeramente al disminuir la presión, sin embargo, D_{gas} tiene una variación muy fuerte con el inverso de la presión del gas, por lo que se puede afirmar que K_m , es aproximadamente P_{gas}^{-1} . El control de la deposición por el transporte a través de la capa límite sólo puede ser considerada importante a presiones altas,

mediante un control adecuado de los parámetros del proceso (temperatura, potencia de descarga) es posible controlar la velocidad de producción de vapor y con ello el flujo de llegada a la superficie (41).

2.1.2.2.3. Adsorción y difusión superficial del gas reactivo

Cuando las moléculas del gas precursor llegan al sustrato, son adsorbidas por la superficie. Estas moléculas adsorbidas pueden moverse sobre la superficie pasando de una posición a otra, siendo procesos lentos y activados térmicamente. La energía de activación para el proceso de difusión es inferior a la del proceso de adsorción. En general, a temperaturas bajas, la adsorción de moléculas de reactivo como su movilidad sobre la superficie, son bajas y por lo tanto constituyen un factor determinante en la velocidad de formación del producto depositado durante el proceso CVD (37).

2.1.2.2.4. Reacción química sobre el sustrato

Una vez que las moléculas quedan adsorbidas, pueden reaccionar para formar la capa. En esta reacción los gases precursores pasan al producto sólido que formará la capa y queda adsorbido; y la formación de subproductos más volátiles que se desorben. En los procesos CVD a presiones altas, la velocidad de reacción puede estar limitada por el transporte de masa a través de la capa límite y esta a su vez, está determinada por la presión de los gases, mientras que a presiones bajas, la velocidad de reacción está limitada por la cinética química de la propia reacción en la superficie del sustrato.

2.1.2.2.5. Desorción y transporte de subproductos volátiles

Los subproductos formados por la reacción química se deben desorber en la superficie y atravesar la capa límite para su incorporación al flujo de gases. En los procesos de CVD las etapas de desorción y transporte a través de la capa límite no suponen una limitación práctica en la velocidad de reacción (40).

2.1.2.2.6. Nucleación y crecimiento de la capa

Para analizar la etapa de nucleación y crecimiento de las capas, se debe tener en cuenta que a lo largo de la superficie del sustrato, existen zonas con diferentes características para formar enlaces con el material a depositar. En los puntos con posibilidad de enlaces más fuertes, es donde se favorece la formación de núcleos. A partir de cierto tamaño de núcleo, resulta energéticamente más favorable el desarrollo y crecimiento de los núcleos que su re- evaporación, generándose la capa continua de depósito. La estructura del depósito amorfo o policristalina obtenida por CVD, está determinada por el aporte de masa y temperatura del proceso (42). En la práctica, la velocidad de reacción está controlada por la cinética de la reacción en la superficie o por la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa límite, aunque el predominio de uno u otro caso puede estar afectado por agentes externos, como la presión del reactor, temperatura, flujo y cantidad de reactivos, naturaleza del sustrato y geometría del sistema entre otros.

Este es un proceso que se activa térmicamente, en donde a medida que aumenta la temperatura crece la velocidad de reacción en la superficie y esta hace que a elevadas temperaturas, el control de la reacción pase en algún momento a estar delimitado por la velocidad de difusión de los reactivos a través de la capa límite,

pues el fenómeno de difusión es poco afectado por la temperatura, en comparación con la velocidad de reacción. Por otro lado, la velocidad de difusión es menor a medida que aumenta la presión, esto hace que el control de la reacción por difusión aparezca a temperaturas más bajas por el aumento de presión. Los parámetros externos de formación del depósito influyen notablemente en las propiedades físicas y químicas del producto final, por esto, se debe llegar a un compromiso entre las condiciones óptimas en cuanto a la velocidad de deposición y las características deseadas para el recubrimiento del sustrato, como la adherencia, dureza, densidad, textura y estabilidad química entre otras.

2.1.2.2.7. Transporte al exterior del reactor de los gases

Los subproductos de la reacción, junto con los precursores sin reaccionar y demás gases, son evacuados hacia el exterior por las líneas de evacuación, debido a la sobre presión que hay a la entrada respecto a la salida del reactor. La presión y el flujo de los gases en el proceso de CVD influyen tanto en la eficacia y la velocidad de reacción de la deposición, como en la difusión de la fase gaseosa. Un aumento de la presión parcial de los reactivos aumenta la cantidad de materia transportada, pero la difusividad de los reactivos en fase gaseosa disminuye con el aumento de presión, debe llegarse a un punto que permita la máxima eficacia posible (40, 41). En la figura 2.6 se observa las etapas iniciales del crecimiento de las capas mediante la deposición química de vapor.

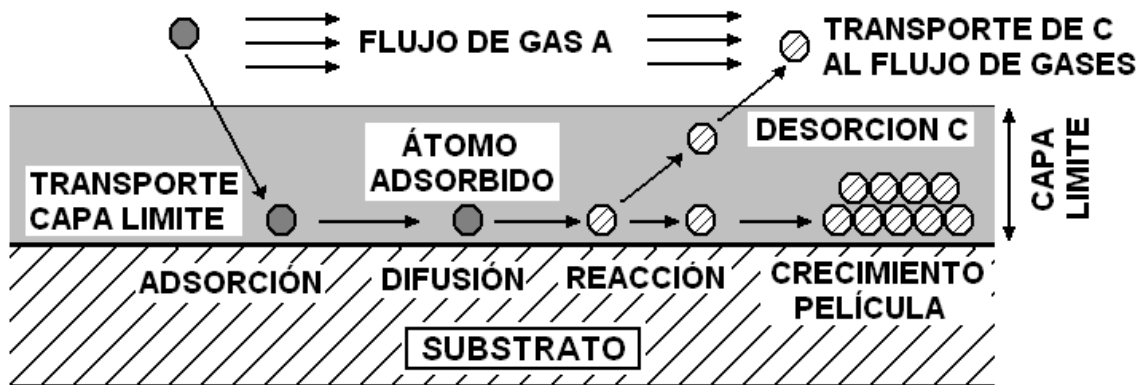


Figura 2.6. Esquema de las etapas iniciales del crecimiento de las capas mediante la deposición química de vapor.

Los parámetros termodinámicos de la reacción son la entalpía de reacción, temperatura, presiones de vapor, entre otros; estos parámetros van a condicionar el límite teórico de la velocidad de reacción de forma que en ausencia de otros factores limitantes, la velocidad máxima vendrá determinada por la velocidad de aporte de masa o de reactantes a la reacción. Las características del recubrimiento varían según el caso y dependen tanto del sustrato que se quiere recubrir como del material que se emplea para el recubrimiento. La estructura y aspecto del recubrimiento dependen en primer lugar de la temperatura de trabajo y en segundo puesto de la concentración de los reactivos, obteniéndose recubrimientos de capas amorfas y de grano fino a bajas temperaturas y grano grueso y equiaxiales a alta temperatura, ya que la difusión juega un papel importante.

La adhesión del recubrimiento está directamente relacionada con la estructura de la interfase sustrato/recubrimiento, que depende de la afinidad que exista en la intercara, lo que permite maximizar la adherencia. En las capas del recubrimiento se debe buscar la máxima compatibilidad entre el sustrato y el recubrimiento. Debido a las características de la deposición del CVD, se pueden desarrollar recubrimientos con orientación preferente que permite la obtención de

propiedades anisotrópicas en las intercaras y con ello evitar los problemas vinculados a la incompatibilidad entre material base y capa protectora. La deposición química de vapor permite obtener recubrimientos bien adheridos por la forma de la deposición, ya que los elementos aleantes del acero difunden hacia el exterior y los componentes del recubrimiento hacia el interior, esta inter difusión de elementos provoca una variación de la microestructura del material y por lo tanto, una variación de las propiedades.

Las ventajas de la deposición química de vapor son: (43)

- * Capacidad de producir materiales puros y de elevada densidad
- * Producción de capas uniformes con una adhesión razonable a unas velocidades de depósito elevadas y fácilmente reproducibles.
- * Es un método aplicable tanto a la obtención de materiales en forma de polvo, como en forma de finas capas con buenas propiedades de conformación.
- * Es posible el control de la estructura cristalina, morfología de la superficie y orientación de los cristales controlando los diferentes parámetros del proceso.
- * Fácil control de la velocidad de deposición. Para bajas velocidades de depósito se favorece el crecimiento epitaxial de capas finas para aplicaciones en microelectrónica y las capas gruesas se obtienen a altas velocidades de depósito.
- * Proceso relativamente económico.
- * Flexibilidad en el uso de precursores químicos como haluros, hidruros y órgano metálicos, que permiten el depósito de varias especies químicas como metales, carburos, nitruros, óxidos y sulfuros entre otros.
- * Temperaturas de operación muy bajas y deposición “in situ”, con bajos consumos energéticos debido a la reacción de fase vapor, que incluso permiten realizar depósitos de materiales refractarios a temperaturas muy por debajo del punto de fusión.

Las desventajas de la CVD son:

- * Los precursores pueden ser tóxicos, corrosivos, inflamables y/o explosivos, siendo esta desventaja reducida por técnicas como Electrostatic Spray Assited Vapor Deposition (ESAVD) o Chemical Combustión Vapor Deposition (CCVD).
- * Dificultad en el depósito de multi componentes con buen control de la estequiometria del sistema, siendo minimizado con el empleo de sistemas químicos sencillos en capas sucesivas.
- * El aumento del uso de reactores cada vez más sofisticados que incrementan los costos del proceso, ya que emplean técnicas de vacío o plasma entre otras.

2.1.2.3. Clasificación de las técnicas CVD

El método empleado en la activación de los gases precursores para producir la reacción de deposición, es lo que diferencia a las distintas técnicas deposición química de vapor. Existen diferentes técnicas de CVD dependiendo del modo de activación de la reacción de la mezcla gaseosa durante el proceso de deposición. Se distinguen en este grupo las técnicas de activación puramente térmica, las basadas en descargas eléctricas en forma de plasma y las que emplean radiación electromagnética (laser). Cada uno de los métodos de activación tiene sus propias características y el producto formado puede presentar propiedades muy diferentes, cuando el depósito es obtenido por uno u otro método (43). Las técnicas de deposición química de vapor son:

2.1.2.3.1. Activación térmica

Cuando la activación se hace por calentamiento directo de los reactivos se puede llevar a cabo por resistencias externas, por inducción de radio frecuencia,

utilizando un sustrato conductor o por radiación de infrarrojo mediante iluminación con lámparas de cuarzo. La reacción química se favorece trabajando a altas temperaturas entre 400 - 1000°C. Existen dos configuraciones posibles para conseguir la activación térmica, ya sea por el calentamiento del sustrato, mediante una resistencia local (reactor de pared fría) o bien el calentamiento de la región del reactor donde tiene lugar la reacción (reactor de pared caliente). Cuando la activación se realiza únicamente por calentamiento de los gases reactivos, se distinguen dos técnicas según la presión del reactor: Deposición química de vapor a presión atmosférica (APCVD) y Deposición química de vapor a presión reducida (LPCVD), en donde la presión de los gases es menor o igual a 1 Torr. Aunque en ocasiones se utilizan presiones algo mayores, con objeto de aumentar la difusión de los gases a las regiones del sustrato no directamente expuestas. Con ello se favorece la reacción en superficie y mejora también la homogeneidad en el espesor del recubrimiento.

Técnicas APCVD: Es la técnica más simple, ya que no requiere del uso de vacío. Los gases se introducen en el reactor y se produce una sobre presión con el objetivo de evitar el reflujo del aire de la atmósfera por la boca de salida de los gases. Previamente se debe hacer un purgado de la atmósfera del aire del reactor mediante un barrido con gas inerte. El equipamiento necesario para esta técnica se reduce al reactor con el horno correspondiente, sistema de entrada y salida de gases, y control de flujos de gases. La velocidad de reacción puede ser bastante alta, sobre todo si la reacción ocurre a altas temperaturas, motivo por el cual esta técnica se usa para obtener películas gruesas. En este tipo de aplicaciones se tiene el inconveniente, de que la alta presión de los gases favorece la reacción homogénea, produciendo una concentración elevada de partículas sobre el sustrato y a su vez defectos en el recubrimiento. La homogeneidad del espesor puede ser un problema, sobre todo en puntos de difícil acceso de los reactivos.

Técnicas LPCVD: Durante los procesos de deposición de películas delgadas por esta técnica, la velocidad de deposición de las películas se encuentra determinada por la difusión a través de la capa límite y la reacción en superficie. En esta técnica la velocidad de reacción y la velocidad de difusión a través de la capa límite son del mismo orden de magnitud, sin embargo, cuando se baja la presión a una temperatura dada, aumenta notablemente la velocidad de difusión en relación a la velocidad de reacción en la superficie. Este hecho amplía el dominio del control de la velocidad de deposición por la reacción en la superficie a temperaturas más altas, donde la velocidad de deposición es más elevada. El aumento de la velocidad de difusión o de transferencia de masa a través de la capa límite al disminuir la presión del reactor, se puede encontrar en el mayor aumento de la difusividad, ya que se incrementa en un factor de 1000 al bajar 1000 veces la presión, mientras que el espesor de la capa límite sólo crece en un factor de 3 a 10, por lo anterior, a baja presión se ve favorecida la transferencia de masa. Al mismo tiempo se mejora la uniformidad de espesor de las capas y de esta forma, es posible un control más preciso del proceso mediante la elección adecuada de los parámetros experimentales.

2.1.2.3.2. Activación por plasma

En la deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD), la transferencia de energía tiene lugar a través de la descarga eléctrica que genera el plasma en el interior del reactor donde se activan los gases precursores. El proceso de ruptura eléctrica produce la ionización de un gas por la aplicación de un campo eléctrico intenso, que hace al medio conductor y adquiere las características de plasma, formado por especies neutras como los átomos y moléculas o por iones y electrones. Estas descargas se hacen con fuentes de corriente alterna de alta frecuencia, para aumentar la eficiencia del proceso de deposición. La descarga producida en el interior del reactor constituye un método muy usado para activar las moléculas del medio y llevarlas a un estado más reactivo, aumentando la

velocidad de deposición a una temperatura dada, lo que permite la deposición de películas a temperatura mucho más bajas que en un sistema de deposición química de vapor a presión reducida (LPCVD) convencional, siendo la temperatura de operación para la deposición química de vapor asistida por plasma PECVD desde la temperatura ambiente hasta los 400 °C. El paso clave en PECVD consiste en la excitación, ionización y/o disociación por impacto electrónico de las moléculas y átomos del plasma. El campo eléctrico de la descarga transfiere parte de su energía a los electrones del plasma. El hecho de que los electrones y especies atómicas y moleculares del plasma tengan distintas energías favorece que los electrones más energéticos se activen mediante colisiones de diferente tipo, entre los átomos y moléculas del plasma, generando un gran número de especies excitadas y radicales libres que hacen que estos plasmas alejados del equilibrio térmico, sean un medio muy reactivo químicamente. En estas condiciones se producen en el plasma una serie de reacciones químicas de no-equilibrio cuyos productos pueden acabar depositados en forma de capa, con una composición o estequiometría muy distinta a la que se puede obtener con métodos térmicos convencionales de CVD. Se puede hacer capas de materiales con una estequiometría difícil o imposible de obtener por procesos activados térmicamente. En la figura 2.7, se observa un esquema de deposición química de vapor asistida por plasma.

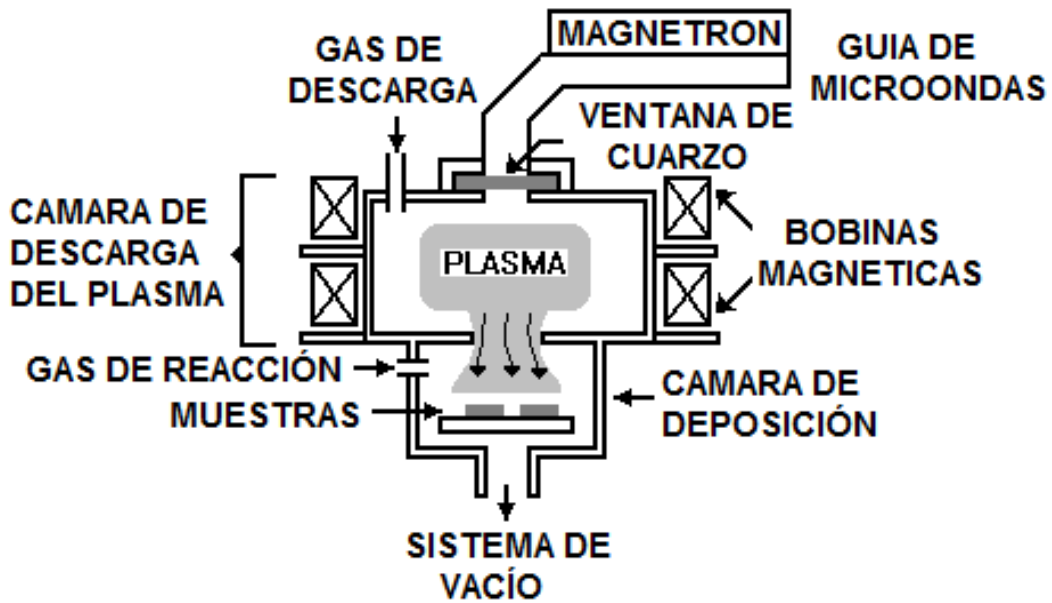


Figura 2.7. Esquema de la deposición química de vapor asistida por plasma.

2.1.2.3.3 Activación por fotones

La activación se produce mediante la excitación de las moléculas reactivas por iluminación con fotones de elevada energía (luz ultravioleta) o de elevada intensidad (radiación láser). En esta técnica de activación por fotones, las moléculas son excitadas mediante radiación electromagnética de elevada energía. El mecanismo de excitación puede ser muy variado, lo cual hace que en este grupo se encuentren técnicas de características muy diversas. Entre los diferentes tipos de se encuentran:

Excitación por radiación ultravioleta (Photo-CVD, PCVD): La utilización de radiación ultravioleta lleva a las moléculas de los gases reactivos a estados excitados muy reactivos, y con ello se incrementa la velocidad de deposición. La complejidad de la técnica y la posible contaminación hace que este método sea de aplicaciones restringidas.

Excitación por láser (láser-CVD): Diferentes métodos de deposición han sido desarrollados para explotar las posibilidades del láser como fuente de radiación electromagnética. Se focaliza el haz del láser sobre la superficie del sustrato para producir un calentamiento en la superficie y aumentar con ello la temperatura del gas en contacto con el sustrato. De este modo, se activa la reacción en la superficie y se obtienen mayores velocidades de deposición, aunque este método tiene una baja velocidad de deposición con respecto a otros métodos de activación.

La activación por fotones y la activación por plasma, se emplean para suministrar una energía adicional a la energía térmica producida por el calentamiento directo, sobre todo cuando se pretende que la reacción tenga lugar a temperaturas no muy elevadas, ya que la activación térmica casi siempre está presente en todos los métodos de activación. La deposición química de vapor es una técnica bien establecida para producir una gran variedad de materiales, incluso se puede preparar un material en particular, a través de diferentes reacciones químicas. El procesamiento de las muestras se puede hacer a temperaturas relativamente bajas, sobre todo cuando la activación de los reactivos se efectúa por plasma o por fotones. Permite la posibilidad de sintetizar nuevos productos mediante una combinación de gases, esta característica permite sintetizar productos con propiedades muy específicas de dureza y de estabilidad entre otras. El espesor de las películas depositadas es bastante homogéneo, siendo esta homogeneidad en el espesor un requerimiento esencial en muchas aplicaciones como en recubrimientos duros, anticorrosivos y en microelectrónica entre otros.

Aunque la lista de los compuestos sintetizables por deposición química de vapor es en teoría prácticamente ilimitada, no siempre es posible por métodos experimentales. Es más, en gran número de casos, la presencia de subproductos de la reacción en las propias capas depositadas, puede dar lugar a un material con alto contenido de impurezas. Incluso la reacción homogénea puede ser

competitiva con la reacción heterogénea que se realiza sobre la superficie del sustrato, cuando se pretende obtener recubrimientos homogéneos en el sustrato. De hecho, las reacciones de CVD son muy complejas y prácticamente se desconocen, salvo en algunos casos, donde se conoce la cinética y los mecanismos concretos de reacción. Ello hace que la mayoría de los experimentos haya que realizarlos sobre unas bases empíricas, siendo difícil a priori predecir con precisión el resultado de la reacción.

2.1.2.3.4. Deposición química de vapor metal orgánico (MOCVD)

La deposición química de vapor metal orgánico (MOCVD) es una técnica ampliamente utilizada en la industria de semiconductores para la deposición de metal. Esta técnica también se ha utilizado para la preparación de catalizadores heterogéneos, en donde el elemento catalítico activo del metal es dispersado sobre partículas porosas tales como carbón activado, sílica gel y boro silicatos mediante deposición en fase vapor. Los métodos convencionales de preparación del catalizador, como la impregnación, intercambio de iones y co-precipitación, requieren varios pasos tales como adsorción, secado, calcinación y reducción. Estos pasos son cruciales y pueden sinterizar o alterar significativamente la estructura del catalizador y por lo tanto reducir la superficie activa del catalizador. El MOCVD es una alternativa potencial para superar estos problemas en el desarrollo de catalizadores estables y bien estructurados. El funcionamiento del proceso del MOCVD se puede afectar por la selección de precursores metálicos, naturaleza del sustrato, diseño del sistema y los parámetros del sistema tales como flujo del gas portador, presión de funcionamiento (vacío), tiempo y temperatura de la deposición, etc. En el proceso del MOCVD, se prefiere una alta volatilidad o alto índice de sublimación del precursor metálico, para obtener una presión parcial más alta del precursor gaseoso. Aunque numerosas preparaciones y aplicaciones de MOCVD han sido publicadas, el estudio del diseño del sistema de CVD es escaso. Algunos investigadores utilizaron el sistema en lecho

fluidizado del MOCVD (FBMOCVD) para el proceso de la deposición. Sin embargo, el problema grave del sistema de FBMOCVD es que un flujo más alto del gas portador es requerido para alcanzar la fluidificación de las partículas y da como resultado un consumo más alto del precursor (44).

2.2. Deposición química de vapor por lecho fluidizado (CVD-FBR)

La deposición química de vapor por lecho fluidizado es una variante de la técnica de deposición química de vapor que combina las ventajas de la activación térmica por calentamiento con el lecho fluidizado, ya que aprovecha las ventajas de los lechos fluidizados, como son la alta transferencia de masa y calor entre el gas, el lecho y las muestras inmersas dentro del reactor, permitiendo tener una mayor uniformidad en la temperatura y una muy buena mezcla de los gases reactivos con las partículas fluidizadas. De este modo se logra un alto grado de reacción de todas las especies activadas en el lecho, ya que en la fluidización existe un excelente contacto entre las partículas sólidas y el medio de fluidización gaseoso. La reacción de deposición entre los componentes químicos del donante y el activador, forma los vapores del precursor del elemento de la capa, siendo la capa formada por la reacción del substrato con los vapores producidos del precursor (45, 46, 47). Lo anterior permite disminuir la temperatura y el tiempo de operación en comparación con otros procesos como la cementación en caja. Además trabaja a presión atmosférica, lo que permite ahorrar el costoso equipo de vacío y recubrir grandes piezas "*in-situ*", lo que significa una ventaja desde el punto de vista económico.

El proceso de FBCVD utiliza un horno en lecho fluidizado, donde el agente que se trata consiste en una mezcla de polvos de varios materiales, en donde hay un donador, un óxido estable de relleno y un activador, los cuales son fluidizados por un gas. El donador consiste generalmente en un polvo de metal o masteralloy del

elemento que se cubrirá; el activador, generalmente es un haluro o una sal de haluro, que reacciona con los polvos metálicos produciendo los vapores del elemento que se cubrirá. El óxido de relleno, generalmente el Al_2O_3 , el SiO_2 etc., sirve como el agente de fluidización principal y evita la sinterización de los polvos metálicos. El gas de fluidización puede ser un gas inerte (Ar, N_2 , entre otros), o mezclas de gases inertes con gases reactivos (H_2 , CH_4 , entre otros). Este proceso se puede aplicar para la formación de diversos tipos de capas, (carburos, nitruros o carbonitruros, capas de metales cementados etc.). Por otra parte, en vista de los usos existentes de los lechos fluidizados en los procesos térmicos y termoquímicos de aceros, el desarrollo de la tecnología de FBCVD puede llevar a un proceso flexible del tratamiento superficial, combinando la adaptabilidad con costos de capitales y operativos relativamente bajos (48).

Las reacciones químicas involucradas en los procesos CVD-FBR son similares a las que ocurren en los procesos de cementación en caja. Para la misma temperatura de deposición, el CVD-FBR permite una mayor transferencia de calor, sin puntos calientes, aunque las reacciones sean altamente exotérmicas, ya que el movimiento de las moléculas de los precursores gaseosos en el lecho fluidizado permite una mayor velocidad de transferencia de masa y calor, en comparación con la cementación en caja, en donde las moléculas tienen que difundir a través de la porosidad del pack. Por lo tanto, en el CVD-FBR 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 el estado sólido. Además en el lecho fluidizado es mayor el número de puntos de nucleación en el crecimiento de la película, que en el CVD activado térmicamente a presión atmosférica, lo que permite la deposición de películas en el rango del nanómetro (49, 50).

La deposición química en fase vapor por lecho fluidizado, ha sido usada para realizar tratamientos superficiales a fibras, partículas, polvos y además se puede

aplicar a una gran variedad de sistemas capa/substrato (50). Este proceso representa uno de los modos más eficaces de modificar las propiedades superficiales de micro o nano-polvos, ya que muchas de las propiedades de los polvos se relacionan firmemente con el estado superficial de las partículas que las constituyen, como la fluidez, resistencia mecánica, resistencia a la corrosión, carga eléctrica, sinterabilidad, etc. (51, 52, 53, 54). La investigación actual está dirigida hacia la protección de polvos y materiales metálicos frente a la corrosión y la oxidación a altas temperaturas, ya que los materiales estructurales empleados en ingeniería deben presentar una elevada resistencia frente a la corrosión, oxidación y desgaste junto con una alta tenacidad y buena adherencia, siendo el proceso CVD-FBR un método efectivo para la formación de capas sobre substratos metálicos resistentes al desgaste, corrosión y la oxidación a alta temperatura. También constituyen una nueva manera muy interesante de producir los materiales ultra puros, compuestos y sinterizar catalizadores. Además esta técnica permite obtener tanto ventajas económicas como prácticas frente a otros procesos equivalentes realizados a presión atmosférica. Estas ventajas son:

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

La deposición química de vapor convencional tiene grandes limitaciones como el uso de elevadas temperaturas y largos tiempos, para obtener la reacción de deposición, lo que limita el uso en determinados substratos, que puedan soportar estas temperaturas sin disminuir sus propiedades mecánicas. Además en el CVD convencional puede ocurrir el agotamiento de los reactantes en la deposición, lo que conllevaría a la obtención de capas delgadas heterogéneas con espesor

variable, lo cual es mejorado con la utilización del reactor en lecho fluidizado, consiguiéndose depósitos finos, adherentes y uniformes a temperaturas más bajas, generalmente por debajo de 600 °C. Esta técnica CVD-FBR mantiene el material a recubrir en el interior del lecho fluidizado por medio del gas que contiene los gases reactivos del proceso, los cuales reaccionan con la parte activa del lecho fluidizado generando los precursores gaseosos del proceso, que son los responsables de la deposición sobre la superficie del sustrato, permitiendo la conservación de la micro estructura y las propiedades mecánicas del material (55, 56, 57). En la figura 2.8, se observa un esquema de la deposición química de vapor de lecho fluidizado.

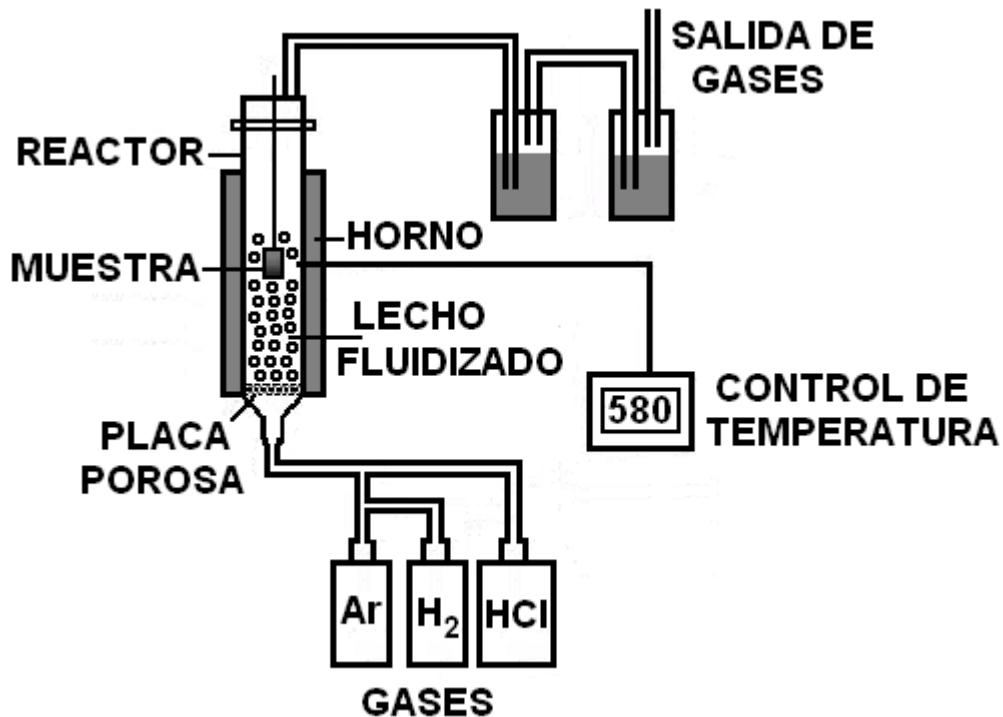


Figura 2.8. Esquema de la deposición química de vapor en lecho fluidizado (58).

En la técnica CVD-FBR, las partículas dentro del reactor en lecho fluidizado quedan suspendidas en el reactor, debido al equilibrio entre la gravedad y la fuerza de fricción causadas por la interacción entre la fase gaseosa y la fase

sólida (59). En ese momento las partículas comienzan a moverse libremente y a mezclarse unas con otras. La velocidad del fluido a la cual se igualan estas fuerzas es conocida como velocidad mínima de fluidización (U_{mf}). Desde un punto de vista macroscópico, la fase sólida (o fase dispersa) se comporta como un fluido, de ahí el origen del término "fluidización". Al conjunto de partículas fluidizadas se le denomina "lecho fluidizado". La fluidización es el proceso por el cual, un lecho formado por partículas sólidas finamente divididas se levanta y se agita por medio de una corriente ascendente de fluido, causando que este se comporte como si estuviera en estado líquido (60, 61). El lecho consiste en una columna de partículas sólidas, a través de la cual pasa un fluido, que sufre una caída de presión debido al contacto entre el sólido y el fluido, el cual puede ser gaseoso o líquido. Si el fluido pasa a bajas velocidades a través del lecho no produce movimiento significativo entre las partículas sólidas, pero al ir incrementando gradualmente el flujo, llega un punto donde las partículas no permanecen estáticas sino que se levantan y agitan, dicho proceso recibe el nombre de fluidización. A medida que se incrementa la velocidad del fluido, se pueden distinguir diferentes etapas en el lecho como son: (62)

Lecho fijo: Las partículas permiten el paso tortuoso del fluido sin mayor separación, esto hace que la altura del lecho se mantenga constante y la fracción de vacío en el lecho (porosidad) se mantiene constante. En esta etapa el fluido experimenta la mayor caída de presión del proceso.

Lecho pre-fluidizado o fluidización incipiente: Es el estado de transición entre el lecho fijo y el fluidizado. Se caracteriza porque la porosidad comienza a aumentar y se obtiene la velocidad mínima de fluidización.

Fluidización discontinua o fase densa: Es cuando el movimiento de las partículas se hace más turbulento formándose torbellinos. La mayor parte del fluido circula en burbujas que se rompen en la parte superior dando origen a la formación de aglomerados.

Fluidización continua: Empieza el arrastre de las partículas sólidas y no es conveniente trabajar en esta etapa porque se pierde material.

Transporte neumático: Las partículas son eliminadas del reactor por el fluido, por lo que el lecho deja de existir como tal, ya que se efectúa el transporte de las partículas fuera del reactor. En la figura 2.9, se observa un esquema del proceso de fluidización, según la velocidad del gas de fluidización.

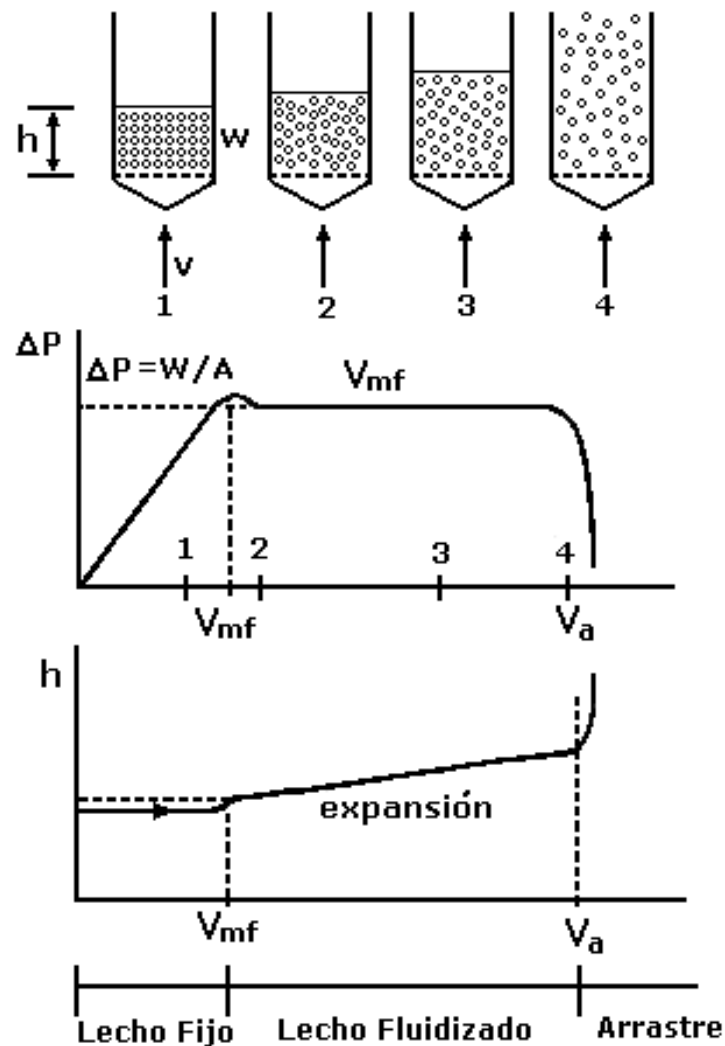


Figura 2.9. Esquema del proceso de fluidización en función de la velocidad del gas de fluidización.

Los lechos fluidizados son ampliamente utilizados en las industrias para una gran variedad de procesos, cubriendo el farmacéutico, alimentos, sustancias químicas

y petroquímicas entre otros. Para mejorar el diseño y los procedimientos del cambio de escala a nivel industrial de los lechos fluidizados, es vital una mejor comprensión de los fenómenos de transporte en estos sistemas. Particularmente, los fenómenos que se pueden relacionar con la interacción eficaz gas-partícula (fuerzas de fricción), las interacciones de la partícula-partícula (fuerzas de la colisión), y la interacción de la partícula-pared, ya que no están bien entendidos. La formación de estructuras heterogéneas en lechos fluidizados se puede atribuir a una combinación de la inelasticidad de las partículas y la fuerte dependencia no lineal de la fuerza de fricción en la porosidad (Li y Kuipers, 2005). Hoomans y otros (1996) fueron los primeros en investigar el efecto de las propiedades de la colisión de las partículas sobre el comportamiento de la fluidización. Encontraron que incluso para las partículas levemente inelásticas, la disipación de la energía que resulta de colisiones de partícula-partícula puede dar lugar a las estructuras heterogéneas. Debido a la pérdida de energía durante las colisiones, las partículas implicadas tienden a agruparse, formando regiones densas al lado de las regiones diluídas (es decir burbujas). Estas observaciones fueron confirmadas por Goldschmidt y otros (2002), además las fluctuaciones de la caída de presión a través de un lecho fluidizado están directamente relacionadas con el movimiento de burbujas y de sólidos dentro del lecho (Clark y otros, 1991) (53, 54, 63).

El régimen de fluidización para un sistema gas-sólido depende principalmente de las propiedades de las partículas que componen el lecho (densidad, forma y tamaño), de la geometría del reactor, geometría del lecho, del tipo de distribuidor del gas y la velocidad de fluidización (61). Para partículas finas con tamaños de micras, se pueden clasificar como del grupo C de Geldart, las cuales son difíciles de fluidificar porque las fuerzas cohesivas interpartículas son a menudo mucho mayores que la fuerza de fricción ejercida por el fluido, por lo tanto cuando están sujetos a la fluidización, tienden a aglomerarse y a menudo generan by-pass debido a la canalización del gas, además la fluidización depende fuertemente del tamaño, densidad y la distribución de tamaños de las partículas, cuyo aumento superficial mejora la reacción química entre el gas y los sólidos. Sin embargo, se

sabe que las partículas finas son difíciles de fluidizar, debido a sus propiedades cohesivas. Esta dificultad se relaciona con las fuerzas cohesivas que son mayores que las fuerzas transmitidas a las partículas por el gas de fluidización. Estas fuerzas cohesivas causan la aglomeración de las partículas, generando un bypass entre las aglomeraciones y conduciendo a una canalización severa. Por lo tanto, alcanzar y mantener una fluidización ligera de las partículas finas es importante para una operación estable en el lecho fluidizado. Las partículas finas pueden aglomerarse fácilmente causando que el tamaño de partícula eficaz en el proceso de fluidización se aumente, además las aglomeraciones se forman, rompen y se vuelven a formar, hasta tamaños de (500 μm), en donde la forma cambia con el tiempo. Los fenómenos de aglomeración, by-pass y canalizando, causan caídas de presión irregulares en el lecho fluidizado. Hay dos métodos de mejorar la calidad de la fluidificación de las partículas finas, el primer método es aplicar fuerzas externas como vibración y campos magnéticos al lecho fluidizado y el segundo método es alterar las propiedades intrínsecas de las partículas, como la modificación de las características de la superficie de la partícula o mezclarlas con otras partículas que tienen diversos tamaños y/o formas (51, 64, 65, 66, 67).

Antes de realizar los experimentos del FBCVD, se debe realizar un estudio hidrodinámico a temperatura ambiente en una columna de cristal para identificar las condiciones de fluidificación que proporcionan el mejor contacto entre los sólidos y el gas. Las influencias del estado inicial de la compactación del polvo, la porosidad del distribuidor, del peso inicial del lecho, velocidad inicial del gas, (es decir la velocidad máxima aplicada para construir las curvas de caída de presión), deben ser investigadas, ya que la optimización de la hidrodinámica del lecho es muy importante, ya que esto permite conocer las condiciones óptimas para fluidizar los polvos. La granulometría original se puede preservar para todas las partículas a excepción de las presentes cerca del distribuidor donde el gas reactivo fresco entra y causa la aglomeración de las partículas.

Cuando se alcanza el caudal mínimo de fluidización (Q_{mf}) la pérdida de presión tiene su máximo valor, a partir de este punto se observa que la pérdida de presión se mantiene constante. Si se continúa aumentando el caudal llegara un momento en el cual se produce un régimen turbulento con arrate de partículas, reduciendo bruscamente la pérdida de presión. Bajo los diferentes regímenes de fluidización se observa 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. 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 las partículas sólidas. La porosidad del lecho cuando se empieza a fluidizar se puede calcular por la expresión: (43, 68)

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \frac{m_p}{v_p (\rho_s - \rho_g)} \quad [2.3]$$

Siendo: v_p = Volumen de las partículas

m_p = Masa de las partículas

ρ = Densidad del sólido y del gas.

La velocidad mínima de fluidización se puede determinar fácilmente a partir del caudal volumétrico con la siguiente ecuación:

$$U_{mf} = \frac{Q_{mf}}{S} \quad [2.4]$$

Donde s es la superficie de la placa distribuidora de gas y Q_{mf} el caudal mínimo de fluidización.

El cálculo de la velocidad mínima de fluidización también puede ser calculado 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: (51, 64, 68)

$$g(\rho_s - \rho) = \frac{150\mu * v_{mf}}{d_p^2} * \frac{(1 - \epsilon_{mf})}{\epsilon_{mf}^3 * \phi^2} + \frac{1.75\rho * v_{mf}^2}{d_p * \epsilon_{mf}^3 * \phi} \quad [2.5]$$

Donde: μ = Viscosidad del gas

ϵ_{mf} = Fracción de huecos en el lecho

v_{mf} = Velocidad del gas

D_p = Diámetro de la partícula

D = Densidad del gas

D_s = Densidad de las partículas

g = Fuerza de la gravedad

Φ = Factor de forma del reactor

Los revestimientos son un método efectivo para mejorar las propiedades existentes de los materiales o para generarles nuevas propiedades siendo muy aplicados en la producción de materiales avanzados con partículas ultra finas de cerámico. Recientemente se han propuesto diferentes tipos de reactores de lecho fluidizado para revestimientos por CVD con partículas ultra finas. La principal desventaja de la deposición química por lecho fluidizado es la necesidad de un buen diseño del distribuidor del gas, el cual esta inevitablemente asociado con la

deposición gradual de sólidos y la generación de aglomerados debido a la frecuencia de movimiento relativo. El adecuado diseño de la geometría del reactor, asegura un eficiente contacto entre el gas y el sólido, así como la uniformidad en el movimiento del sólido, lo cual es muy importante para la obtención de buenos revestimientos (69).

El titanio y sus aleaciones están atrayendo considerable atención debido a su potencial para el uso como materiales estructurales de baja densidad para alta temperatura. Sin embargo, su inadecuada resistencia de oxidación a temperaturas elevadas (sobre 800°C) limita sus aplicaciones. La adición de elementos como Nb, Si, C, B mejora su resistencia de oxidación, pero las cantidades de estos elementos se deben mantener en niveles bajos (61). Las capas de titanio como el TiC o el Ti(NC) son capas comúnmente aplicadas en aceros o herramientas de carburo cementado debido a sus propiedades como alta dureza, bajo coeficiente de fricción, resistencia al desgaste y a la corrosión (48). Con el proceso CVD-FBR se pueden obtener capas con una dureza más alta, una mejor adherencia al substrato, menos porosidad y una resistencia de oxidación más altas que con otros métodos tradicionales. Esta ha sido la fuerza impulsora para desarrollar una segunda generación de capas TiN. Una capa avanzada consiste en un nanocomposite en el cual una fase de TiN se combine con otro nitruro, por ejemplo el nitruro de silicio (SiNx). Las capas del nanocomposite de TiSiN fueron depositadas en el acero inoxidable por la reacción de TiCl₄ y de SiCl₄ con el NH₃ a 850 °C (70, 71).

En el caso de los reactores de CVD convencional 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 Sanjuro, (43) uno de los aportes más significativos 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 H₂ para la

adsorción sobre el sustrato se realizan en el mismo reactor. De esta forma se logra obtener una buena transferencia de masa y calor, lo cual permite mejorar la uniformidad de las capas.

2.2.1. Recubrimientos de aluminio

La necesidad de proteger superficialmente los componentes que operan a altas temperaturas ha aumentado perceptiblemente. Durante la exposición de los aceros en ambientes con azufre y oxígeno, se forman óxidos y sulfuros en su superficie, que no son adherentes y durante el ciclo térmico se agrietan y se rompen exponiendo la superficie del sustrato sin reaccionar al ambiente. La propiedad inherente del aluminio para formar capas estables de alúmina (Al_2O_3) en atmósferas que contienen oxígeno es bien conocida y se ha adaptado para el enriquecimiento superficial de los componentes de acero que actúan en los ambientes agresivos a alta temperatura encontrados en refinería de petróleo, centrales eléctricas y aviación, ya que la alúmina tiene excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad química a alta temperatura. Cuando un metal reactivo difunde en el sustrato a una considerable profundidad, las capas de difusión esencialmente funcionan como aleaciones superficiales con un gradiente de composición en profundidad, obteniéndose la composición de una costosa súper aleación en la superficie (56, 72, 73). Además los recubrimientos de aluminio mediante CVD-FBR son ampliamente usados sobre diferentes tipos de metales y aleaciones para protegerlos contra la corrosión, la oxidación y para aplicaciones a alta temperatura, ya que forman una capa continua, adherente y densa de alúmina entre el ambiente y el sustrato (45, 46). En el reactor CVD-FBR, el donador de Al reacciona con los vapores del ácido clorhídrico (HCl) producidos de la disociación del activador NH_4Cl , dando como resultado la formación de vapores del precursor de los cloruros de aluminio (AlCl_x). La reacción de los cloruros de aluminio con el sustrato de hierro produce la formación de la capa de aluminio en la superficie; de esta forma se lograron

recubrimientos formados por dos capas; Una externa de FeAl con espesores entre 36 y 25 μm y una capa interior de Fe_3Al con espesores entre 155 y 203 μm para tiempos de deposición entre 2 y 6 horas respectivamente (56, 74). También se han estudiado las reacciones del lecho de Al y los gases activadores $\text{HCl} + \text{H}_2$ en el rango de temperaturas entre 127 y 627°C, utilizando un espectrómetro de masa para obtener información del proceso de crecimiento de las capas de Al mediante CVD-FBR. A partir de los resultados obtenidos, se puede comprobar que los precursores formados eran Al_3Cl y el AlCl, con unos valores de presión parcial muy similares a los obtenidos con la simulación termodinámica en el rango de temperaturas entre 337 – 623°C. Además se ha observado que el AlCl es el precursor más importante en el mecanismo de formación de la capa de Al (43).

El uso de compuestos intermetálicos de níquel y aluminio son usados para protección de las turbinas, en las secciones calientes del motor. Estas partes se construyen de superaleaciones de níquel y son atacados principalmente por la oxidación a alta temperatura y fenómenos de corrosión en caliente. El uso del aluminio como un elemento de aleación en las capas es un modo eficaz de aumentar la resistencia a la corrosión de estas piezas. Esta protección se obtiene por la formación de una película superficial de Al_2O_3 . Inicialmente el crecimiento de la capa ocurre por la difusión interna, seguido por una etapa intermedia donde el crecimiento implica la difusión de ambos, el Al hacia el interior y el Ni hacia el exterior. En los estadios finales, la difusión exterior del Ni domina la formación de la capa. Christoglou et al. (56) elaboraron un modelo para el proceso de deposición de aluminio por CVD-FBR sobre Ni y Fe, basándose en la hipótesis de que la muestra se encontraba en equilibrio termodinámico con el polvo donador. Estos modelos se basan en las ecuaciones de difusión y balance de masa, logrando 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 buenos resultados (74, 75, 76).

Pérez et al,(77, 78) han patentado y trabajado en la obtención de recubrimientos de aluminio a temperaturas inferiores a 600 °C mediante CVD-FBR, utilizando un lecho formado por aluminio en polvo, el cual se hizo fluidizar con argón y como activador usaron una mezcla de HCl/H₂. Estos ensayos fueron realizados entre 500 y 600°C, sobre diferentes tipos de sustratos como aceros ferríticos, inoxidable austeníticos y súper aleaciones base Ni. Con este sistema lograron obtener recubrimientos homogéneos formados por los compuestos intermetálicos Fe₂Al₅ y FeAl₃, para las aleaciones de hierro y para las aleaciones de níquel se encontró Ni₂Al₃ y NiAl. Cuando se co-depositan Al-Si sobre acero AISI 304 se encuentra principalmente el compuesto intermetálico Fe₂Al₅, donde el Si se incorpora en pequeñas cantidades dentro de la estructura de este compuesto intermetálico (55, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88).

Hao-Tung (73), preparó un material compuesto que consistía en una matriz de Al₂O₃ y partículas de refuerzo de Cr₃C₂ como segunda fase. Estos compuestos Al₂O₃/Cr₃C₂ demostraron propiedades mecánicas superiores a las de la fase de la matriz debido al alto módulo de Young del Cr₃C₂ y una excepcional capacidad de resistir la erosión a alta temperatura hasta 1000 °C. Además de las partículas de segunda fase, se ha utilizado cromita (Cr₂O₃) para mejorar las propiedades físicas de la alúmina Al₂O₃; pues al combinar la alúmina y la cromita pueden tener la misma estructura cristalina del corindón, que puede formar la solución sólida sustitutiva en todo el rango de alta temperatura. La adición de Cr₂O₃ fue realizada para aumentar la dureza, la resistencia a la tensión y la resistencia al choque térmico del Al₂O₃.

2.2.2. Recubrimientos de silicio

Durante los últimos años, la industria fotovoltaica solar ha experimentado una expansión fuerte debido a las características inagotables y limpias de la energía

solar. Este desarrollo explica el aumento significativo en la demanda del silicio de grado solar (SG) puesto que las celdas solares basadas en silicio policristalino son la tecnología predominante para la fabricación de celdas solares. El proceso de deposición química de vapor de lecho fluidizado (FBCVD) usando el silano (SiH_4) como gas precursor del CVD del silicio, representa una de las tecnologías más interesantes para producir el silicio de grado solar. Un desafío importante es controlar el proceso del crecimiento de la capa. La comprensión de los fenómenos físicos y químicos implicados durante la deposición del silicio es muy importante. Por otra parte, uno de los obstáculos más importantes para el uso extenso de esta tecnología es el escalado para la producción industrial. El silano es el precursor para el cual, la reacción química y la cinética han sido estudiados con mayor profundidad (89).

Sanjuro y otros (84) han logrado obtener recubrimientos de silicio sobre acero utilizando un lecho de Si, fluidizado con Ar y $\text{HCl}_{(g)}$ como gases activadores, en el rango de temperaturas entre 400 y 750°C y con tiempos relativamente cortos de deposición. Entre 400 y 500°C se obtuvieron capas adherentes y con un espesor menor de 1 μm , mientras que a temperaturas entre 500 y 600°C con tiempos de deposición entre 10 y 60 minutos, se consiguieron recubrimientos formados principalmente por Fe_3Si con espesores entre 1 y 10 μm . Para temperaturas entre 650 y 750°C, las capas estaban formadas por dos subcapas con un espesor total aproximado entre 20 y 30 μm , la capa interior está formada por Fe_3Si y la exterior por FeSi , pero estas capas eran poco adherentes y se desprendían fácilmente (43).

Pérez et al (84), depositaron recubrimientos de silicio sobre acero inoxidable AISI 304 y aceros ferríticos, a bajas temperaturas mediante CVD-FBR, usando un lecho de polvos de Si, fluidizado con Ar y como activadores una mezcla de HCl y H_2 . Para el acero AISI 304, observaron que dependiendo de la temperatura de deposición se pueden obtener capas formadas por fases del siliciuro ricas en

hierro como el Fe_3Si y el Fe_5Si , con una buena adherencia y otras capas formadas por fases con altos contenidos de Si como el FeSi y FeSi_2 , con poca adherencia que se desprendían fácilmente, con lo cual concluyeron que la temperatura óptima de deposición está entre 450 y 500°C, además cuando se depositan las capas por periodos de tiempos muy largos se forman siliciuros no adherentes en las capas. Cuando se utilizan altas cantidades de precursores, se favorece la formación del siliciuro con elevado porcentaje en Si, obteniéndose capas acanaladas que se rompen fácilmente. Para los aceros ferríticos se obtienen los mejores resultados a 520°C. También obtuvieron recubrimientos de silicio y nitruro de silicio sobre acero inoxidable AISI 316 por CVD-FBR, usando un doble lecho formado por un lecho fijo de silicio para generar los precursores y un lecho inerte de Al_2O_3 fluidizado con Ar saturado con SiCl_4 , y obtuvieron capas con un 30% at de silicio a una temperatura de 500 °C, para un tiempos de exposición de 30 minutos. Las capas del nitruro de silicio obtenidas eran homogéneas, eléctricamente aislantes, con buena adherencia y con espesores de alrededor de 1µm (81, 82, 91, 92, 93).

2.3. Principios de corrosión

La corrosión es el resultado destructivo por una reacción química o electroquímica entre un metal o aleación y su medio ambiente, en donde los átomos metálicos pasan a compuestos químicos o minerales, como óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos o silicatos, ya que la corrosión es la tendencia que tienen los metales a volver al estado combinado, que es el estado en que se encuentran en la naturaleza, siendo este estado el más estable en términos termodinámicos (94). En la industria la mayor parte de la instalación productiva está constituida de metales, por lo tanto se requiere que los materiales metálicos sean estables en la atmósfera de trabajo y que duren en uso varios años, ya que los metales se degradan con el tiempo de muy diversas formas y dejan de ser funcionales, perdiendo sus propiedades mecánicas, físicas y químicas. La corrosión de los

metales es inevitable y poseen diferentes tendencias a corroerse, por lo cual, unos serán más resistentes que otros a reaccionar frente a un mismo medio agresivo (12). Casi todos los materiales de ingeniería son reactivos químicamente, así cualquier material de ingeniería puede disolverse rápidamente y totalmente en algunos ambientes. Algunos metales generan una barrera superficial entre el metal reactivo y el ambiente que evita que estos materiales intrínsecamente reactivos se disuelvan. Así, predecir y asegurar el buen funcionamiento de estas capas superficiales es muy importante ya que proporcionan la protección del material (95). La corrosión a elevadas temperaturas, puede ser un proceso puramente químico, los restantes procesos de corrosión son siempre de naturaleza electroquímica, en donde se forma una pila, con una corriente eléctrica que circula entre determinadas zonas de la superficie del metal, conocidas con el nombre de ánodos y cátodos, y a través de una solución llamada electrolito capaz de conducir dicha corriente, en donde el funcionamiento de estas pilas da lugar a la corrosión de las zonas anódicas.

2.3.1 Corrosión a altas temperaturas

Cuando un metal opera a alta temperatura, salvo algunos casos, no es posible la existencia de una película líquida conductora sobre su superficie (electrolito), en estas condiciones la reacción de oxidación tiene lugar a través de un mecanismo diferente al electroquímico, consistente en una reacción química directa, entre el metal y un gas agresivo que normalmente es oxígeno, obteniéndose como resultado de esta reacción la formación de óxidos. Los principales procesos de corrosión a alta temperatura son la oxidación, carburación, sulfidización, nitruración y corrosión por sales fundidas. En los problemas de corrosión, la actividad del oxígeno es suficiente para que se produzca la oxidación, en donde un ambiente fuertemente oxidante involucra altas actividades de oxígeno, y en ambientes reductores bajas actividades de oxígeno, siendo estas controladas por las relaciones entre CO/CO_2 o $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ en el medio agresivo, siendo los medios

reductores más agresivos que los medios oxidantes, ya que la generación de la capa de óxido protector es más lenta. Para la sulfidización la agresividad del medio está determinada por la actividad del oxígeno y del azufre, y para la carburación está determinada por la actividad del carbono y en la nitruración, el nitrógeno es el que controla el proceso (96).

La velocidad de reacción y la ecuación correspondiente para la oxidación de un metal son función de varios factores como temperatura, presión de oxígeno, tiempo de reacción, preparación superficial y tratamientos que haya tenido el metal. Aunque las ecuaciones solas no son suficientes para la interpretación de los mecanismos de oxidación, estas ecuaciones pueden ser usadas para clasificar el comportamiento frente a la oxidación del metal. Las ecuaciones de velocidad de oxidación comúnmente encontradas pueden clasificarse como logarítmica, parabólica, lineal y paralineal. En la figura 2.10, se observan los procesos de oxidación más comunes (98).

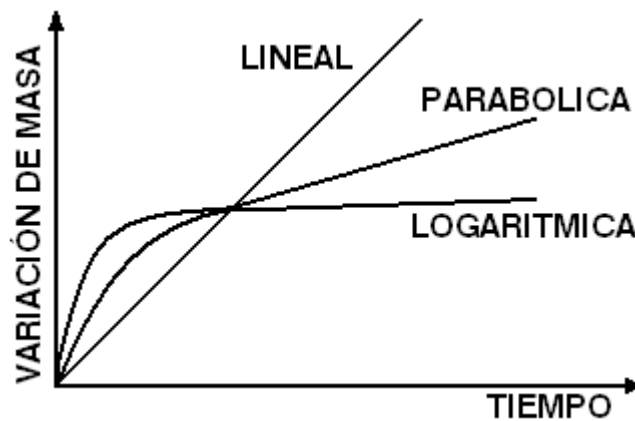


Figura 2.10. Procesos de oxidación más comunes.

La termodinámica permite predecir los fenómenos de corrosión que pueden ocurrir y los compuestos que se pueden formar en condiciones de equilibrio, mientras que la cinética permite establecer la velocidad de crecimiento de las

distintas capas sobre la superficie metálica. Para que se pueda formar un óxido M_xO_y se necesita que la energía libre de Gibbs (ΔG^0) del proceso sea negativa y cuanto más negativo sea el valor de ΔG^0 , más estable es el óxido y tendrá una mayor tendencia a formarse. Los óxidos metálicos son menos estables a medida que aumenta la temperatura. Las estabildades relativas de los óxidos se muestran generalmente en un diagrama de la energía de Gibbs – temperatura, a veces llamado diagrama de Ellingham. El estudio de la cinética de reacción de la oxidación, permite establecer el mecanismo de daño y además proporciona la pérdida cuantitativa que sufre la aleación, la cual se puede dar en forma de ganancia o pérdida de peso, en función del tiempo de exposición, obteniéndose una velocidad de crecimiento de las diferentes capas sobre la superficie metálica. Para un detallado conocimiento del comportamiento de la oxidación de los metales, se requiere saber las velocidades de reacción; la dependencia de la presión de oxígeno y la temperatura de la velocidad de reacción y como influye la composición, la estructura y el mecanismo de crecimiento en la capa de óxido (97).

2.3.1.1. Formación de la película de óxido

El grado de protección del metal generado por el óxido, depende de una serie de características como son: espesor de la película, naturaleza y el crecimiento de la misma. Las etapas iniciales de formación de la película de óxido para un metal divalente ($M = \text{metal}$), pueden ser; que el metal en un principio se encuentra en estado puro y a cierta temperatura, en donde el oxígeno molecular recibe calor para la disociación de los átomos. Además al haber suficiente temperatura, el metal M atómico se transforma en ión (M^{+2}), oxidación seca. El oxígeno recoge los electrones que se han desprendido del metal, cuando este impacta sobre el metal, originando un desprendimiento de energía. Los iones del metal y los del oxígeno se atraen por tener cargas opuestas y se desprende gran cantidad de energía (energía de red), luego se incrustan en el metal de forma ordenada, formando un

óxido, que primero se nuclea y luego crece lateralmente, formando una película continua que puede proteger el metal que está debajo de esta superficie, pero también puede ser no protectora por tener discontinuidades como poros, micro grietas, macro grietas entre otras, como se puede observar en la figura 2.11. (99).

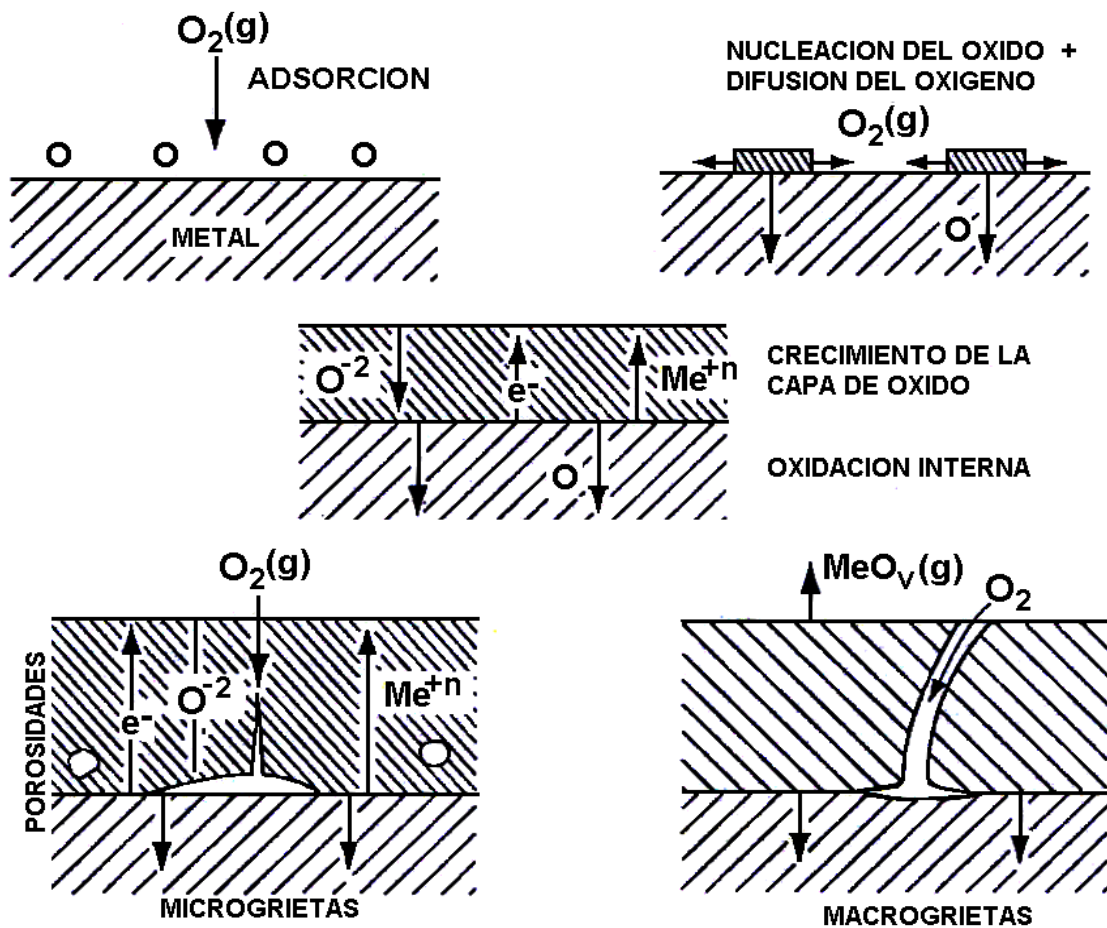


Figura 2.11. Formación y crecimiento de una película de óxido a alta temperatura (96, 99).

La película de óxido producida en el substrato metálico, tiene propiedades físico - químicas que son importantes a la hora de determinar la velocidad de oxidación del metal, ya que su estructura y morfología afecta a la película de óxido para que proteja al metal como una barrera. El óxido formado en la superficie del metal

tiene una estructura característica que marca su comportamiento frente a la oxidación, además los óxidos rara vez tienen una estequiometría exacta, por esto, los óxidos tienen un exceso o un déficit de oxígeno o metal. Los óxidos con déficit de metal son clasificados como semiconductores tipo p, por las vacancias que tienen y los óxidos con exceso de metal son clasificados como semiconductores tipo n. El proceso de la oxidación del metal es influenciado por los defectos microestructurales en materiales como los límites de grano y defectos de red, entre otros (100).

2.3.1.2. Relación de Pilling - Bedworth

Los compuestos químicos están formados mayormente por enlaces iónicos y covalentes, para el caso de los óxidos son enlaces iónicos, donde las capas de óxidos son más fuertes a compresión que a tensión, por tal motivo, si la capa de óxido tiene un mayor valor volumen específico que el metal y el crecimiento del óxido es en la interfase óxido/metal, el óxido se puede formar en compresión y será más estable y protector. Pilling –Bedworth fueron los primeros que propusieron una relación de volumen óxido/metal, la cual puede predecir el carácter protector del óxido, donde esta relación viene dada por: (101)

$$\text{Relación } \cdot PB = \frac{\text{Volumen } \cdot \text{del } \cdot \text{óxido}}{\text{Volumen } \cdot \text{del } \cdot \text{metal } \cdot \text{consumido}} = \frac{Wd}{nDw} \quad [2.6]$$

Donde W es el peso molecular, w es el peso atómico del metal puro, D es la densidad del óxido, d es la densidad del metal y n es el número de átomos en la molécula de óxido.

Se observan tres tipos de películas dependiendo de los volúmenes relativos de óxido y de metal. Si la relación de Pilling-Bedworth es menor que la unidad, el óxido ocupa un volumen menor que el metal del que se formó y la película de óxido es porosa y cubre parcialmente la superficie del metal, por lo tanto no es protectora. Estas películas son típicas de metales como el Magnesio. Si la relación es igual o próxima a la unidad, los volúmenes de óxido y de metal son casi iguales, formándose una película no porosa y adherente que cubre en su totalidad la superficie del metal y la protege, ya que el esfuerzo de compresiones del óxido es bajo. Es típica de metales como el aluminio. Si la relación de Pilling-Bedworth (PB) es superior a la unidad, el volumen de óxido es mayor que el del metal, y produce un alto esfuerzo compresivo que puede destruir la adherencia del óxido al metal, por lo cual, inicialmente el óxido forma una capa protectora, sin embargo, a medida que se incrementa el grosor de la película se desarrollan altos esfuerzos de compresión, pudiendo desprenderse el óxido de la superficie, exponiendo al metal que continúa oxidándose. Esta capa no adherente es típica de metales como el hierro (102).

Debido a que las películas de los productos de reacción son por lo general frágiles y de escasa ductilidad, la iniciación de las grietas depende en cierta medida de si la película superficial se ha formado en tensión favorable a la fractura o en compresión, como es el caso del Fe. A su vez esta situación depende de si el volumen del producto de reacción es mayor o menor que el volumen de metal del cual procede. Por lo anterior, la relación Pilling-Bedworth no es cierta en su totalidad, ya que algunos óxidos se forman en la interfase gas/óxido, en donde el esfuerzo de compresión no se genera en el óxido, por lo cual queda invalida la predicción de Pilling-Bedworth. Para saber si el óxido es protector, también hay que tener en cuenta las propiedades del óxido. En la figura 2.12, se observa un esquema de la formación y crecimiento de una película de óxido en las esquinas.

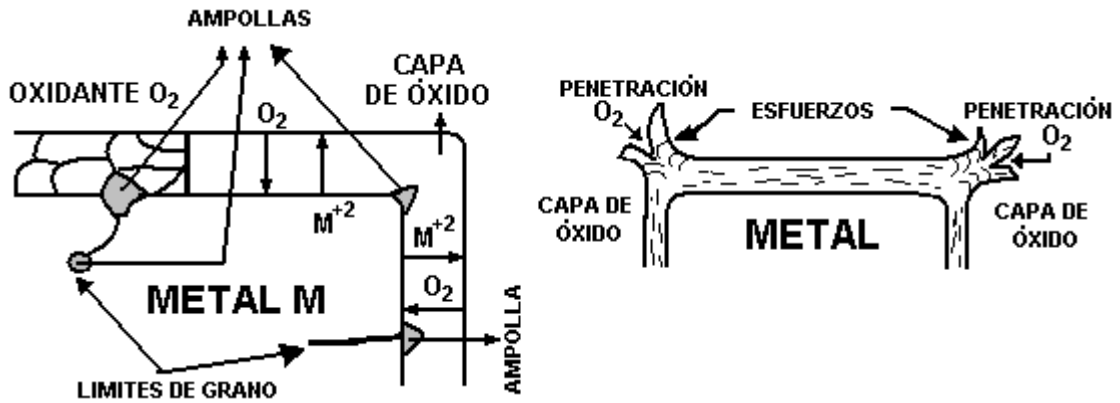


Figura 2.12. Formación y crecimiento de una película de óxido en esquinas (103).

2.3.1.3. Propiedades de una película protectora en un óxido

La velocidad de oxidación de una aleación puede ser minimizada, si la película de óxido tiene una combinación favorable de propiedades, ya que no basta con cumplir la relación de Pilling-Bedworth para que una película sea protectora, además se debe cumplir con otras características como: (104)

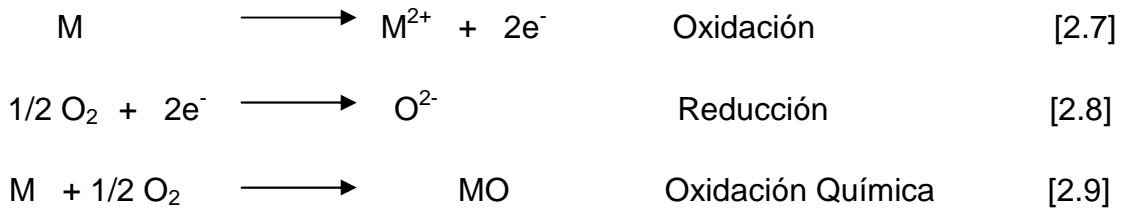
- La película de óxido debe tener baja conductividad eléctrica.
- Ser razonablemente estequiométrico para que tenga un bajo coeficiente de difusión para los iones metálicos y los de oxígeno.
- La película no debe ser porosa, sin grietas y libre de defectos como dislocaciones o límites de grano.
- La película debe ser adherente para evitar la formación de escamas y la exfoliación de la capa de óxido por efectos mecánicos y térmicos.
- La película debe tener plasticidad a alta temperatura para acomodarse a los cambios de volumen y mantenga buenas propiedades mecánicas.
- La película de óxido y el metal base debe tener el coeficiente de expansión térmica muy similar, para que sea resistente al choque térmico.

- El óxido debe tener baja presión de vapor para evitar la evaporación, y no reaccionar con el ambiente para formar especies volátiles, ya que disminuiría el espesor de la capa de óxido.
- El punto de fusión del óxido debe ser alto y no reaccionar con su ambiente.

Cuando la película formada no es perfecta, es decir, cuando el coeficiente de Pilling-Bedworth relativo al cociente entre el volumen del óxido formado y el del metal a partir del cual se forma difiere de la unidad, la película se encuentra sometida a tracción o compresión lateral. Estas condiciones se mantienen, aproximadamente hasta que el espesor es del orden de los 10 μm , el efecto de tensión es poco importante, pero para espesores superiores, la tensión puede originar fallos mecánicos locales en la película por agrietamiento o descohesión. Las esquinas son zonas especialmente sensibles a la descohesión, donde es frecuente que se produzcan ampollamientos o rotura en función de la menor o mayor fragilidad de la película de óxido formada. Otra causa importante de tensión en las películas es la derivada del choque térmico y de la fatiga térmica. Si el material metálico está sometido a ciclos térmicos reiterativos, la película puede perder propiedades mecánicas por fatiga térmica y el efecto puede ser más severo que el derivado de choque térmico. El material puede tener un ampollamiento si la película presenta plasticidad y rotura si es frágil (105).

2.3.1.4. Mecanismos de crecimiento de la película

La mayoría de los metales no son estables y reaccionan espontáneamente con el oxígeno cuando están expuestos al aire o medio acuoso, tanto a bajas, como altas temperaturas para formar el óxido de metal que está favorecido termodinámicamente, en donde el metal se oxida y el oxígeno se reduce. Para un metal bivalente tiene lugar las siguientes reacciones: (104)



Los iones metálicos se forman en la interfase metal/óxido y el oxígeno se reduce en la interfase óxido/gas. Debido a que los óxidos metálicos presentan conductividad eléctrica, tanto de iones como de electrones, no se necesita ningún conductor eléctrico externo entre ánodo y cátodo.

Los mecanismos por los cuales crecen las películas de óxido han sido estudiados por Wagner (95). Varios de estos posibles mecanismos son los siguientes:

Película de óxido porosa: Si la película de óxido formada al comienzo es porosa, el oxígeno molecular puede pasar a través de los poros y reaccionar en la interfase metal/óxido. Esta situación prevalece cuando la relación de P-B es menor de la unidad, como ocurre en los metales alcalinos. (Ver figura 2.13)

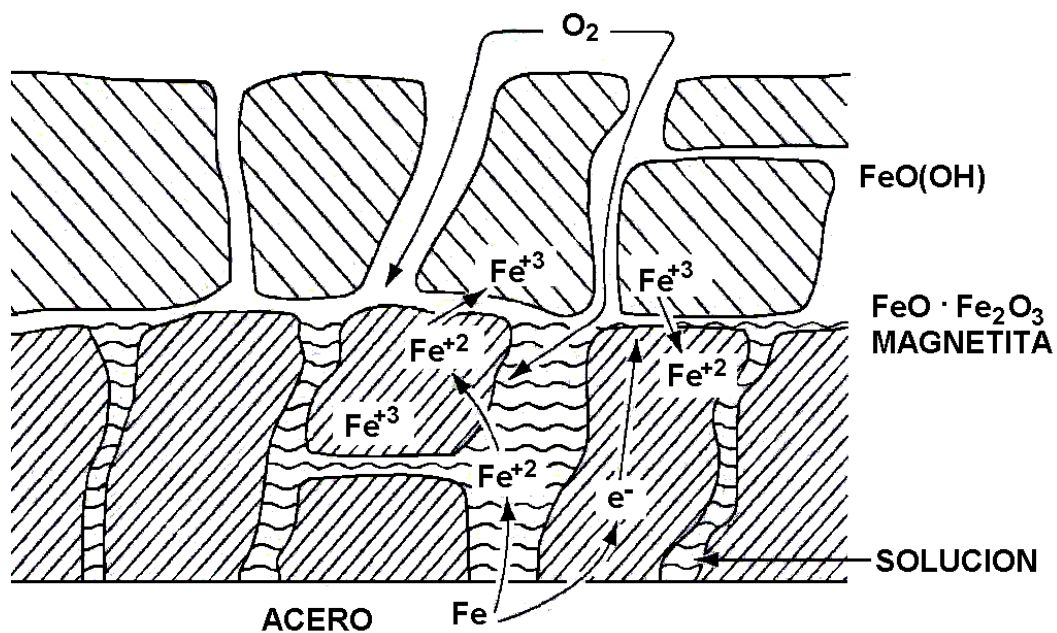


Figura 2.13. Formación de una película de óxido porosa (101).

Película de óxido no porosa: Si la película de óxido no es porosa podrían darse los siguientes mecanismos:

1) La oxidación puede ocurrir en la interfase óxido/gas. En este caso los iones metálicos se difunden desde la interfase metal/óxido hasta la interfase óxido/gas. Los electrones también se desplazan en la misma dirección para completar la reacción. (Ver figuras 2.13. y 2.14)

2) La oxidación puede ocurrir en la interfase metal/óxido. En este caso los iones oxígeno se difunden a través de la película para reaccionar en la interfase metal/óxido, mientras que los electrones tienen que poder moverse hacia el exterior. (Ver figura 2.13. y 2.14)

3) El posible mecanismo final es una combinación de los casos (1) y (2) en que los iones de oxígeno difunden hacia el interior y los iones metálicos, junto con los electrones hacia el exterior. En este caso el lugar de la reacción puede estar en cualquier sitio dentro de la película de óxido. (Ver figuras 2.13. y 2.14)

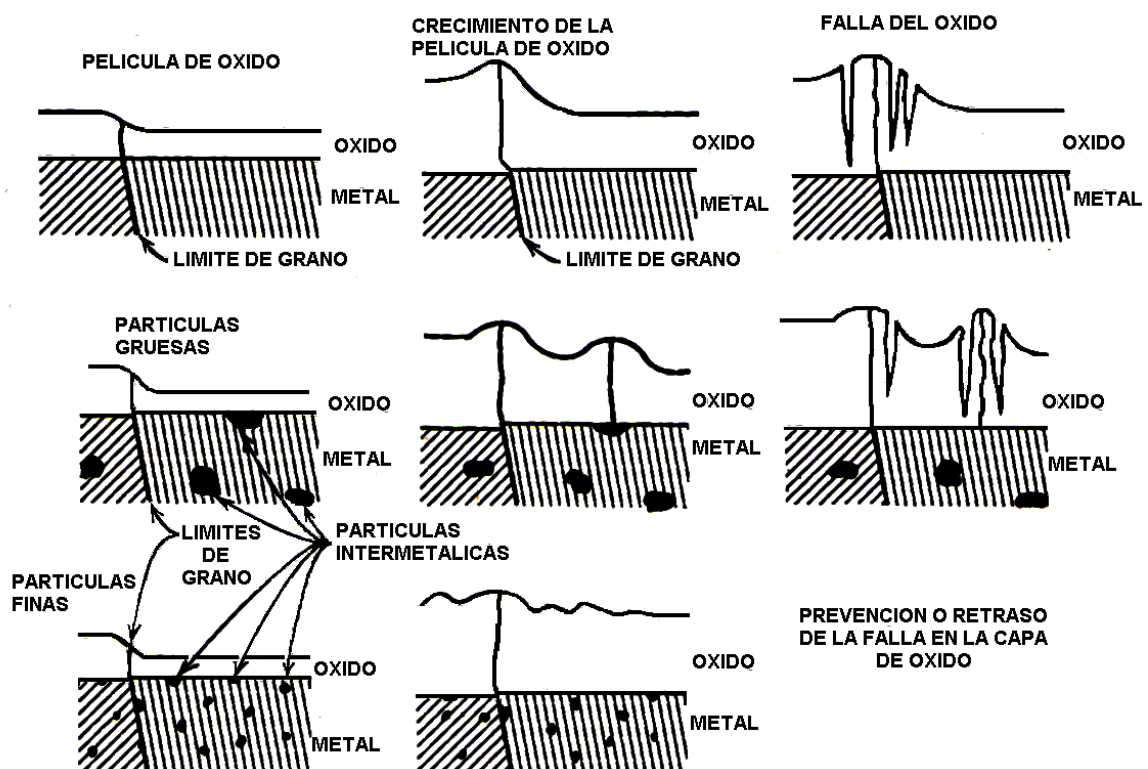


Figura 2.14. Mecanismo de crecimiento y falla de una película de óxido (105).

La resistencia a la oxidación de un metal o de una aleación a alta temperatura es determinada por la naturaleza de la capa de óxido. Esta capa, además de actuar como barrera al transporte de especie reactivas, no debe agrietarse o exfoliarse en servicio, ya que deja expuesto al metal al ambiente y se aumenta la velocidad de oxidación. Muchas de las aleaciones diseñadas para el uso a altas temperaturas desarrollan una capa externa rica en Al_2O_3 o rica en Cr_2O_3 para la protección contra la oxidación o corrosión. Estas capas son eficaces ya que son termodinámicamente muy estables en cuanto al metal y tienen puntos de fusión relativamente elevados, además los procesos de transporte a través de estas capas son generalmente muy lentos. Sin embargo, estos dos tipos de capas tienen grandes desventajas que limitan su utilidad durante largos períodos de la exposición a altas temperaturas. El Cr_2O_3 reacciona con más oxígeno para formar una especie volátil como el CrO_3 . La pérdida de la capa protectora por transformarse en un óxido volátil restringe el uso eficaz del Cr_2O_3 , en las aleaciones para temperaturas por debajo de 900°C (104, 106).

El Al_2O_3 no sufre el problema anterior y además, los procesos de difusión en las capas de Al_2O_3 son más lentos que en las capas de Cr_2O_3 debido a la baja concentración y movilidad iónica de los defectos electrónicos. Por lo tanto, muchos de los elementos de aleación del metal que opera en ambientes gaseosos con una alta actividad del oxígeno son protegidos por una capa externa Al_2O_3 . En algunos casos, el componente contiene suficiente aluminio como elemento de aleación para formar la capa de alúmina; en otros casos, se puede aplicar una capa metálica rica en aluminio al componente. Sin embargo, en ambas situaciones, los principios de protección son similares.

La principal desventaja de la protección por las capas de Al_2O_3 es que son susceptibles a agrietarse o a romperse, especialmente bajo condiciones de ciclado térmico. Esta dificultad se puede disminuir o resolver con la adición de elementos reactivos a la aleación, ya que tienen un efecto muy beneficioso sobre

la oxidación, debido a que disminuyen la susceptibilidad que tienen los óxidos Cr_2O_3 y Al_2O_3 de agrietarse o romperse. Este efecto tiene sus aplicaciones en servicio y se ha estudiado extensivamente en los últimos años (104, 105).

2.3.1.5. Oxidación en atmosfera de vapor

La capacidad de soportar la corrosión se puede atribuir normalmente a la formación de una capa densa de óxido rico en cromo y de su lento crecimiento. Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno, puede tener un efecto dramático sobre el comportamiento del acero inoxidable, induciendo la oxidación catastrófica, donde se forma una capa no-protectora de óxido rico en hierro y se reduce el desempeño de la vida útil de las aleaciones (107). El óxido de hierro tiene varias estructuras, ya que el hierro tiene dos niveles de valencia, por lo tanto la estructura del óxido determina el carácter fisicoquímico de la superficie.

Las películas de óxido formadas en presencia de vapor de agua consiste en dos capas; una capa externa no protectora, sin adherencia, rica en Fe y otra capa interna, compacta, rica en Cr y con poco Fe, lo anterior se debe a que el vapor de agua produce capas de óxidos menos protectoras, ya que se incrementa la cantidad de hierro en la capa interna de la espinela protectora de $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, disminuyendo su carácter protector. Además, la velocidad de evaporación de los óxidos se incrementa de forma exponencial con la temperatura, ya que el vapor de agua, y los haluros favorece la formación de hidróxidos y oxihaluros que son menos protectores, debido a que producen capas de óxidos menos continuos.

En un acero inoxidable, el óxido generado por oxidación térmica usando el agua con peróxido de hidrógeno de 1 PPM consiste principalmente en hematita,

mientras que con 1 PPM de oxígeno produce la magnetita. El ión OH^- generado del peróxido de hidrógeno desempeña un papel importante en la oxidación, ya que los radicales del ión OH^- del vapor de agua gobiernan la oxidación del acero inoxidable. Estos resultados muestran que el vapor de agua tiene un potencial de oxidación más alto que el oxígeno en oxidación seca, y que esta diferencia en potencial oxidativo da lugar a diferencias en la estructura del óxido (100, 108).

En los aceros inoxidables el efecto negativo del vapor de agua en la oxidación es mayor, ya que durante la oxidación seca de estos aceros se produce una fina capa de cromita Cr_2O_3 , que es continua y adherente, siendo esta protectora, mientras que en ambientes con vapor de agua no se produce la formación de una capa con las mismas características, ya que el agua reduce la estabilidad de la película de cromita, debido a que está favorecida la difusión de los átomos de Fe a través de la capa de óxido, aumentando la formación de óxidos de hierro. Además el vapor de agua genera la formación de especies volátiles en forma de hidróxidos, lo cual puede conllevar a la reducción o pérdida total del elemento o elementos formadores de estas especies (109).

Los mecanismos 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. Existen varias teorías explicando el efecto negativo del vapor de agua en los aceros inoxidables, en donde las más recientes se basan en la formación de compuestos volátiles o por fallo mecánico de la capa de cromita. La degradación de la capa de cromita por formación de compuestos volátiles se produce al interaccionar la capa de cromita Cr_2O_3 con el vapor de agua, produciendo la formación de hidróxidos de cromo como el $(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)_{(g)}$ o $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(g)}$ (109). Esto hace que se produzca una competencia entre la pérdida de Cr por la evaporación y el suministro de Cr a la capa de óxido, como producto de la difusión de este desde la aleación, pero si la

evaporación del Cr es muy alta, provocará que la concentración de Cr en la capa de óxido caiga por debajo del límite crítico, y perderá las características protectoras de la capa, ya que se formarán espinelas menos protectoras. Otra forma de ataque es que la capa de cromita pierda sus propiedades mecánicas, por la disolución de H₂ dentro de la capa de cromita conllevando a que se fragilice la capa, dando lugar a la aparición de grietas por donde pueda penetrar el vapor de agua e interaccionar con la superficie del sustrato, formando nódulos de óxidos de hierro menos protectores que aumentan el grado de oxidación.

2.3.1.6. Oxidación por vapor de los aceros inoxidables

La resistencia a la corrosión a alta temperatura de las aleaciones que contienen cromo es debida a la formación de una capa compacta y continua de óxido rico en cromo. El contenido necesario del Cr para la formación de esta capa protectora depende de la composición de la aleación, de la temperatura y de la atmósfera de trabajo. Los aceros inoxidables ferríticos o austeníticos tienen buena resistencia a la oxidación en atmósferas oxidantes secas a altas temperaturas, debido a su capacidad de generar una capa protectora de Cr, rica en (Cr, Fe)₂O₃. Sin embargo, la resistencia a la oxidación de estos aceros inoxidables se reduce en atmósferas húmedas a temperaturas por debajo de 600 °C, porque el vapor de agua reacciona con el cromo en la capa de óxido para producir una especie volátil por la reacción siguiente: (107, 110)



La pérdida de cromo en la capa de óxido lleva al agotamiento del cromo en la aleación subyacente. Esto reduce la concentración de Cr en la interfase aleación/capa de óxido, al punto que se forma una capa no-protectora rica en

hierro, debido a que el Cr está debajo de la concentración requerida para mantener la capa protectora ante la oxidación y la evaporación. Esto conlleva a la oxidación catastrófica, es decir, un aumento de la velocidad de oxidación. Durante la oxidación protectora, el aumento de peso del espécimen es causado por la formación de la capa de Cr_2O_3 . Sin embargo, el peso puede también disminuir, debido a la vaporización de las especies volátiles de cromo de la capa superficial de Cr_2O_3 (107). Para prevenir la oxidación catastrófica, es necesario hacer que la aleación genere suficiente Cr en la interfase capa de óxido-metal para compensar el consumo del Cr por la oxidación promovida por el vapor de agua. Aunque la adición de más Cr es una solución para mejorar la resistencia a la corrosión por vapor de agua; este aumento del contenido del Cr se acompaña con el incremento de precipitados de fases frágiles ricas en Cr, lo que reduce la resistencia a la fluencia en caliente (110).

Asteman (110) encontró que la oxidación catastrófica aparecía en el interior de los granos de los aceros, mientras que no se apreciaba alrededor de los límites de grano debido a la alta velocidad de difusión del Cr en estas zonas. También encontró que los aceros inoxidable ferríticos eran menos susceptibles a la oxidación catastrófica que los aceros inoxidable austeníticos, debido a la mayor difusión del Cr en la ferrita que en la austenita. Lo anterior sugiere que la resistencia a la oxidación por vapor de agua puede ser aumentada, incrementando la densidad de los límites de grano del acero, por medio del refinamiento de grano, ya que estos límites de grano aumentan la difusión del Cr frente a la oxidación.

Fuji y Meussner (111) observaron que, dependiendo de la composición del gas y de la temperatura, la oxidación de Fe en vapor de agua fue dominada por la cinética de la reacción en la interfase metal-óxido y no por la difusión en la capa de óxido. Además Rahmel y Tobolski sugirieron que la presencia de vapor de agua permite que se formen “agujeros” dentro de la capa de óxido, facilitando el

transporte interno del oxígeno a través de los poros, por medio del transporte del gas disociado. Surman y Castillo (109) sugirieron un mecanismo basado en la formación y la volatilización de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ para explicar la oxidación acelerada de aceros con cromo en presencia de vapor de agua, ya que el vapor de agua causa que la capa de óxido se forme más rápido y que se agriete, adicionalmente esta capa no se reconstruye donde se fractura, de tal modo se acelera el proceso de la oxidación.

2.3.1.7. Materiales para alta temperatura

En estos últimos años, el desarrollo y la construcción de los sistemas de producción de energía con mayores temperaturas en el vapor, ha llevado a un renacimiento de la investigación sobre efectos de la oxidación en vapor de agua en los aceros, particularmente aceros con cromo. Estas aleaciones se utilizan normalmente para aplicaciones a alta temperatura como intercambiadores de calor en las plantas de la producción de energía, debido a sus buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión (109). La oxidación por vapor es de gran importancia en la selección de materiales para la generación de energía eléctrica mediante turbinas de vapor, ya que diferentes componentes de las plantas térmicas están expuestos a la acción perjudicial del vapor de agua a alta temperatura, siendo estas condiciones de trabajo más agresivas que en un ambiente seco, lo que incrementa notablemente la velocidad de oxidación de estos materiales.

En la industria energética, la necesidad de reducir tanto las emisiones de CO_2 y como el consumo de combustible, son razones importantes para aumentar la eficacia térmica de las plantas de producción de energía, ya que un aumento en la temperatura de operación del vapor de 535 a 650 °C y de la presión del vapor de 185 a 300 bar, permitiría una reducción en el consumo de combustible,

aumentando el rendimiento del proceso en un 15% y una reducción de la emisión de CO₂ de más del 25%, lo anterior hay que conseguirlo sin disminuir la vida de servicio de los componentes de la planta, siendo imprescindible el uso de materiales con altas propiedades mecánicas y químicas en determinadas áreas. Ciertos aceros tienen una muy buena resistencia a la oxidación en servicio cuando son expuestos en ambientes con oxígeno o aire, pero se sabe que en ambientes que contienen vapor de agua, como ocurre en la condiciones de servicio de las centrales eléctricas, los índices de la oxidación de un gran número de estos aceros se aumentan perceptiblemente (43, 111).

Las turbinas de vapor de nueva generación operan a 650°C. A esta temperatura, la oxidación de los aceros ferríticos expuestos al vapor es mucho más pronunciada que cuando son expuestos al aire, y el contenido crítico de Cr que se requiere para formar capas de óxido de cromo o de espinelas de Fe-Cr protectoras es alto. En aceros ferríticos con un contenido de Cr inferior al 10 % en peso, se forman y se desprenden capas de óxido de Fe de gran espesor, causando bloqueo y/o erosión de los componentes y pérdida de la sección transversal. También pueden tener un efecto de aislamiento térmico que puede resultar en sobrecalentamiento. Por otra parte, las aleaciones con un mayor contenido de Cr son inaceptables para esta aplicación, ya que poseen baja resistencia a la fluencia a 650°C. Por lo anterior, una posible solución puede obtenerse aumentando la resistencia de la superficie del material a la oxidación por vapor mediante el empleo de recubrimientos, como es el caso de la deposición química de vapor por lecho fluidizado (112).

Las aleaciones que se diseñan para resistir la oxidación a alta temperatura deben satisfacer dos requisitos esenciales. Deben poder desarrollar un óxido superficial con un espesor aceptable a una baja velocidad de crecimiento y esta capa de óxido debe ser adherente a la aleación y no agrietarse o romperse en servicio. El Cr₂O₃ y Al₂O₃ se consideran los óxidos de mejor desempeño para la protección a

alta temperatura. Además son fases muy estables termodinámicamente, así que es relativamente fácil de fabricar una aleación que contenga el suficiente cromo o aluminio para formar una capa protectora Cr_2O_3 o Al_2O_3 .

La difusión a través de tales capas es más lenta en comparación con la mayoría de los otros óxidos, siendo el Al_2O_3 mejor que Cr_2O_3 . Sin embargo, una desventaja importante para tales capas en la mayoría de las aleaciones es que son susceptibles al daño mecánico en servicio, se forman grietas o se rompe la capa protectora, particularmente bajo condiciones de ciclo térmico. Esto puede causar una rápida pérdida de los elementos de aleación, ya que el cromo y/o el aluminio se oxidan en la superficie expuesta de la aleación. La falla repetida de la capa puede dar lugar en el substrato subyacente a un agotamiento en el elemento que esta formando el óxido protector y puede que no llegue a formar la capa protectora y se forman más rápido los óxidos ricos en hierro en el substrato lo que genera la capa no protectora, dando como resultado la oxidación catastrófica y altas velocidades de oxidación.

El trabajo a alta temperatura tiene gran importancia en muchas industrias como la química, energética, transporte y aeroespacial entre otras, ya que un aumento de la temperatura de operación generalmente conlleva a una mayor eficiencia en los procesos, con lo cual se aumenta la productividad de las empresas y se obtienen mayores beneficios económicos. Los materiales usados para operar a alta temperatura son aquellos que pueden ser usados por encima de 500°C , y deben tener buenas propiedades mecánicas y ser resistentes a la corrosión en el ambiente de trabajo. Se debe tener en cuenta varios factores para realizar una selección o diseño de un material para una aplicación a alta temperatura de manera confiable y económica, ya que es muy importante conocer la temperatura de trabajo y el tiempo de exposición, pues si se aumenta la temperatura de operación, se pueden producir un aumento de los problemas de corrosión y aumentar la fatiga del material conllevando a la ruptura.

Las aplicaciones que requieren materiales para trabajar a alta temperatura, deben exigir que estos materiales mantengan sus propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión a la temperatura de trabajo, aunque también hay que buscar un equilibrio entre los requerimientos de operación y la viabilidad económica, debido a que se puede usar materiales con propiedades mecánicas o químicas inferiores, que funcionen bien durante un periodo de tiempo y luego reemplazarlo, ya que resulta más económico, que usar un material que soporte las condiciones de operación durante todo el tiempo de vida de servicio del componente (113).

3. NOVEDAD Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

3.1 NOVEDAD DE LA INVESTIGACIÓN

En los últimos años se ha investigado en la obtención de recubrimientos que permitan reducir los problemas de oxidación y de esta forma aumentar las temperaturas de operación de las centrales térmicas, sin que los materiales pierdan sus propiedades mecánicas. En investigaciones anteriores se ha estudiado el comportamiento de los recubrimientos aluminio y/o silicio por CVD-FBR sobre aceros ferríticos, en condiciones extremas de oxidación en vapor de agua, ya que el aluminio permite la formación de una capa de Al_2O_3 que tiene un excelente comportamiento frente a la oxidación en vapor. Además el silicio como elemento de aleación mejora su comportamiento frente a la oxidación debido a la formación de una fina capa de SiO_2 que actúa como barrera de difusión.

Esta investigación está encaminada en la obtención de recubrimientos por FB-CVD que permitan la protección frente a la corrosión en vapor de los aceros inoxidable austeníticos, ya que estos materiales se podrían usar en componentes de turbinas de vapor que operan en condiciones ultra supercríticas de temperatura y presión. Aunque los aceros inoxidable austeníticos son buenos frente a la oxidación en vapor, estos aceros forman capas de óxidos que se desprenden y se acelera el proceso corrosivo, por esta razón es muy importante recubrirlos para incrementar la resistencia a la oxidación en vapor en condiciones ultra supercríticas. La utilización de estos materiales con recubrimientos protectores permitirá trabajar a temperaturas de 700 y 750°C en las plantas térmicas, por lo tanto la eficiencia térmica del proceso de generación de energía se verá incrementada. La técnica CVD-FBR, tiene una temperatura de trabajo que no supera los 600°C, lo que evita que los materiales base utilizados sufran cambios microestructurales durante el proceso de deposición y por tanto, no se vean afectadas sus propiedades mecánicas. Además, los costos son relativamente bajos y el proceso de deposición se realiza a presión atmosférica.

Para la obtención de los recubrimientos de aluminio y aluminio-silicio sobre los aceros inoxidables austeníticos AISI 304, AISI 316 y AISI 317, se desarrolló un procedimiento experimental, para generar capas de aluminuros de hierro, ya que son capaces de generar una capa de alúmina, que protegen a los substratos de la oxidación en vapor de agua. En la figura 3.1, se observa un esquema general del objetivo de esta investigación. 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).

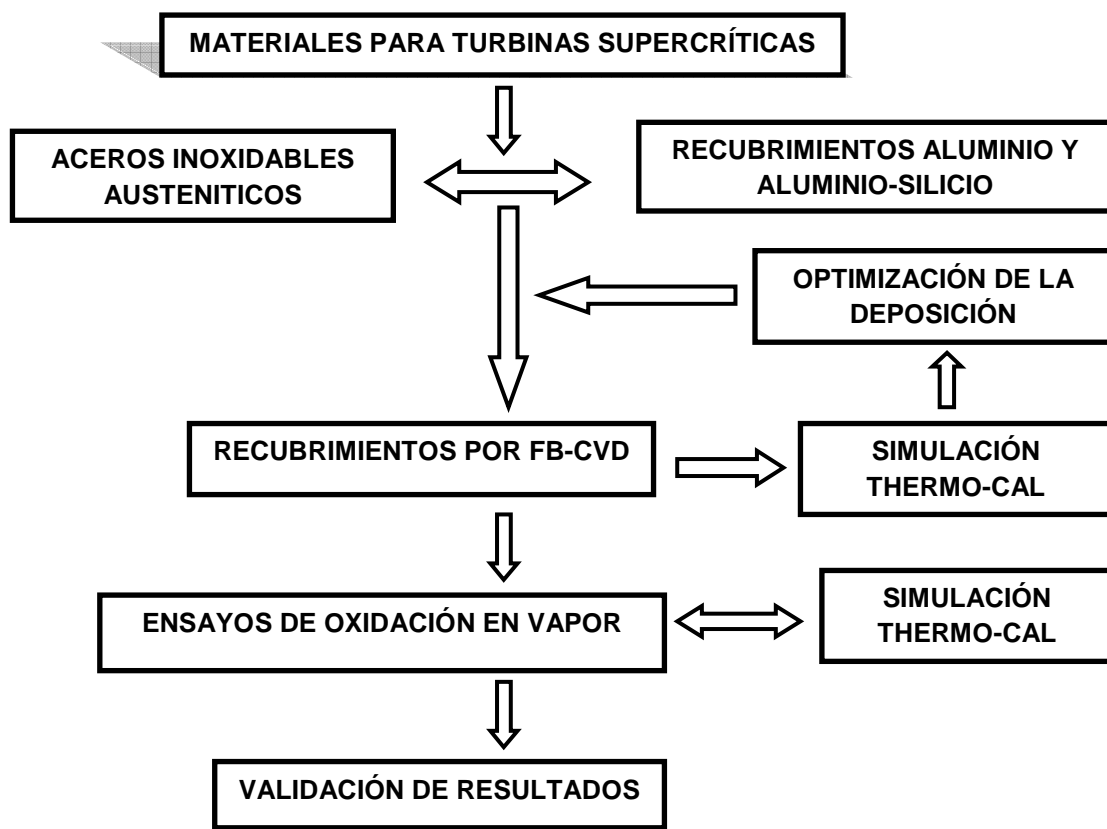


Figura 3.1. Esquema general de esta investigación.

En este trabajo de investigación se han seleccionado el Al y el Si para obtener los recubrimientos, ya que 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. El Si como elemento de aleación 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. Los aceros inoxidable austeníticos tienen altos contenidos de cromo y por tal razón no necesitan un aumento de este elemento en la superficie. La utilización del programa de simulación Thermo-Calc permite predecir las condiciones de deposición, como las fases constituyentes de los recubrimientos que se van a obtener, como también las fases oxidadas que se forman durante el proceso de oxidación en vapor de agua. La utilización de la técnica de CVD-FBR en la protección de aceros inoxidable austeníticos a base de aluminuros de hierro, junto con la optimización de las condiciones de deposición de los recubrimientos son unas de las principales novedades que la presente investigación aporta a la línea de investigación de la ingeniería de superficies.

3.2 Objetivo General

Evaluar la resistencia a la oxidación de los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317, en el rango de temperatura 700-750°C, protegidos por deposición química de vapor mediante lecho fluidizado con una aleación en polvo de aluminio y otra con una mezcla de aluminio – silicio. Los recubrimientos depositados sobre estos aceros se basan en aluminuros de hierro y son obtenidos a temperaturas relativamente bajas, inferiores a los 600°C, asegurando la integridad estructural del material base. Durante la realización de esta investigación se trabajará en la optimización de las condiciones de fluidización del proceso CVD-FBR, para luego evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente a la oxidación en vapor. Una vez ajustadas las condiciones fluidodinámicas del proceso CVD-FBR, se podrán obtener recubrimientos basados en aluminuros de hierro de un buen espesor sobre cada sustrato, ajustando la temperatura, tiempo, relación de gases activadores y neutros, como también las cantidades de las aleaciones de aluminio y silicio.

3.2.1. Objetivos específicos

- Realizar un estudio termodinámico por medio del programa Thermocalc, para predecir cuales compuestos se pueden formar durante el proceso de deposición de los recubrimientos y las fases que se podrían formar.

- Realizar los recubrimientos de aluminio y aluminio-silicio por CVD-FBR, teniendo en cuenta el estudio termodinámico, efecto de la temperatura, el tiempo de deposición y relación de gases reactivos y neutros para optimizar las condiciones de deposición de los recubrimientos.

- Estudiar el efecto del tratamiento térmico de difusión sobre los recubrimientos de aluminio y aluminio-silicio, mediante la caracterización de los recubrimientos por SEM/EDS y DRX antes y después de hacer el tratamiento térmico de difusión.

- Establecer la influencia de la temperatura y el tiempo de exposición en la velocidad de oxidación de los aceros protegidos mediante la deposición química de vapor por lecho fluidizado, en ensayos de oxidación isotérmica en atmosfera de vapor controlada.

- Determinar los compuestos de oxidación que se formaron en las muestras con y sin recubrimiento después de los ensayos de oxidación en vapor de agua y cuantificar el grado de protección que ofrece el recubrimiento con relación al mismo acero sin proteger.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este trabajo de investigación está encaminado en la obtención de recubrimientos de aluminio y aluminio-silicio por deposición química de vapor en lecho fluidizado sobre aceros inoxidable austeníticos para evaluar la protección que ofrecen estos recubrimientos contra la oxidación en vapor a 700 y 750°C; estos resultados servirán para mejorar o complementar el conocimiento de la corrosión de estos materiales a alta temperatura. Las actividades que se desarrollaron en este trabajo experimental para conseguir los objetivos planteados se describen a continuación:

- Revisión bibliográfica: Se hizo una revisión bibliográfica en libros, artículos, patentes entre otros, para obtener información que facilitara la fabricación de las probetas de ensayo, aplicación de los recubrimientos y los procedimientos a seguir para evaluar las probetas mediante las pruebas de corrosión. Adquiriendo un buen marco teórico y un conocimiento adecuado del problema.

- Fabricación de las probetas de trabajo: Con los aceros seleccionados se elaboraron las probetas teniendo en cuenta que el área específica de la probeta no debe variar mucho de una probeta a otra, para este trabajo será de 20 mm de largo por 6 mm de ancho por 2 mm de espesor (20X6X2 mm), después de maquinadas las probetas se lijaron hasta papel esmeril N°600.

- Evaluación termodinámica: Por medio del programa Thermo-Calc se hizo un estudio termodinámico, para predecir cuales compuestos se pueden formar durante el proceso de deposición de los recubrimientos y de esta forma obtener las condiciones de partida para la deposición de los recubrimientos por CVD-FBR. Después se realizó la simulación termodinámica del proceso corrosivo para conocer las posibles fases que se podrían formar.

- Verificación de los equipos: Se realizó la verificación y ajuste de los equipos y accesorios utilizados en el loop de vapor y en el sistema de deposición de recubrimientos por lecho fluidizado.
- Condiciones de fluidización: Se hizo el estudio de las condiciones de fluidización dentro del reactor para obtener las condiciones de fluidización a la temperatura de trabajo, para la realización de los experimentos de deposición de los recubrimientos por CVD-FBR.
- Recubrimiento superficial de aluminio: Las probetas de acero inoxidable austeníticos se recubrieron con aluminio, por medio de la deposición química de vapor mediante lecho fluidizado (CVD-FBR), ya que es más fácil depositar aluminio que aluminio-silicio. Determinadas las condiciones de deposición se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de deposición de los recubrimientos de aluminio para obtener las condiciones óptimas de deposición de los recubrimientos de aluminio.
- Recubrimiento superficial de aluminio-silicio: Se realizaron los recubrimientos de aluminio-silicio, partiendo de las condiciones de deposición de aluminio y ajustando la temperatura y la relación de gases activos y neutros para obtener los recubrimientos de aluminio-silicio.
- Caracterización de los recubrimientos: Después de obtener los recubrimientos, se determinó la composición, micro estructura y los compuestos que se formaron en los recubrimientos. Además se les hizo un tratamiento térmico para mejorar las propiedades mecánicas de los recubrimientos y aumentar su resistencia a la oxidación.

- Pruebas experimentales de oxidación: Teniendo establecidas las variables independientes y las dependientes del proceso de oxidación en vapor, se procedió con las pruebas de oxidación para tomar los datos a las condiciones pre-establecidas y evaluar el comportamiento de los materiales base y de los recubrimientos de aluminio y aluminio-silicio.

- Caracterización de los recubrimientos oxidados: Se determinó la composición, micro estructura y los compuestos que se formaron en los recubrimientos y los substratos, después de ser oxidados en vapor de agua a 700 y 750°C.

- Análisis de resultados: Con los datos obtenidos se determinó que variables e interacciones son significativas en el proceso de deposición de los recubrimientos y en el proceso de oxidación en vapor de agua.

- Conclusiones: Después del análisis de los resultados se dan a conocer las conclusiones y recomendaciones para estudios posteriores.

4.1 Materiales empleados

Se usaron probetas de aceros inoxidables austeníticos AISI 304, AISI 316 y AISI 317; la composición de estos aceros se muestra en la tabla 4.1. Para este estudio las probetas fueron maquinadas y lijadas desde papel esmeril N° 100 hasta N° 600, para luego limpiarlas en un baño de acetona por ultrasonido durante un tiempo de 10 minutos. Después se procedió a medir todas las dimensiones de las probetas con un calibrador y se pesaron en una balanza analítica con una sensibilidad de 0.00001 g.

Tabla 4.1. Composición química de los aceros inoxidables austeníticos.

	Elementos de aleación en porcentaje en peso								
ACERO	Si	Mn	Ni	Cu	Cr	C	Mo	Co	Fe
AISI 304	0,38	1,32	8,16	0,32	18,24	0,056	0,28	0,18	Balance
AISI 316	0,36	1,2	10,55	0,25	16,88	0,030	2,14	0,12	Balance
AISI 317	0,35	1,57	12,96	0,25	18,42	0,023	3,10	0,09	Balance

4.2 Programa de simulación Thermo-Calc

En este estudio se usó el programa de simulación Thermo-Calc con el propósito de realizar el estudio termodinámico tanto de los procesos de deposición de los recubrimientos de Al y Al-Si, como de los procesos de oxidación en vapor de agua. El Thermo-Calc 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, ya que durante las 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/H₂.

Los parámetros necesarios para realizar la simulación termodinámica de la deposición de los recubrimientos son los gases utilizados (Argón (Ar), Hidrógeno (H₂) y Cloruro de Hidrógeno (HCl)), las sustancias sólidas formadoras del recubrimiento (Aluminio (Al), Silicio (Si), Al-Si) y los principales elementos de aleación de los tres sustratos AISI 304, AISI 316 y AISI 317. Para la simulación termodinámica de la oxidación en vapor se introducen los elementos del sustrato o del recubrimiento y agua con nitrógeno. Además este programa emplea diferentes bases de datos que recogen abundante información sobre los equilibrios de fases, diagramas de fases, potenciales químicos, etc. (SSOL2, SSUB3, TCFE3, KP etc.) (114, 117). El programa Thermo-Calc tiene un gran

potencial debido a sus extensas y detalladas bases de datos, las cuales están producidas por expertos en evaluación de datos experimentales. La utilización de estas bases de datos permite realizar cálculos complejos, en diferentes sistemas termodinámicos y en campos tan variados como la química, metalurgia, ciencia e ingeniería de materiales entre otras. En esta investigación se han realizado los cálculos utilizando dos bases de datos, SSOL2 y SSUB3.

- **SSUB3:** Es una base de datos de sustancias. La ha producido el SGTE (grupo europeo de datos termodinámicos), y contiene datos termoquímicos de más de 5000 compuestos condensados o especies gaseosas. Ha sido desarrollada basándose en diferentes fuentes de información, como TCRAS, JANAF, Kubaschewski, Barin y Knacke. Los datos para cada compuesto o especie consiste en:

- * Entalpía de formación a 298,15 K (relativa a los elementos puros).

- * Entropía calculada o estimada a la temperatura de 298,15 K.

- * La dependencia con la temperatura de la capacidad calorífica a presión constante desde 298,15 K hasta el estado gaseoso.

- **SSOL2:** Es una base de datos de soluciones desarrollada por el SGTE, y es una de las más importantes bases de datos para soluciones multicomponente no ideales, entre 83 elementos de la tabla periódica y es compatible con la base de datos SSUB3. Esta base de datos dispone de los datos termodinámicos de una gran variedad de soluciones binarias, ternarias y subsistemas de mayor orden, así como de soluciones multicomponente en diferentes fases y los datos referentes a las fases intermetálicas más importantes. En la figura 4.1 se observa el esquema general del programa Thermo-Calc.

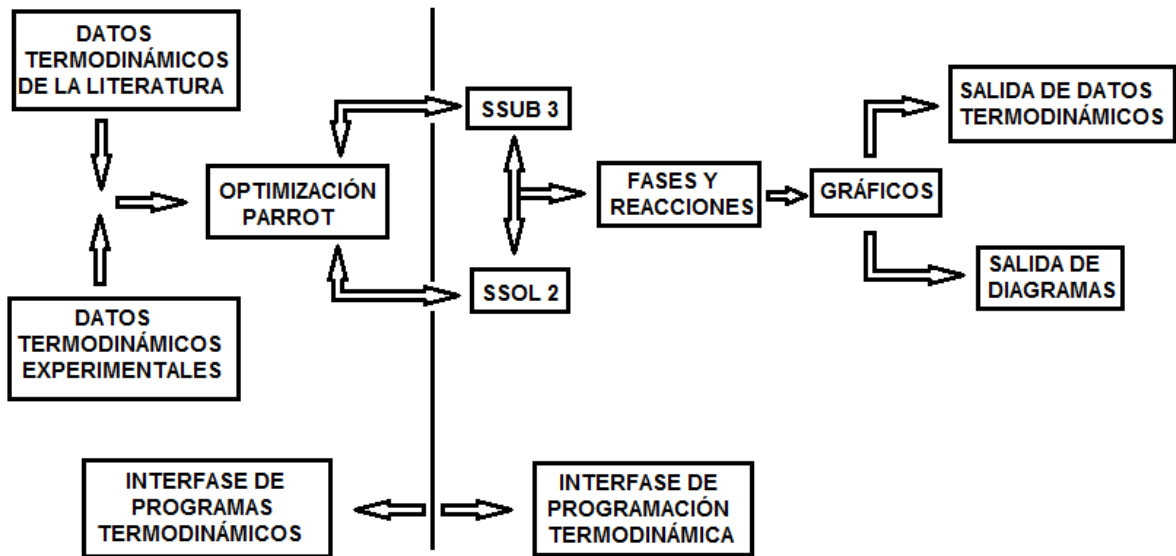


Figura 4.1. Esquema general del programa Thermo-Calc.

4.3 Deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado

El procedimiento experimental para la deposición de los recubrimientos por CVD-FBR se ha llevado a cabo en varias etapas, según el esquema de la figura 4.2. En primer lugar se revisa que el reactor cilíndrico de cuarzo esté limpio y seco para ser llenado con el agente donador que va a formar la capa de recubrimiento, en nuestro caso polvo del metal puro (aluminio y/o silicio) y un material inerte de relleno (alúmina). A continuación, se conectan los accesorios del CVD-FBR y se hace pasar a través de la placa porosa del reactor, el gas de fluidización (Argón) y se verifica que no haya fugas y que la placa distribuidora permita una buena distribución del gas dentro del reactor, para proceder a encender el horno ajustándolo a la temperatura de trabajo. Cuando el horno alcanza la temperatura de trabajo se procede a ajustar las condiciones de deposición del recubrimiento con el argón y los gases activadores del proceso (H_2 y HCl), los cuales reaccionan con los polvos metálicos produciendo los precursores gaseosos que contienen los elementos que forman el recubrimiento al entrar en contacto con el sustrato.

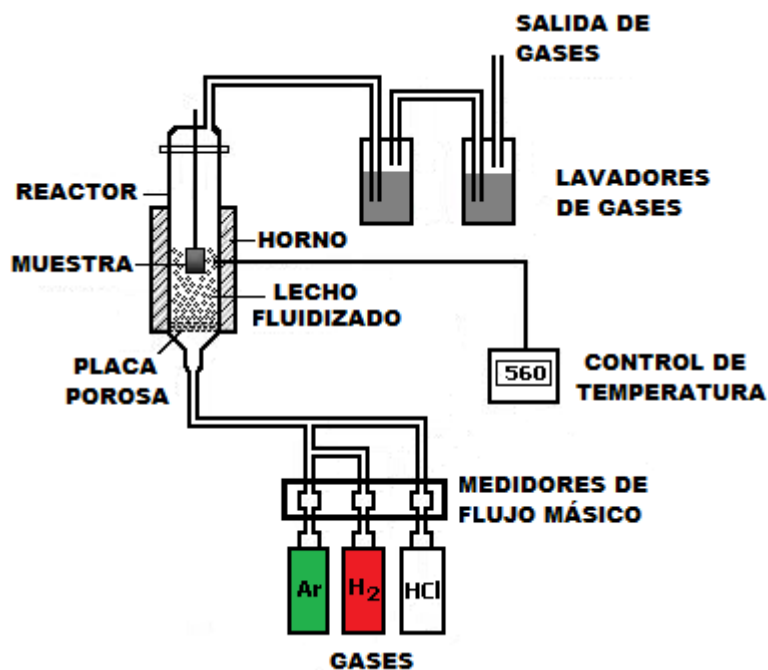


Figura 4.2. Esquema de la deposición química de vapor en lecho fluidizado usado para realizar la deposición de los recubrimientos.

Las condiciones de fluidización fueron determinadas, mediante curvas de fluidización características para el lecho de soporte, polvo de alúmina con una granulometría de partícula menor a 250 μm y como gas de fluidización se utilizó el argón (Ar). Estos experimentos fueron realizados a presión atmosférica y a una temperatura de 580°C. Antes de proceder al estudio de las condiciones de fluidización se realizó la verificación de los medidores de flujo másico de los gases (Ar, HCl y H₂). 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 el rango de condiciones óptimas para la deposición de los recubrimientos.

Los recubrimientos de Al y Al-Si fueron depositados 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 y polvos de silicio de 99,5% de pureza y con un tamaño de partícula de 150 μm ; como lecho inerte se usó polvo de alúmina (Al_2O_3). 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 como gas reductor el hidrógeno (H_2 de 99,999%). La deposición de aluminio se alcanza cuando se hace pasar un 61% de argón, 37,1% de hidrógeno y 1,9 % de ácido clorhídrico, en el lecho con 90% alúmina y 10% de aluminio.

4.4 Tratamiento térmico de difusión efectuado sobre los recubrimientos

Las muestras recubiertas con aluminio y las co-depositadas con aluminio-silicio se les realizó un tratamiento térmico de difusión para que ocurriera la transformación de los compuestos intermetálicos ricos en aluminio como el Fe_2Al_5 y FeAl_3 , los cuales se caracterizan por tener una alta dureza y ser muy frágiles, en compuestos intermetálicos ricos en Fe como el FeAl y el Fe_3Al , que tienen mejores propiedades mecánicas y resisten mejor a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas. El tratamiento térmico efectuado consistió en un calentamiento progresivo hasta 750°C en una atmósfera de Ar, manteniéndose a esta temperatura durante 2 horas y concluido este tiempo, las muestras se dejaron enfriar lentamente en el horno.

4.5 Ensayos de oxidación en vapor de agua

La resistencia a la oxidación de un material que opera a altas temperaturas es un requisito fundamental, ya que la oxidación es una de las causas más frecuentes

por la que dichos materiales fallen cuando se encuentran expuestos a estas condiciones agresivas como son las altas temperaturas. Por tal motivo se ha estudiado el comportamiento frente a la oxidación en vapor a 700 y 750°C, de los dos tipos de recubrimientos que han sido obtenidos mediante la técnica CVD-FBR. El comportamiento de los recubrimientos frente a la oxidación en vapor se ha evaluado para los tres aceros inoxidable austeníticos, tanto recubiertas como sin recubrir. 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.

El vapor es generado en el horno tubular generador de vapor 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 700 o 750°C, el vapor generado en dicho horno se hace pasar hacia el horno de ensayo en donde se encuentran las muestras sobre una plataforma. La temperatura del segundo horno al igual que la del primero, se mantuvo a 700 o 750°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 4.3.

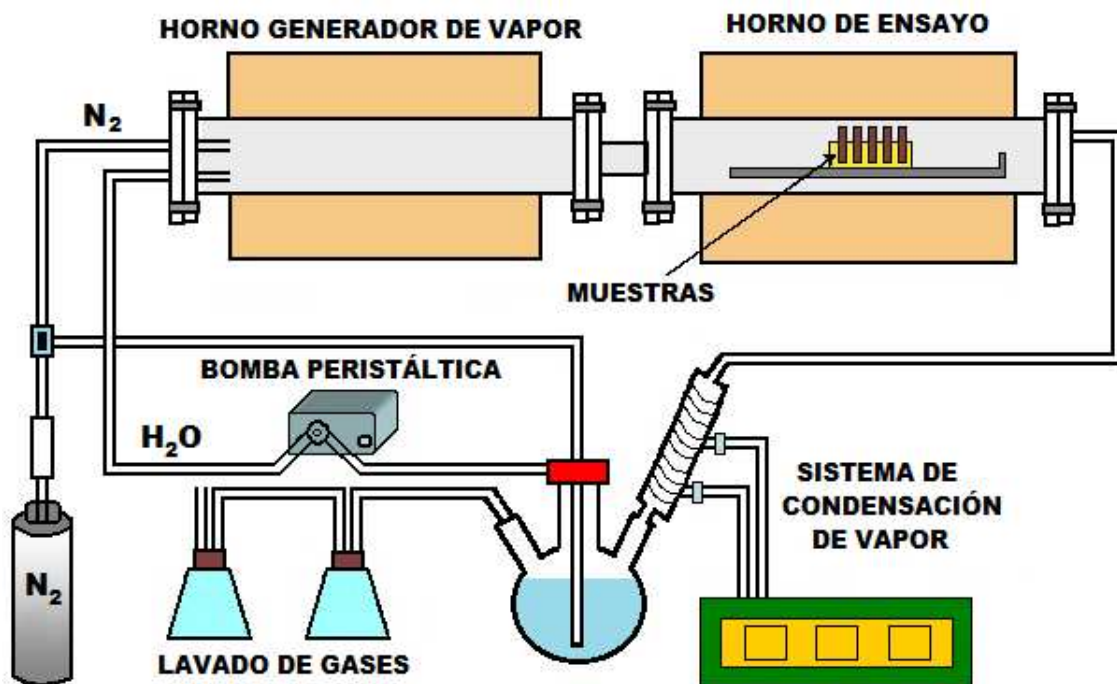


Figura 4.3. Diagrama esquemático del equipo de oxidación en vapor (43).

4.6 Técnicas de caracterización

Se realizó la caracterización de los sustratos y de los recubrimientos antes y después de la oxidación en vapor, ya que la estructura de los materiales determina sus propiedades, por tanto es muy importante conocer la estructura de los materiales para conocer como se ha comportado el sustrato y los recubrimientos ante la oxidación en vapor. Esta caracterización se realizó 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.

Las superficies y las secciones transversales de las muestras fueron caracterizadas para conocer la morfología y composición de partida, así como su variación durante la oxidación en vapor. En este trabajo las muestras de sección transversal, se recubrieron con níquel por un proceso de electroless con el objetivo de proteger las capas tanto de recubrimiento como de oxidación, durante su preparación metalográfica. Posteriormente, se embutieron en resina conductora con partículas de cobre y se preparó metalográficamente utilizando las técnicas convencionales de desbaste y pulido.

4.6.1 Microscopía óptica

La microscopía óptica permite observar partículas de tamaños superiores a la longitud de onda de la luz (0,4 a 0,7 μm). Para partículas submicrométricas es indispensable utilizar la microscopía electrónica. El microscopio óptico se utilizó para el estudio preliminar de las superficies y 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. Se empleó un microscopio metalográfico de marca Leica, modelo DM IRM, con una resolución de 0,5 μm . Este 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 entre otros parámetros.

4.6.2 Microscopía electrónica con microanálisis (SEM/EDS)

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta muy utilizada en la investigación de materiales y análisis de fallas, debido, a su elevada resolución

(alrededor de 2 nm) y a su gran profundidad de campo, lo que permite la visualización tridimensional. Además, el contraste en una micrografía electrónica representa la topografía y la composición de la superficie como elementos diferentes y la topografía de la superficie emite cierta cantidad de electrones característicos del elemento y de la superficie. 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, ya que la espectroscopía de energía dispersiva (EDS) es una técnica analítica utilizada en conjunto con el SEM.

La EDS se usa para la caracterización química de una muestra utilizado en conjunto con el SEM para microanálisis composicional. Es útil para la caracterización de materiales ya que puede realizar microanálisis de una muestra con un aumento relativamente bajo (~25X) hasta llegar a un aumento importante (~20.000X). 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 que convenientemente recogidas y amplificadas permiten obtener información de la morfología de la muestra. En la figura 4.4 se observa un esquema de las interacciones del haz de electrones incidente sobre una muestra sólida.

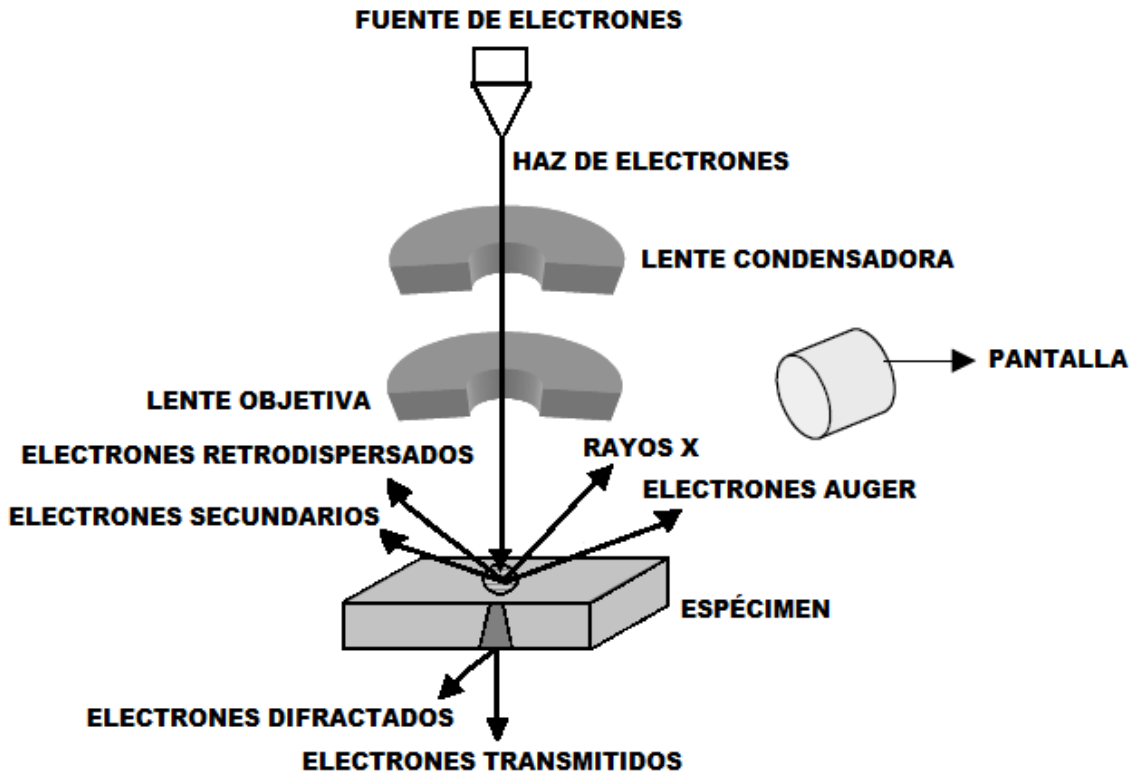


Figura 4.4. Diagrama esquemático de las interacciones de un haz de electrones incidente con una muestra sólida.

La técnica SEM-EDS permite:

- La identificación semi-cuantitativa de elementos y las posibles fases de un material desconocido.
- La caracterización de defectos e impurezas internas en el producto fabricado para determinar su distribución y morfología.
- La caracterización de productos contaminantes y corrosivos mediante microanálisis.
- Determinación de la distribución elemental de fases intra/inter a través de un mapeo de rayos X.
- Determinación del modo de falla (corrosión, mecánica), fractura (dúctil, frágil, sobrecarga de fatiga), dirección de la propagación de la fractura,

zona y mecanismo de propagación de la fractura mediante el examen microscópico de la fractura de un compuesto fallado con mucho aumento.

El análisis mediante microscopía electrónica de barrido SEM y EDS es usado para observar el estado superficial y la morfología transversal de las muestras después del proceso de deposición química de vapor en lecho fluidizado, como también para caracterizar la morfología superficial y transversal de las mismas después de haberlas sometido a los ensayos de oxidación en 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 μm (115), si bien depende de las características de la muestra. Dicho microscopio se encuentra acoplado a un sistema de análisis de espectroscopía 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.

4.6.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X ha proporcionado importante información a la ciencia y a la industria, ya que mucho de lo que se conoce acerca de la disposición en el espacio de los átomos en materiales cristalinos se ha deducido directamente de los estudios de difracción. En esta técnica se hace incidir sobre las muestras un haz de rayos X monocromáticos, siendo este haz difractado por los planos de la red cristalina, la cual satisface la ley de Bragg. 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.

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 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 5 a 90° con un paso de 2° y la fuente utilizada fue de cobre ($\text{Cu}_{K\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$), 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 0,50 en el intervalo de 5 a 90° con un paso de 2° y la fuente utilizada es de cobre ($\text{Cu}_{K\alpha}=1,54056 \text{ \AA}$). Los resultados obtenidos en dichos análisis fueron analizados con la ayuda de las bases de datos de la PCPDFWIN versión 1,3 (116).

5. OBTENCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

5.1. RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO

Se presentaran los resultados obtenidos para la deposición de aluminio utilizando la técnica de CVD-FBR sobre los tres aceros austeníticos AISI 304, AISI 316 y AISI 317. Los parámetros iniciales del proceso de deposición se determinaron por medio de fuente bibliográfica de tesis doctorales anteriores y mediante simulación termodinámica, con la ayuda del programa informático Thermo-Calc (114). Estos parámetros fueron elegidos como una guía inicial para obtener las condiciones aproximadas de deposición para el aluminio y de esta forma realizar los primeros experimentos de deposición del aluminio. En el programa Thermo-Calc se introdujeron parámetros como la mezcla de gases inertes y activos (Ar, HCl y H₂), lecho activo (Aluminio) y sustratos de los aceros inoxidables (AISI 304, AISI 316 y AISI 317), para predecir las fases que se forman, ya que este programa utiliza el método de minimización de la energía libre de Gibbs, el cual es un parámetro muy importante en el proceso CVD, además se considera que la fuerza motriz del proceso CVD, es la variación total de la energía de Gibbs del sistema entre el estado metaestable inicial y el estado de equilibrio final de los gases con el sólido (43).

El estudio termodinámico del proceso de CVD, es una herramienta importante para el cálculo de los equilibrios químicos que se pueden establecer en este proceso, además la realización de dichos cálculos por medio de simulaciones termodinámicas permite obtener información de la posible composición y cantidad de material depositado para las condiciones seleccionadas; las posibles especies gaseosas que se forman con su presión parcial en condiciones de equilibrio; las reacciones y la posibilidad de reacción entre el sustrato y los precursores gaseosos (117). Los datos de la simulación termodinámica van a servir como guía para la selección de las condiciones de partida de los ensayos de FB-CVD, ya que permite obtener información tanto de los precursores como de los compuestos que se forman bajo las condiciones de equilibrio y se puede

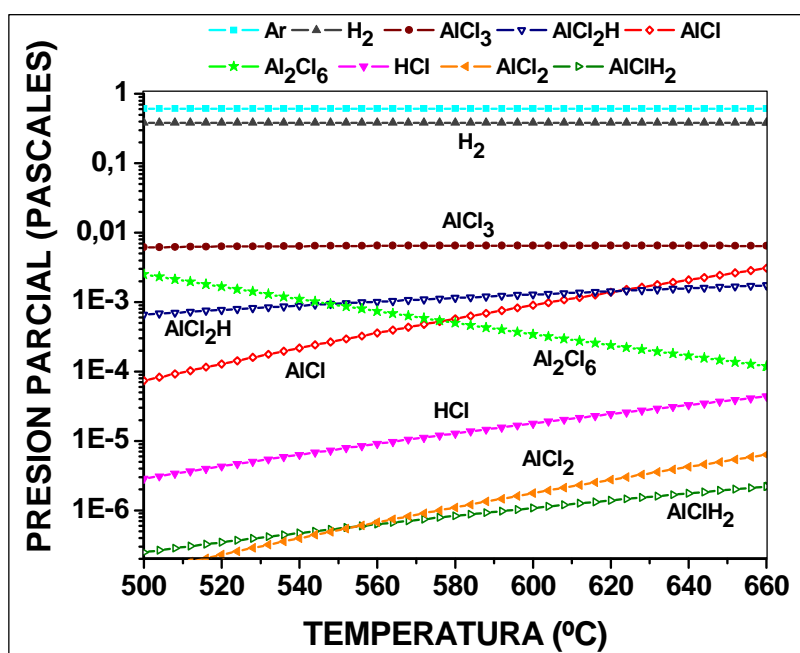
determinar de forma teórica, las presiones parciales de los principales haluros gaseosos que se van a formar como producto de la interacción del polvo de aluminio con los gases reactivos HCl/H₂, sin embargo, se debe tener cuidado con los resultados proporcionados por la simulación termodinámica, ya que el CVD es un proceso fuera del equilibrio (118, 119). La simulación termodinámica se realizó con el programa informático Thermo-Calc, combinando las bases de datos SSUB3 y SSOL2 para definir las especies gaseosas y las especies sólidas.

5.1.1. Simulación termodinámica de la formación de los precursores de la deposición de aluminio por CVD sobre los aceros inoxidables austeníticos

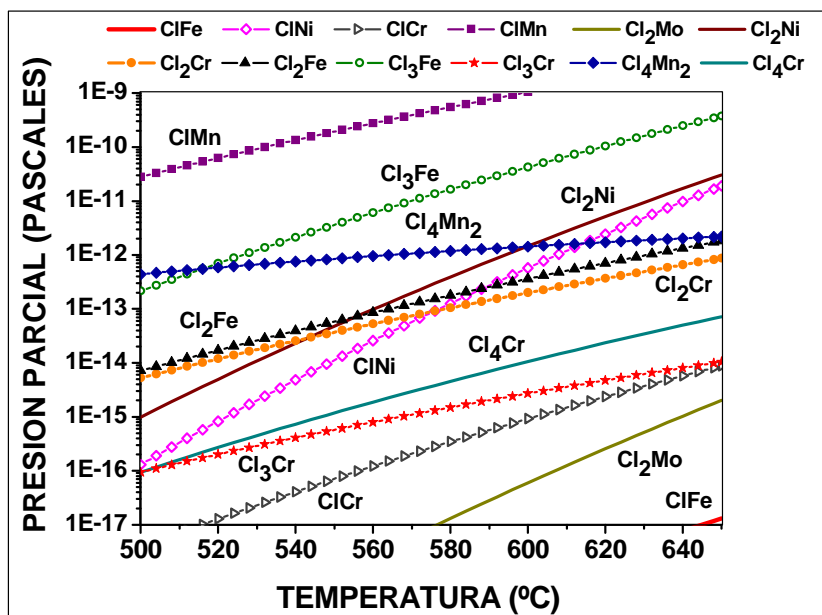
Se realizó la simulación termodinámica para analizar cuales eran los precursores que se podían formar cuando se hace pasar argón con HCl y H₂, por un lecho que contiene aluminio y así poder seleccionar las proporciones de estos gases para obtener un buen recubrimiento. Esta simulación se realizó entre 500 y 660°C como se puede apreciar en la figura 5.1a, donde están representadas las presiones parciales de los principales haluros de aluminio que se forman en función de la temperatura como el AlCl₃, AlCl₂H, AlCl, Al₂Cl₆ y en menor proporción el AlCl₂ y AlClH₂. De todas estas especies el AlCl₃ y el AlCl₂H son las más estables para el rango de temperatura estudiado, además el Al₂Cl₆ es la única especie que disminuye su presión parcial con el aumento de la temperatura y después de los 550°C la presión parcial es menor que la AlCl₂H y después de los 580°C es menor que la AlCl. Además las presiones parciales de los cloruros de hierro y cromo son bajas y están muy por debajo de la presión parcial del HCl, con lo cual debe ser muy bajo o no debe existir ningún ataque corrosivo durante la deposición del recubrimiento de aluminio por CVD. Los haluros que reaccionan con mayor facilidad y van a tener una mayor contribución en la deposición del aluminio atómico son AlCl, AlClH₂, AlCl₂, AlCl₂H, siendo el AlCl y el AlCl₂H las especies de mayor incidencia en la formación del recubrimiento, ya que tienen las mayores presiones parciales a temperaturas superiores de 580°C. El AlCl tiene

una mayor contribución en la deposición del recubrimiento que el AlClH_2 , ya que tiene una mayor tendencia a descomponerse en aluminio y cloruros volátiles, porque tiene valores más negativos de energía libre de Gibbs para esta reacción. El AlCl_3 es la especie que tiene mayor presión parcial, como se ve en la figura 5.1a, pero como tiene una alta estabilidad química, ya que tiene valores muy negativos de energía libre de Gibbs para su formación como se puede apreciar en la Tabla 5.1, esta especie contribuye muy poco en la deposición de aluminio atómico.

Durante la deposición del recubrimiento se produce la reacción de los gases activadores HCl y H_2 con el aluminio sólido que forma parte del lecho fluidizado, dando lugar a la generación de los precursores gaseosos, los cuales formaran el recubrimiento de aluminio (120, 121, 122). Durante la deposición del aluminio estos gases llegan a las muestras, con lo cual, pueden entrar en contacto con el sustrato y reaccionar; además cuando el nivel de HCl es alto puede producir la pérdida de los elementos de aleación y formar cloruros. En la figura 5.1b, se ha representado la temperatura en ($^{\circ}\text{C}$) y la presión parcial en pascales de los cloruros de hierro, cromo, níquel, molibdeno y manganeso, que se forman durante el proceso de deposición del aluminio en los aceros inoxidable austeníticos. En esta gráfica se observa que la tendencia termodinámica de la formación de estos cloruros es muy baja (menos de 10^{-9}); lo cual indica que no hay problemas de clorinación del sustrato y no debe existir ataque corrosivo por HCl durante el proceso de formación del recubrimiento de aluminio bajo las condiciones de deposición seleccionadas, ya que están más favorecidas las reacciones de formación de los cloruros de aluminio que formaran el recubrimiento, que las reacciones de clorinación del sustrato.



a. Formación de cloruros de aluminio.



b. Formación de los demás cloruros metálicos.

Figura 5.1. Simulación termodinámica de la formación de los precursores del proceso de deposición de aluminio sobre los aceros inoxidable austeníticos.

La presión parcial del cloruro de manganeso es relativamente elevada, pero no implica que durante el proceso CVD, el sustrato vaya a perder todo el manganeso que lleva como elemento de aleación, ya que el manganeso está dentro de la red cristalina. Además la superficie específica de reacción del sustrato con respecto a las partículas de aluminio sólido es mucho menor y los gases reactivos reaccionarán en mayor medida con el aluminio, que con la superficie del sustrato.

Swihart et al. (123) publicaron varios estudios sobre las posibles reacciones en el sistema Al-H-Cl basados en el cálculo de la formación de los dímeros AlH_xCl_{3-x} (por ejemplo Al_2Cl_6), los cuales se forman a una temperatura moderada, por debajo de 1000°K (124). Catoire et al. (125) proponen la descomposición del $AlCl_3$ en presencia del H_2 , por medio de las cadenas de los radicales libres (H y $AlCl_2$), además la velocidad de descomposición del $AlCl_3$ se aumenta con el incremento del H_2 y la temperatura, mientras que el aumento del HCl disminuye la reacción de deposición del aluminio. Otros autores han desarrollado un recubrimiento de aluminio por deposición química de vapor con aluminio líquido como fuente de aluminio y $AlCl_3$ anhidro, en donde entran en contacto con un flujo de H_2 dentro del reactor para generar los precursores subclorados de aluminio (126, 127).

Los datos de la simulación termodinámica permiten plantear las reacciones químicas que se llevan a cabo cuando el aluminio entra en contacto con el HCl, como se puede observar en la tabla 5.1, donde están los valores de energía libre de Gibbs. Queda claro que algunas especies (haluros de aluminio) tienen una alta probabilidad de formarse cuando el sistema alcanza el equilibrio, también se muestran como algunos de estos cloruros de aluminio pueden descomponerse y formar aluminio atómico sólido como producto de la reacción de descomposición, permitiendo el proceso de deposición del recubrimiento de aluminio sobre el sustrato de los aceros inoxidables austeníticos. Por otro lado, la energía libre de Gibbs de algunas reacciones a 580 °C, son positivas para otras especies y tales

reacciones no son promovidas. Si estas especies están presentes en el equilibrio, pueden estar formando otras vías de descomposición de los cloruros de aluminio y formar espontáneamente los precursores (124, 125). En consecuencia, la descomposición de estas especies por disociación puede conducir a la formación de aluminio atómico, las cuales ayudan a la formación del recubrimiento.

Tabla 5.1. Reacciones de formación de los haluros de aluminio y su descomposición para formar aluminio atómico (43).

Reacciones de formación de los haluros de aluminio	ΔG (KJ)		
	502 °C	552 °C	602 °C
$Al(S) + 3 HCl(g) \leftrightarrow AlCl_3(g) + 1,5 H_2(g)$	-248,3	-244,76	-241,05
$2Al(S) + 6 HCl(g) \leftrightarrow Al_2Cl_6(g) + 3H_2(g)$	-254,73	-247,2	-240,16
$Al(S) + 2 HCl(g) \leftrightarrow AlCl_2H(g) + 0,5 H_2(g)$	-128,84	-126,05	-123,53
$Al(S) + 2 HCl(g) \leftrightarrow AlCl_2(g) + H_2(g)$	-70,6	-71,46	-72,3
$Al(S) + HCl(g) \leftrightarrow AlCl(g) + 0,5 H_2(g)$	-17,89	-21,52	-25,11
Reacciones para formar aluminio			
$AlClH(g) \leftrightarrow Al(s) + HCl$	-72,88	-71,25	-69,65
$Al ClH_2(g) + 1/2H_2(g) \leftrightarrow Al(s) +HCl+H_2$	-12,74	-14,85	-16,89
$AlCl(g) + AlCl_2(g) \leftrightarrow Al(s) + AlCl_3(g)$	-159,83	-151,61	-143,9
$3AlCl(g) \leftrightarrow AlCl_3(g)+ 2Al(s)$	-194,45	-179,94	-165,51
$2AlCl(g) \leftrightarrow AlCl_2(g) + Al(s)$	-34,73	-28,33	-21,98

En la figura 5.2 se observa la simulación termodinámica de la formación de los gases precursores en función de los moles de HCl, para las condiciones de deposición del aluminio. En esta gráfica se observa que un aumento de los moles

de HCl por encima del 30%, conlleva a un exceso de ácido clorhídrico, el cual ocasionaría la clorinación del sustrato. Además se puede observar que las reacciones de formación de los precursores aumentan con el aumento de la concentración de los moles del ácido clorhídrico hasta el 30%, después cuando se aumenta la concentración del ácido clorhídrico, las reacciones de formación de los precursores se estabilizan o tienden a disminuir levemente. Con esta gráfica queda claro que no se puede aumentar la concentración de los moles del ácido clorhídrico por encima del 30%, según las condiciones de deposición seleccionadas para la aplicación del recubrimiento de aluminio, ya que habría un ataque corrosivo del sustrato que se quiere recubrir de aluminio.

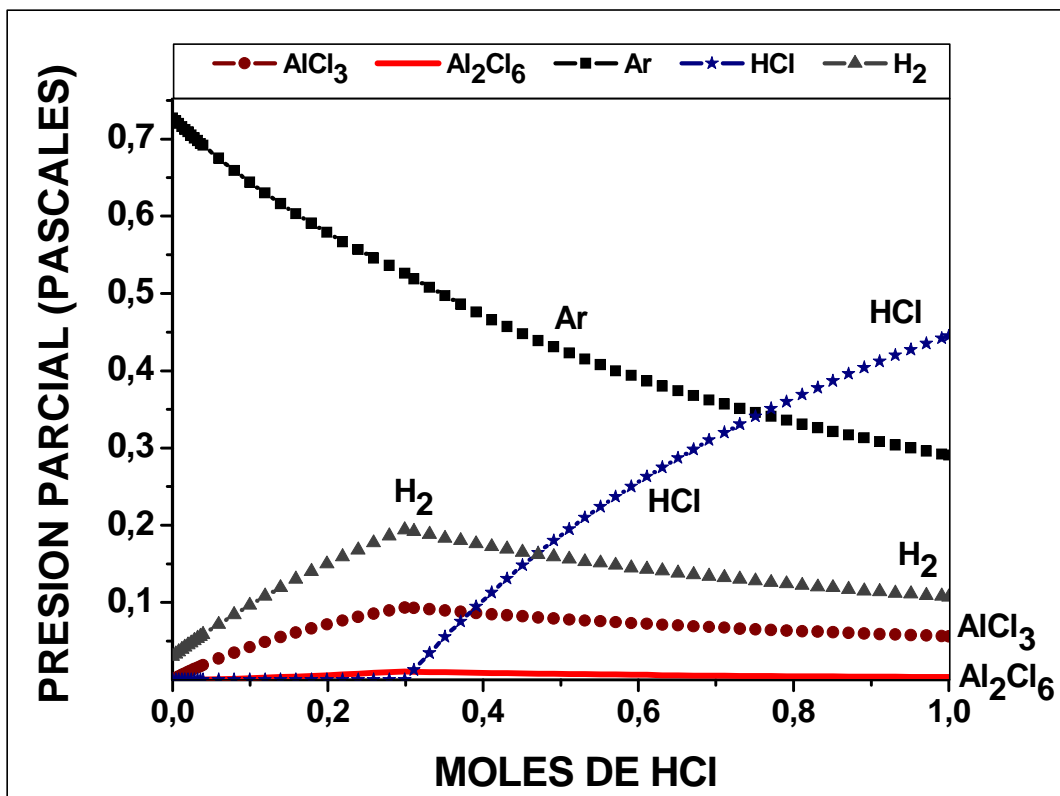
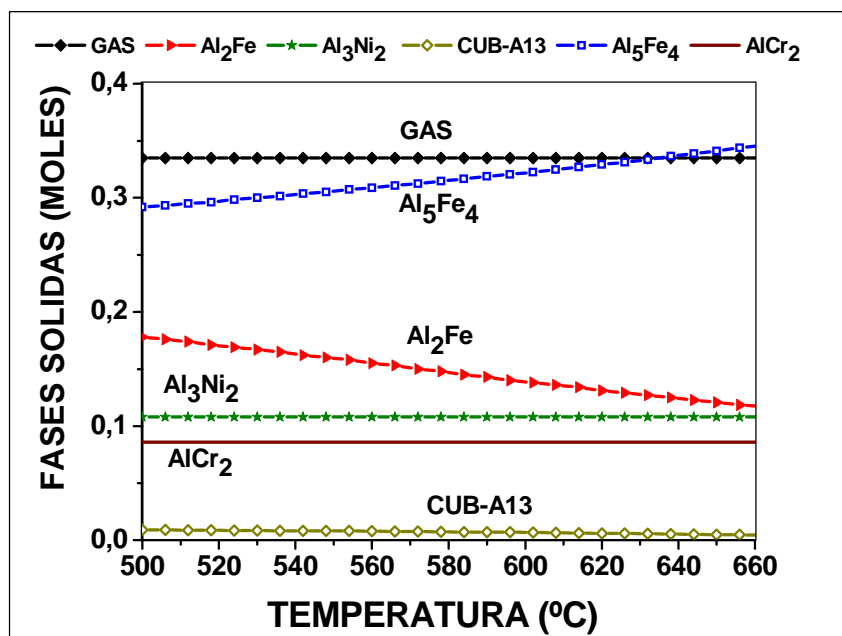


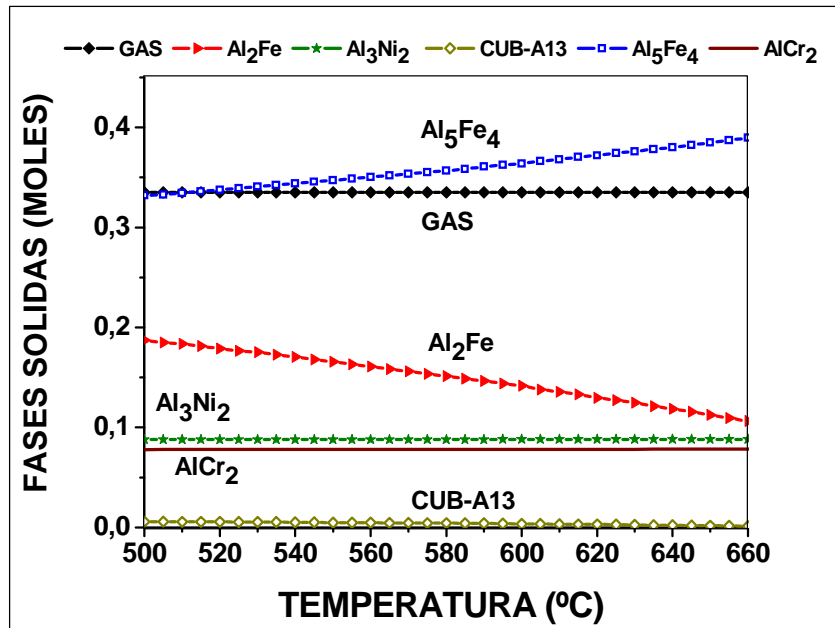
Figura 5.2. Simulación termodinámica de la formación de los precursores en función del HCl en el proceso de deposición de aluminio por FB-CVD.

5.1.2. Simulación termodinámica de formación de las fases sólidas en la deposición de aluminio por CVD sobre los tres aceros inoxidable.

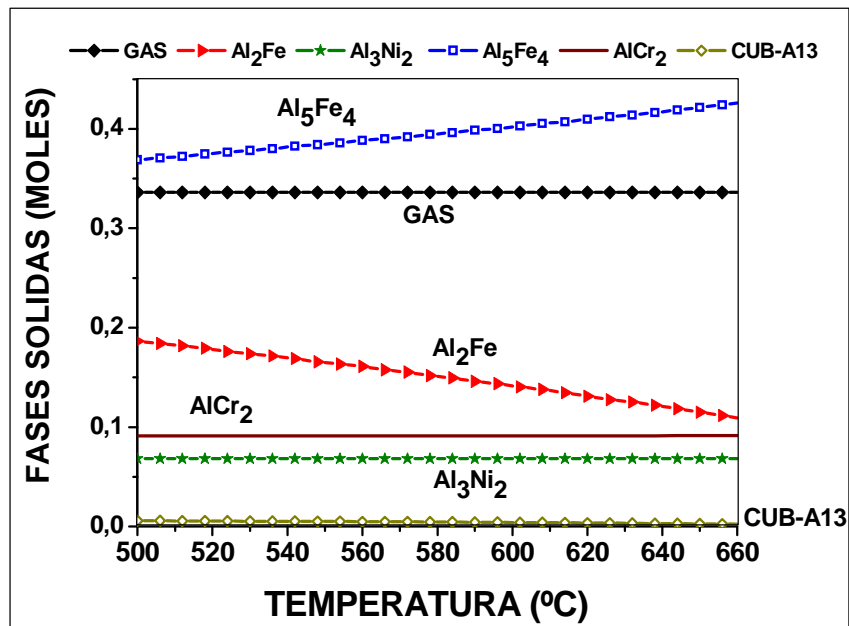
Mediante la simulación termodinámica se obtuvieron las posibles fases sólidas que se podrían encontrar durante el proceso de deposición del aluminio sobre los tres aceros inoxidable austeníticos en función de la temperatura. La simulación se realizó entre 500 y 660°C como se puede apreciar en la figura 5.3, donde están las fases sólidas presentes en la deposición como lo son el Al_5Fe_4 , Al_2Fe , Al_3Ni_2 , AlCr_2 y el CUB_A13 en menor proporción. El compuesto CUB_A13, está formado por $\text{Mn}_{0,775}\text{Al}_{0,2}\text{Fe}_{0,0125}\text{Cr}_{0,0122}$ con una pequeña traza de níquel, siendo el Al_5Fe_4 , el que presenta mayor estabilidad para los tres aceros y aumenta su estabilidad con la temperatura. El CUB_A13 está en menor proporción en el acero AISI 304 y además disminuye levemente con la temperatura. El Al_2Fe tiene una gran disminución con la temperatura para los tres aceros, mientras que el Al_3Ni_2 y el AlCr_2 permanecen constantes para todo el rango de temperatura.



a) Fases sólidas en la deposición de aluminio sobre el acero AISI 317.



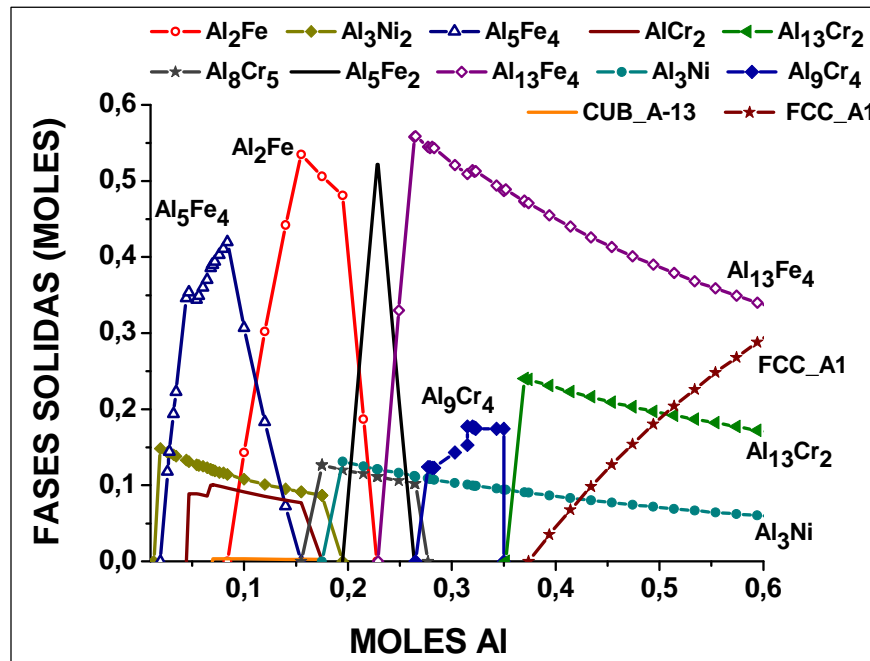
b) Fases sólidas en la deposición de aluminio sobre el acero AISI 316.



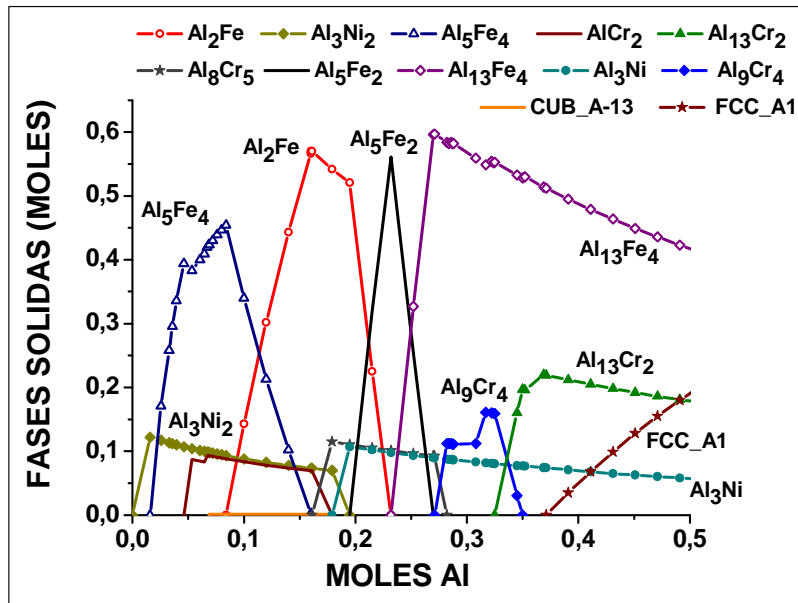
c) Fases sólidas en la deposición de aluminio sobre el acero AISI 304.

Figura 5.3. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas del proceso de deposición de aluminio por CVD en los tres aceros inoxidables.

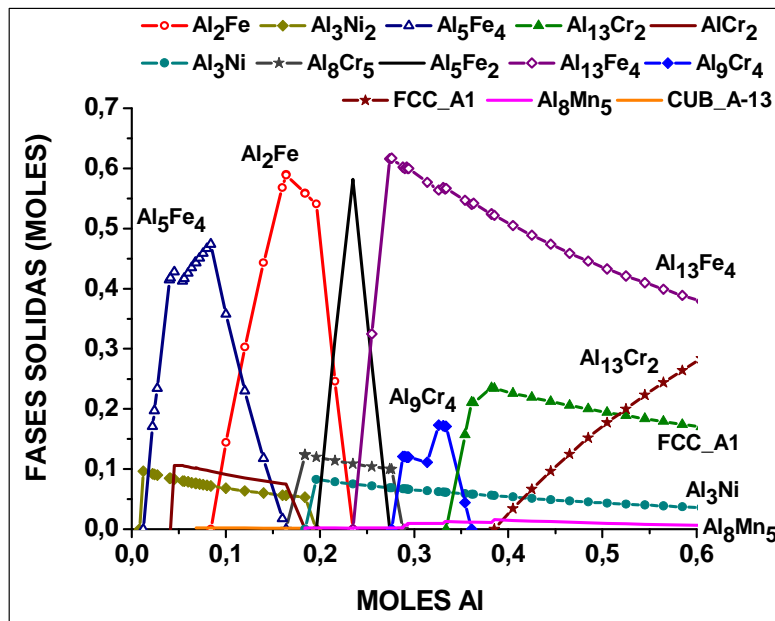
En la figura 5.4, se observa la simulación termodinámica de las fases sólidas que se podrían encontrar durante el proceso de deposición del aluminio en función de los moles de aluminio sobre los tres aceros inoxidable austeníticos. En el inicio de esta gráfica están presentes fases sólidas como el Al_5Fe_4 , Al_3Ni_2 , AlCr_2 , Al_2Fe , y el CUB_A13 que son las mismas fases sólidas que aparecen en la simulación termodinámica de la figura 5.3. A medida que se aumenta la concentración de los moles de aluminio aparecen nuevas fases sólidas que contienen mayor contenido de aluminio como el Al_5Fe_2 , Al_8Cr_5 , Al_3Ni , $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Al_9Cr_4 y el $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$, además la fase sólida FCC_A1 aparece cuando la concentración de los moles de aluminio es mayor del 37%. Esta fase se compone de $\text{Fe}_{5,7} \text{Ni}_{3,09} \text{Mo}_{1,17} \text{Cr}_{0,83} \text{Mn}_{0,006}$ para el recubrimiento sobre el acero AISI 317, en el recubrimiento sobre el acero AISI 316 la fase FCC_A1 se compone de $\text{Fe}_{5,01} \text{Ni}_{3,83} \text{Cr}_{0,55} \text{Mo}_{0,008} \text{Mn}_{0,004}$ y en el recubrimiento sobre el acero AISI 304 está compuesto de $\text{Fe}_{4,8} \text{Ni}_4 \text{Cr}_{0,55} \text{Mn}_{0,005}$.



a) Fases sólidas en la deposición de aluminio sobre el acero AISI 317.



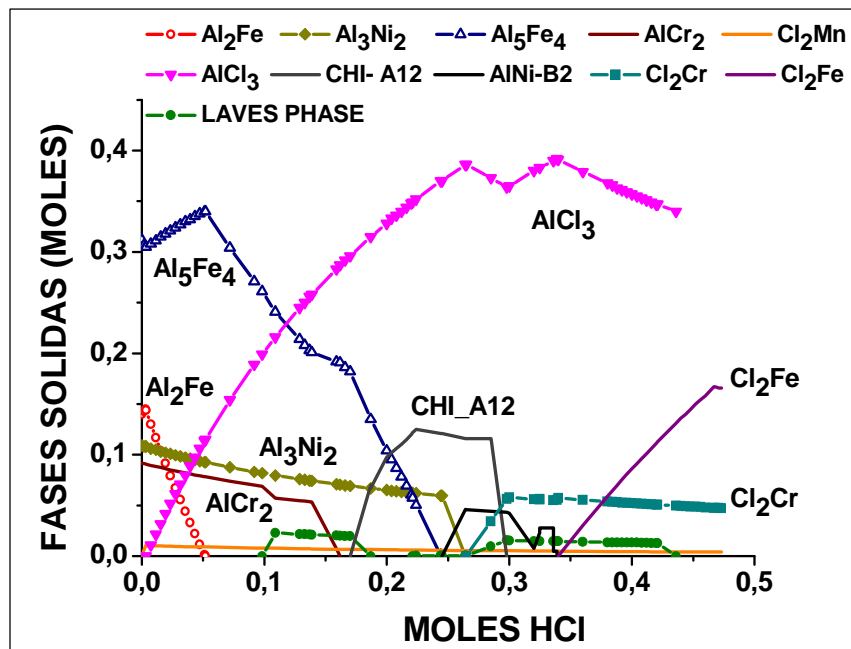
b) Fases sólidas en la deposición de aluminio sobre el acero AISI 316.



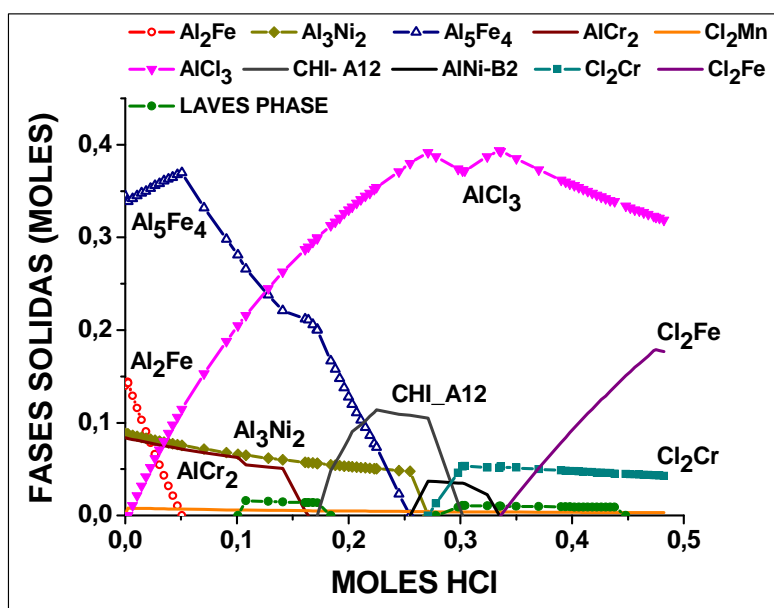
c) Fases sólidas en la deposición de aluminio sobre el acero AISI 304.

Figura 5.4. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas del proceso de deposición de aluminio en función del aluminio para los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317.

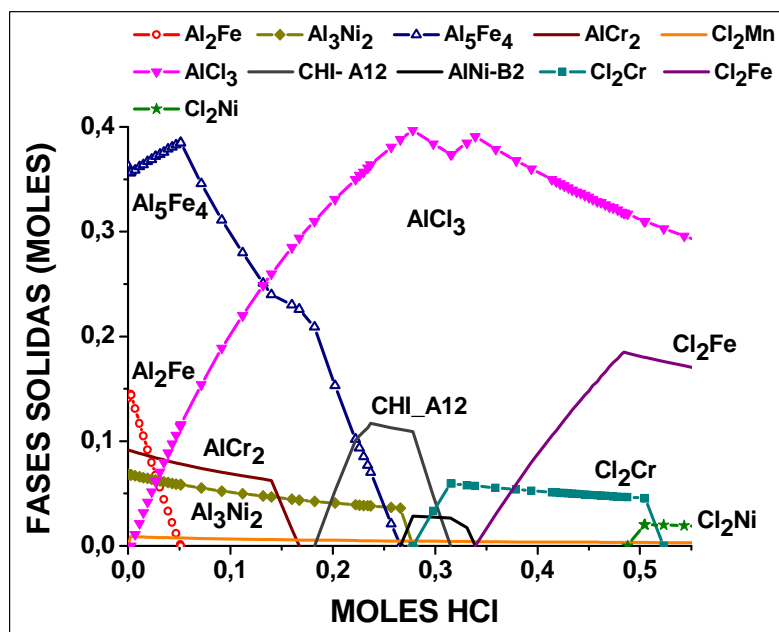
En la figura 5.5 se observa la simulación termodinámica de las fases sólidas que se podrían encontrar durante el proceso de deposición del aluminio en función de los moles de HCl sobre los tres aceros inoxidable austenéticos. En esta gráfica se aprecia que cuando se incrementan los moles de HCl por encima del 25%, comienzan a aparecer cloruros metálicos de los elementos de aleación del substrato como el Cl_2Mn , Cl_2Fe , Cl_2Cr y el Cl_2Ni , lo que indica que comienza el ataque corrosivo. En el inicio de esta gráfica están presentes fases sólidas como el Al_5Fe_4 , Al_3Ni_2 , AlCr_2 , Al_2Fe , y el CUB_A13 que son las mismas fases sólidas que aparecen en la simulación termodinámica de las figura 5.3 y 5.4. Además estas fases sólidas son las que llevan a cabo la deposición del recubrimiento y desaparecen cuando se incrementan los moles de HCl por encima del 25%, ya que a partir de esta cantidad se empieza a corroer el substrato y no se forma el recubrimiento de aluminio. Esta gráfica confirma que las condiciones de deposición del recubrimiento son las más adecuadas y no es recomendable incrementar la cantidad de ácido clorhídrico, ya que se podría tener un ataque corrosivo del substrato.



a) Fases sólidas en la deposición del HCl sobre el acero AISI 317.



b) Fases sólidas en la deposición del HCl sobre el acero AISI 316.



c) Fases sólidas en la deposición del HCl sobre el acero AISI 304.

Figura 5.5. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas del proceso de deposición de aluminio en función del HCl para los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317.

5.1.3 Influencia del tiempo y la temperatura en el proceso de deposición del aluminio sobre los aceros inoxidable austeníticos

Se hicieron pruebas preliminares en el reactor CVD-FBR, utilizando un lecho formado por un 10% de aluminio en polvo y 90% de lecho inerte (Alúmina); se hizo fluidizar con argón y como gases activadores una mezcla de HCl/H₂. El flujo de argón se varió entre un 50 y 80% y la relación de gases activadores entre 1/15 a 1/20. Lo anterior se hizo para encontrar unas buenas condiciones de deposición de aluminio sobre los tres aceros inoxidable. La deposición de aluminio se alcanza cuando se trabaja con las siguientes relaciones; HCl/H₂ de 1/20 a 1/16.5 y con una relación gases activos (HCl/H₂) y neutros (Ar); del 44% al 34% de gases activos y entre 56 al 66% de argón. Los mejores depósitos se alcanzan en las primeras fases de la fluidización del lecho, ya que se tiene un lecho fluido con una baja velocidad de los gases. Se obtuvieron los mejores recubrimientos cuando se hacía pasar un 61% de argón, 37,1% de hidrógeno y 1,9 % de ácido clorhídrico, en el lecho con 90% alúmina y 10% de aluminio, por lo tanto, bajo estas condiciones se varió la temperatura de 560 a 600°C y los tiempos de deposición de 45 a 150 minutos, sobre los diferentes tipos de aceros inoxidable austeníticos, para evaluar como varia el espesor de la capa depositada con el cambio de estas dos variables.

5.1.3.1. Influencia de la temperatura en la deposición de aluminio

Los recubrimientos de aluminio se hicieron sobre los tres aceros inoxidable austeníticos variando la temperatura de deposición de 560 a 580 y 600 °C, para evaluar su influencia en la cinética de crecimiento de la capa; para ello se mantienen constantes las demás variables implicadas en el proceso de deposición. Se estudió la tendencia del espesor del recubrimiento en este rango de temperatura, siendo seleccionadas estas temperaturas de acuerdo con

estudios realizados anteriormente (39, 43, 49). En la figura 5.6 se observa el cambio del espesor del recubrimiento con la temperatura para un tiempo de deposición de 90 minutos, además se le realizó un tratamiento térmico a 750°C, por dos horas a las probetas recubiertas. La nomenclatura utilizada es 317Al, 316Al y 304Al para las probetas recubiertas sin tratamiento térmico y 317Al-TT, 316Al-TT y 304Al-TT, para los recubrimientos con tratamiento térmico, además durante el tratamiento térmico se produce la inter difusión del aluminio y el hierro.

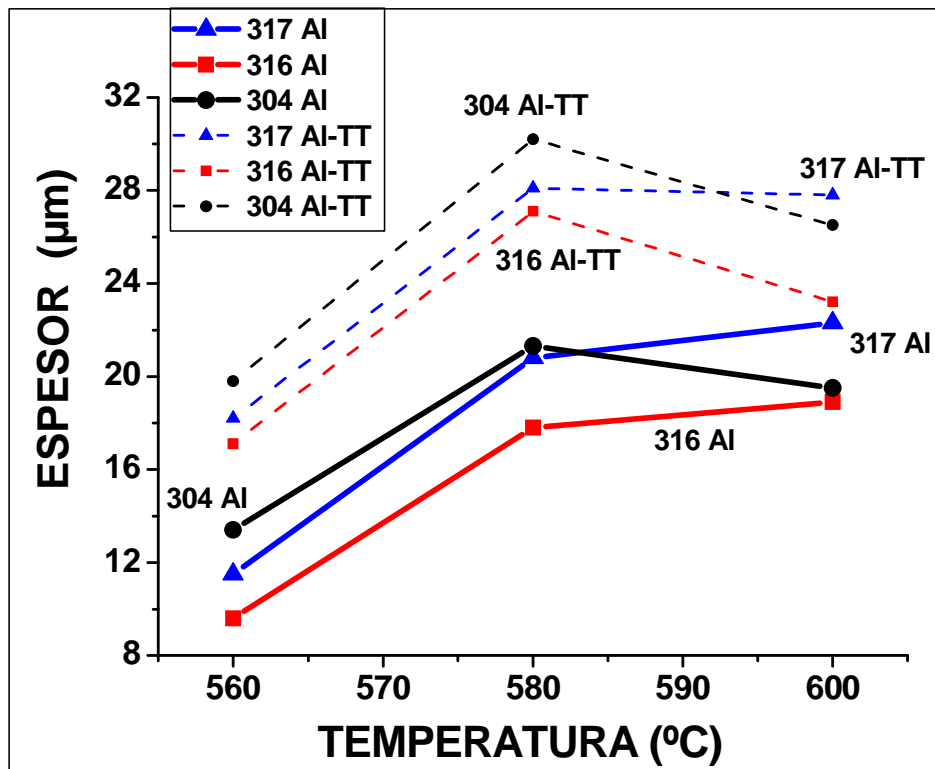


Figura 5.6. Cambio de espesor con la temperatura de deposición a 90 minutos, para los tres aceros recubiertos con y sin tratamiento térmico.

El espesor del recubrimiento de aluminio aumenta con el incremento de la temperatura, pero lo hace de una manera más apreciable cuando se aumenta la temperatura de 560 a 580 °C, esto podría indicar que el mecanismo que limita la velocidad de deposición es la cinética química de la superficie, quedando el

crecimiento de la capa limitado por procesos de adsorción, reacción superficial y desorción, los cuales dependen principalmente de la temperatura (37).

El incremento del espesor es más lento de 580 a 600°C, incluso disminuye para el acero AISI 304 y además a 600°C los recubrimientos se empiezan a clorinar, ya que en los ensayos de EDS por SEM aparece el pico del cloro; por lo cual se seleccionó como temperatura de deposición 580°C y de esta manera continuar con el estudio de deposición de aluminio. También se puede apreciar que cuando se le realiza el tratamiento térmico a los recubrimientos de aluminio, estos aumentan de espesor, ya que hay difusión del hierro hacia el exterior del recubrimiento y del aluminio hacia el interior del sustrato. Los espesores de los recubrimientos tienen una variación de +/- 8 micras y los recubrimientos de los tres aceros tienen la misma tendencia, por lo que se puede decir que se recubren de forma similar.

5.1.3.2. Influencia del tiempo en la deposición de aluminio

La influencia del tiempo en la deposición del aluminio se puede observar en la figura 5.7, donde el espesor del recubrimiento de aluminio aumenta con el incremento del tiempo de deposición, pero lo hace de una manera más acelerada en los primeros 90 minutos, ya que luego el incremento del espesor es más lento, por lo cual se seleccionó como tiempo de deposición los 90 minutos, ya que los gastos generados por el consumo de gases inertes y reactivos es muy mayor para los 150 minutos de deposición. Haciendo un análisis en conjunto de los espesores de los recubrimientos para las figuras 5.6 y 5.7, se puede decir que el acero AISI 316 es el que se recubre de una manera más lenta que los otros dos aceros, pero también es el que aumenta más de espesor cuando se le realiza el tratamiento térmico.

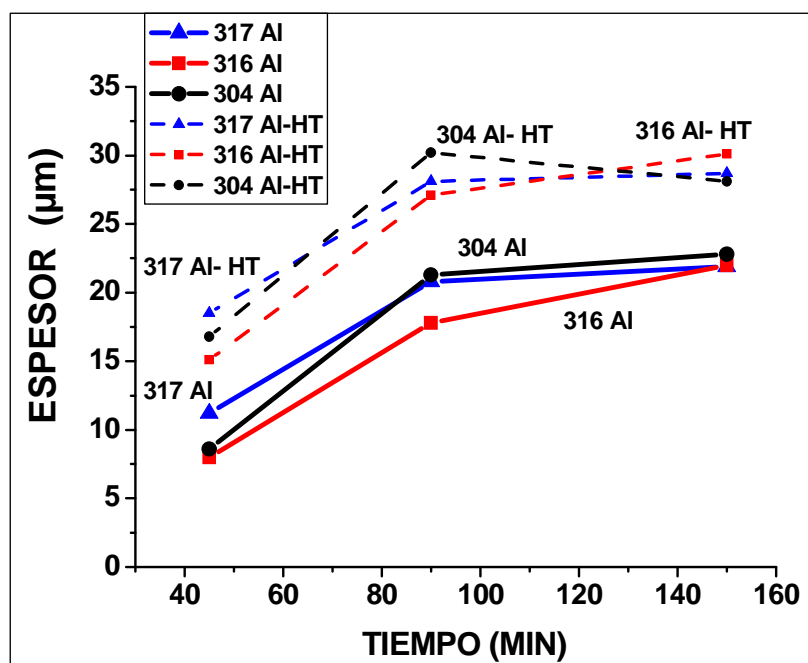


Figura 5.7. Cambio de espesor con el tiempo de exposición a 580°C, para los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317, recubiertos con aluminio sin y con tratamiento térmico a 750°C.

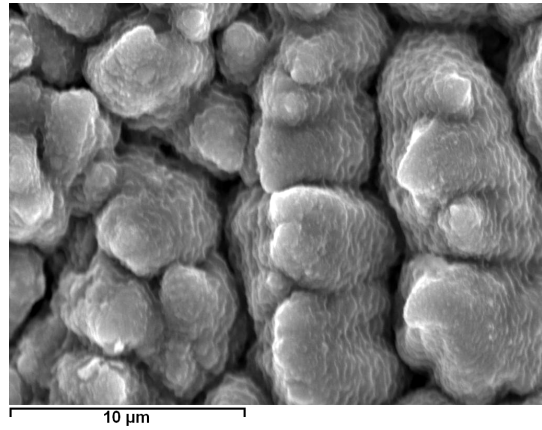
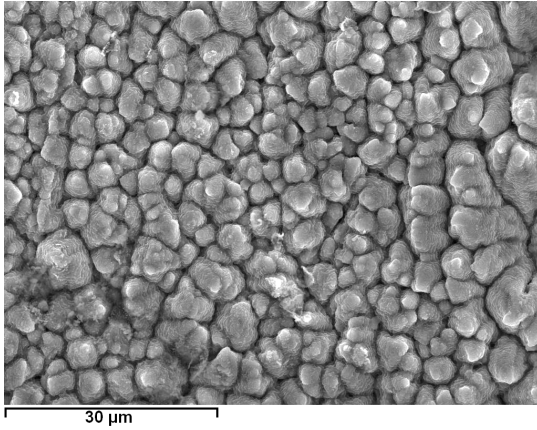
5.1.4. Caracterización de los recubrimientos de aluminio

La morfología de los recubrimientos de aluminio se estudió por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La composición se estudió mediante EDAX y la estructura mediante difracción de rayos X (XRD) en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante, la cual fue realizada usando una radiación con ánodo de cobre ($Cu_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Se escogieron los recubrimientos que se hicieron a 580°C y con un tiempo de exposición de 90 minutos, ya que eran los que presentaban mejores características, además en los análisis superficiales de los recubrimientos que se hicieron a 600°C por medio de EDAX, se encontró un pequeño pico de cloro, por lo que se puede decir que a esta temperatura se empieza a clorinar el recubrimiento.

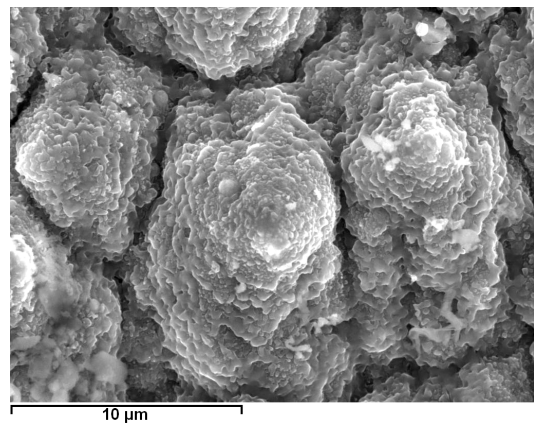
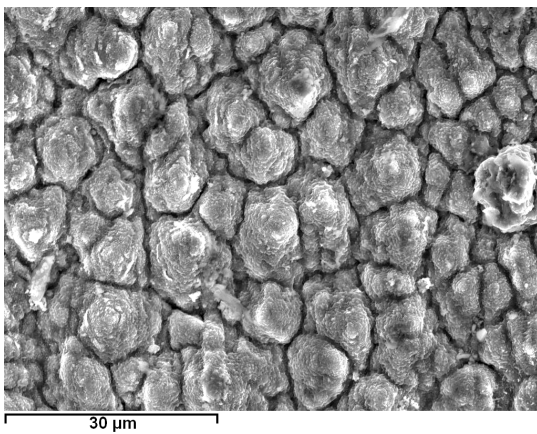
5.1.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los recubrimientos de aluminio se estudió por medio de esta técnica, para evaluar el efecto del tratamiento térmico y el tiempo de deposición, en el crecimiento del revestimiento sobre los tres aceros inoxidables austeníticos. En la figura 5.8, se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio sobre los tres aceros inoxidables austeníticos, en la cual se aprecia una ligera forma cónica de crecimiento de este recubrimiento, también se puede ver que la superficie de los conos está compuesta de algunas proyecciones en forma de escama.

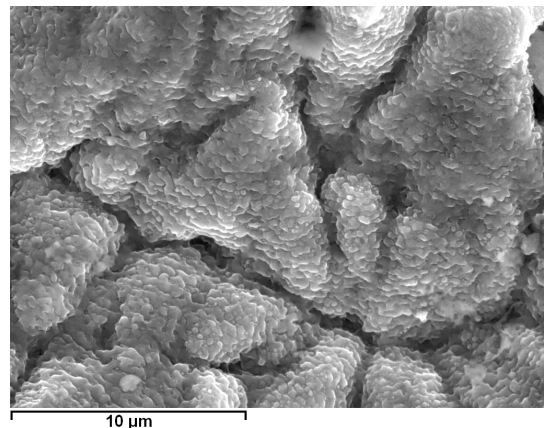
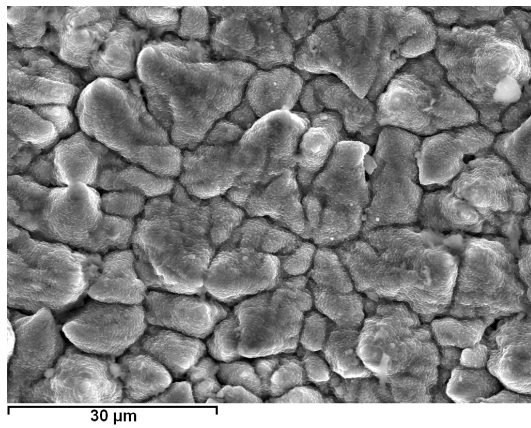
Teniendo en cuenta las deposiciones de aluminio sobre los tres aceros se podría decir que en los primeros instantes del proceso, los átomos de Al reaccionan con el sustrato para formar pequeños nódulos circulares de Fe_2Al_5 , (detectados por DRX) ya que esta es la especie más favorecida para su formación en las condiciones de trabajo; estos nódulos crecen más rápido hacia arriba que hacia los lados, ya que el coeficiente de difusión del Al es mayor en el Fe_2Al_5 que en el sustrato, esto facilita la llegada de nuevos átomos de Al y su posterior reacción con el sustrato, lo que permite el crecimiento de la capa. Lo anterior conlleva a que se favorezca el crecimiento cónico de la capa y que a medida que pasa el tiempo, estos conos se chocan con otros conos que vienen creciendo y es donde se forma el recubrimiento total de la superficie. En general, el crecimiento de la capa es de tipo lineal y puede estar controlado por un proceso superficial reacción-difusión (128, 129). Además el crecimiento lateral es más difícil debido a que hay mayor cantidad de cromo a los lados del cono (sustrato) que en la parte superior; como el cromo no favorece el crecimiento de los inter metálicos de aluminio es más fácil que la capa crezca hacia arriba que de forma lateral (130, 131).



a) Aspecto superficial del acero AISI 317 con aluminio.



b) Aspecto superficial del acero AISI 316 con aluminio.



c) Aspecto superficial del acero AISI 304 con aluminio.

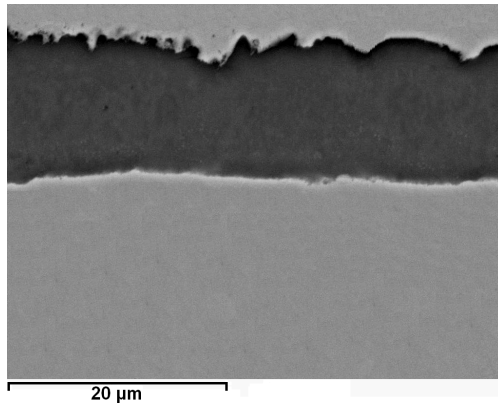
Figura 5.8. Imágenes superficiales de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y AISI 317, a 580°C y 1,5 horas de deposición.

Según el análisis de composición superficial en peso de estos recubrimientos tienen alrededor de 50% de aluminio, 26% de hierro, 10% de cromo, 11% de níquel, 1% de manganeso y pequeñas cantidades de molibdeno. Este análisis está influenciado por el efecto de la matriz, ya que estos datos pueden tener elementos del sustrato.

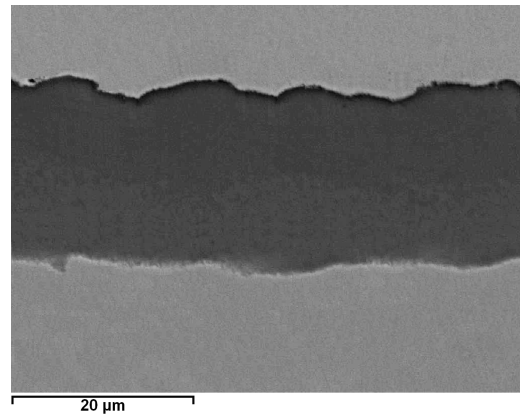
En la figura 5.9 se observa el corte transversal para el acero AISI 317 recubierto con aluminio y sin tratamiento térmico para las tres temperaturas de deposición 560, 580 y 600°C. Se aprecia como la temperatura afecta el espesor de la capa, ya que se incrementa con el aumento de la temperatura. El recubrimiento presenta algunos picos por la forma cónica de crecimiento, ya que crecen más rápido hacia arriba que para los lados. Se presenta un solo perfil de línea ya que la distribución de las zonas es muy similar, pero con espesores un poco menores.

En los cortes transversales se observa que los recubrimientos están compuestos aproximadamente por un 68% de aluminio, 20% de hierro, 9% de cromo y 3% de níquel; además en la superficie hay mayor cantidad de aluminio y disminuye levemente hacia la interfase sustrato – recubrimiento y el hierro está en mayor porcentaje en la interfase sustrato - recubrimiento que en la superficie del recubrimiento, el cromo tiene un comportamiento similar al hierro y el níquel está distribuido homogéneamente en el recubrimiento.

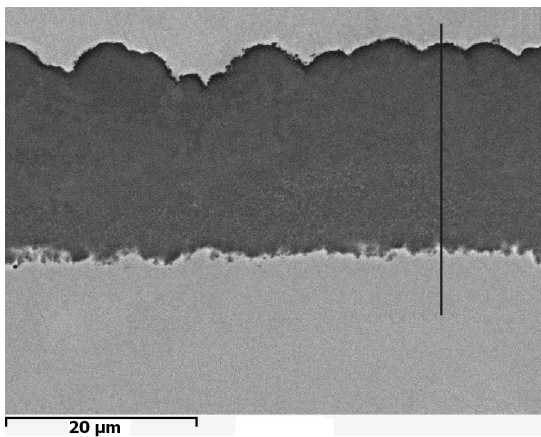
En el perfil de línea de la figura 5.9, se puede apreciar una zona interior rica en compuestos como el FeAl_2 , Fe_2Al_5 y otra exterior rica en $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, además los intermetálicos Fe_2AlCr y Al_5FeNi están distribuidos por toda la capa con un pequeño incremento en la interfase sustrato - recubrimiento. También se puede apreciar que estos recubrimientos son densos y no presentan poros, lo cual es muy importante para un buen desempeño ante el ataque corrosivo del vapor de agua.



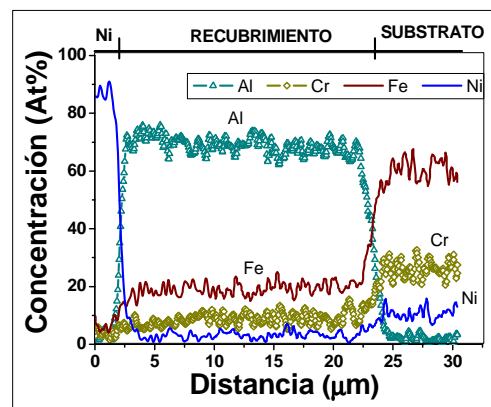
a) 560 °C



b) 580°C



c) 600°C



d) Análisis de línea para 600°C.

Figura 5.9 Corte transversal del recubrimiento de aluminio sobre el acero AISI 317 a 560, 580 y 600°C, depositados a 1,5 horas y sin tratamiento térmico.

En la figura 5.10 se observa el corte transversal para el acero AISI 316 recubierto con aluminio y sin tratamiento térmico para las tres temperaturas de deposición 560, 580 y 600°C. En este acero se puede ver como la difusión del aluminio hacia el interior del sustrato y del hierro hacia el exterior del recubrimiento es mayor que en el acero AISI 317, ya que hay una disminución paulatina del aluminio y un incremento secuencial del hierro, con una pendiente más pronunciada que para el acero AISI 317. En el acero AISI 316 hay $Al_{13}Fe_4$, en el exterior del recubrimiento (5 µm aproximadamente), seguido de un compuesto de Fe_2Al_5 con $FeAl_2$ y termina en el interior del revestimiento con $FeAl_2$. Para los tres aceros el cromo y el níquel

están distribuidos en la estructura de los inter metálicos de aluminio, ya que estas estructuras pueden contener hasta un 6,4 % de cromo o níquel, debido a que la incorporación de cromo en las estructuras de los inter metálicos de aluminio no produce cambios significativos en sus estructuras cristalinas, ya que no altera sus parámetros de red (132, 133, 134).

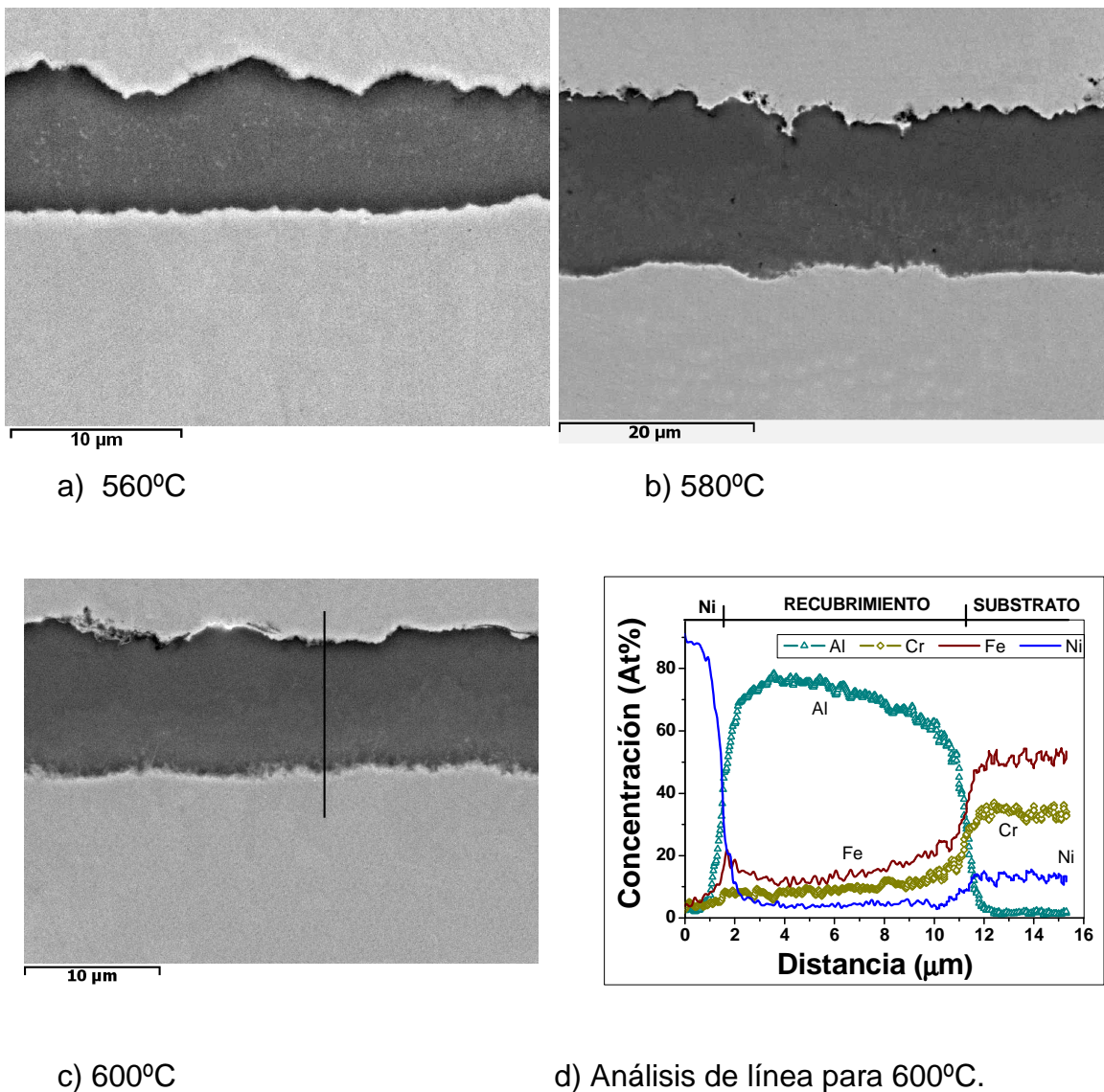
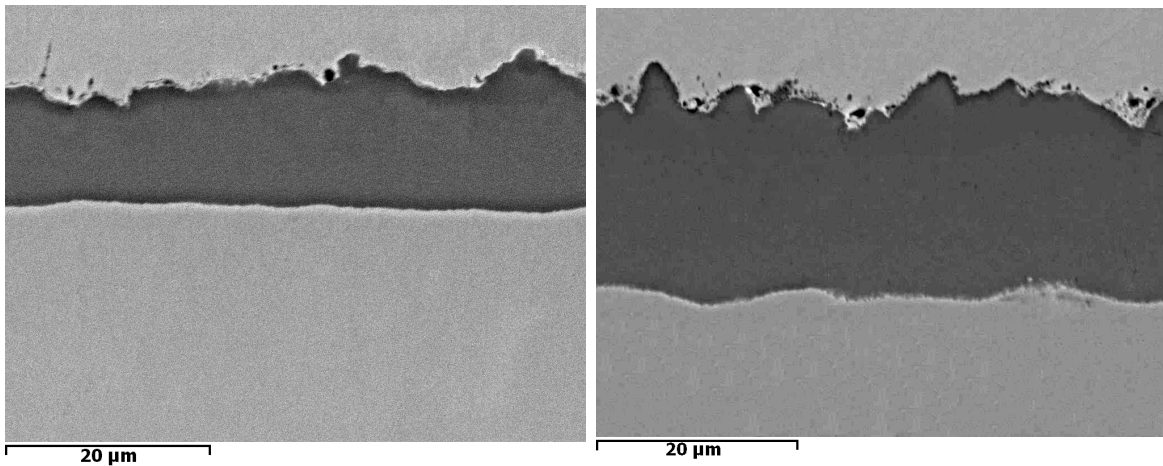


Figura 5.10 Corte transversal del recubrimiento de aluminio sobre el acero AISI 316 a 560, 580 y 600°C, depositados a 1,5 horas y sin tratamiento térmico.

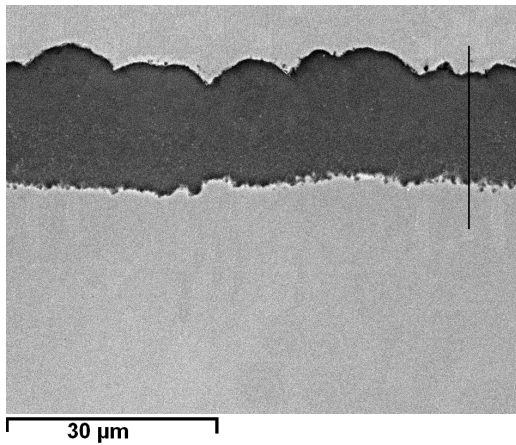
Por lo anterior se puede asumir que parte del cromo y níquel se encuentran en solución sólida en estos inter metálicos de aluminio, pero en algunas ocasiones se forman los inter metálicos Fe_2AlCr y Al_5FeNi , ya que el contenido de cromo y níquel es mayor del 7%. Por otro lado se puede observar que la difusión del aluminio es mayor que el hierro a través de los inter metálicos de aluminio. No se pudo observar la influencia del cromo en el espesor de las capas, ya que los tres aceros se depositaron bajo las mismas condiciones para las tres temperaturas y los tres tiempos de deposición y el cambio de espesor de los recubrimientos no tiene alguna tendencia marcada según los elementos de aleación, esto podría darse por que estos aceros tienen muchos elementos de aleación y en grandes cantidades, por lo que el espesor de recubrimiento es muy similar en los tres aceros, siendo muy poco afectado por los pequeños cambios de composición en la aleación.

En la figura 5.11 se observa el corte transversal para el acero AISI 304 recubierto con aluminio y sin tratamiento térmico para las tres temperaturas de deposición 560, 580 y 600°C, en donde se ve que a 600°C la capa del revestimiento disminuyó de espesor, al contrario de lo que pasó para los dos aceros anteriores, aunque en el análisis de línea se ve que tiene un comportamiento similar al acero AISI 317, ya que la distribución del Al, Fe, Cr y Ni son similares. En este acero se encontró la mayor variación en el espesor del recubrimiento, ya que tiene muchos picos y cambios de sección, como se puede ver en la figura 5.11. Según el comportamiento de los tres aceros se concluye que la variación de la temperatura afecta la velocidad de crecimiento de la capa hasta los 580°C y que después de esta temperatura la velocidad tiende a estabilizarse o incluso a disminuir como lo hace en el acero AISI 304, este comportamiento también se puede observar claramente en la figura 5.6.

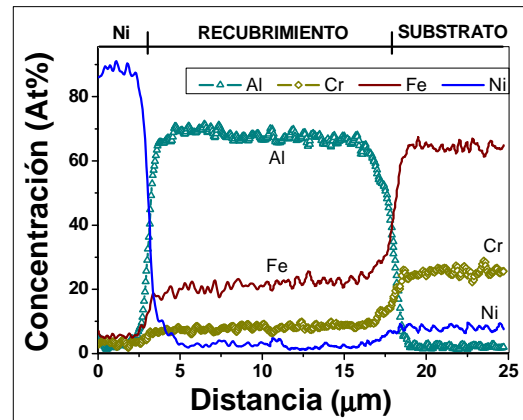


a) 560°C

b) 580 °C



c) 600°C

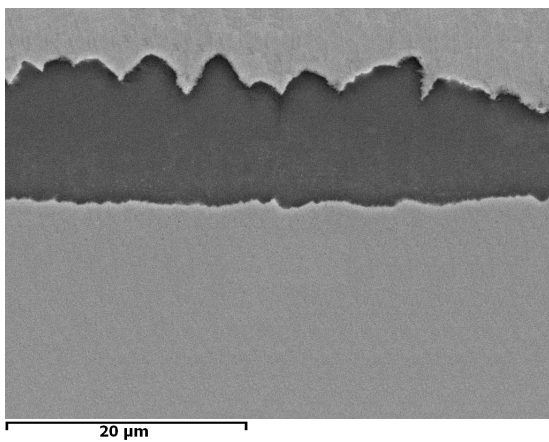


d) Análisis de línea para 600°C.

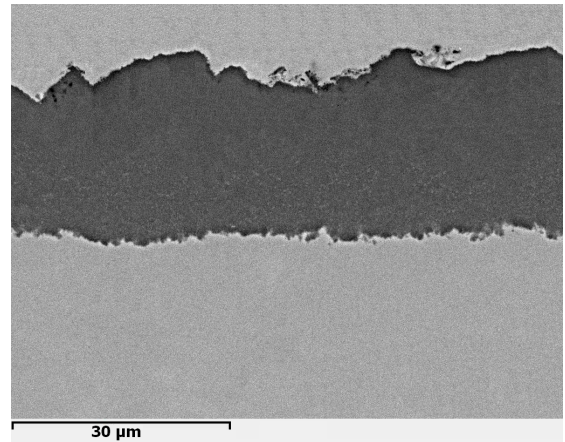
Figura 5.11 Corte transversal del recubrimiento de aluminio sobre el acero AISI 304 a 560, 580 y 600°C, depositados a 1,5 horas y sin tratamiento térmico.

Los análisis de línea para estos tres aceros muestran que los perfiles de concentración de los elementos son casi planos, lo que sugiere que la capa de aluminio se forma principalmente por reacción y difusión del aluminio sobre la superficie de los aceros. En la figura 5.12 se observan los cortes transversales para el acero AISI 316 recubrimiento con aluminio, depositado a 580°C y sin tratamiento térmico para los tiempos de 45, 90 y 150 minutos. Se puede apreciar que a tiempos cortos el recubrimiento presenta más picos y el espesor es menos

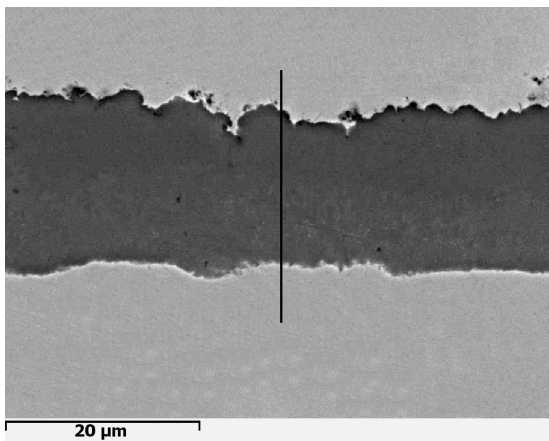
homogéneo, que para mayores tiempos de deposición. El análisis de línea de estos recubrimientos es similar a los realizados anteriormente, por esta razón solo hay uno en representación de los tres aceros. También se observa que al aumentar el tiempo de deposición de 45 minutos a 90 minutos se aumenta apreciablemente el espesor del recubrimiento, pero cuando se aumenta de 90 a 150 minutos el tiempo, el espesor del recubrimiento aumenta muy poco. Lo anterior se debe a que el crecimiento de los recubrimientos con el tiempo tiene un comportamiento Gaussiano.



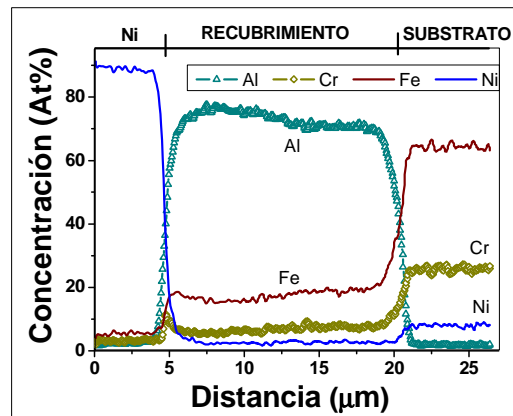
a) Acero AISI 316, 45 minutos a 580°C.



b) Acero AISI 316, 150 minutos a 580°C.



c) Acero AISI 316, 90 minutos a 580 °C.



d) Análisis de línea para 90 minutos.

Figura 5.12. Corte transversal del recubrimiento de aluminio sobre el acero AISI 316 depositado a 45, 90 y 150 minutos, con una temperatura de 580°C y sin tratamiento térmico.

El posible mecanismo de crecimiento de la capa de aluminio durante la deposición por CVD-FBR, se produce por la interacción de los precursores gaseosos de aluminio con los sustratos metálicos dentro del reactor. Estos precursores de aluminio son los encargados de transportar los átomos de aluminio hasta la superficie del acero inoxidable. En los primeros instantes en la interfase gas - sustrato, se genera la absorción de los cloruros de Al sobre la superficie, para reaccionar y descomponerse sobre la superficie y de esta forma depositar el aluminio, de acuerdo a las reacciones mostradas en la tabla 5.1. Después de reaccionar se desorben las especies volátiles y son transportadas hacia el exterior por medio del flujo de gases. El crecimiento de esta capa de aluminio sigue una cinética de tipo lineal, la cual está controlada por el proceso de reacción-difusión. Éste proceso físico químico permite el crecimiento de un compuesto sólido en la interfase sustrato-gas, en donde el aluminio difunde o reacciona con el hierro para formar $Fe_{13}Al_4$, Fe_2Al_5 y $FeAl_2$. En la figura 5.13, está el esquema del posible mecanismo de crecimiento de la capa de aluminio.

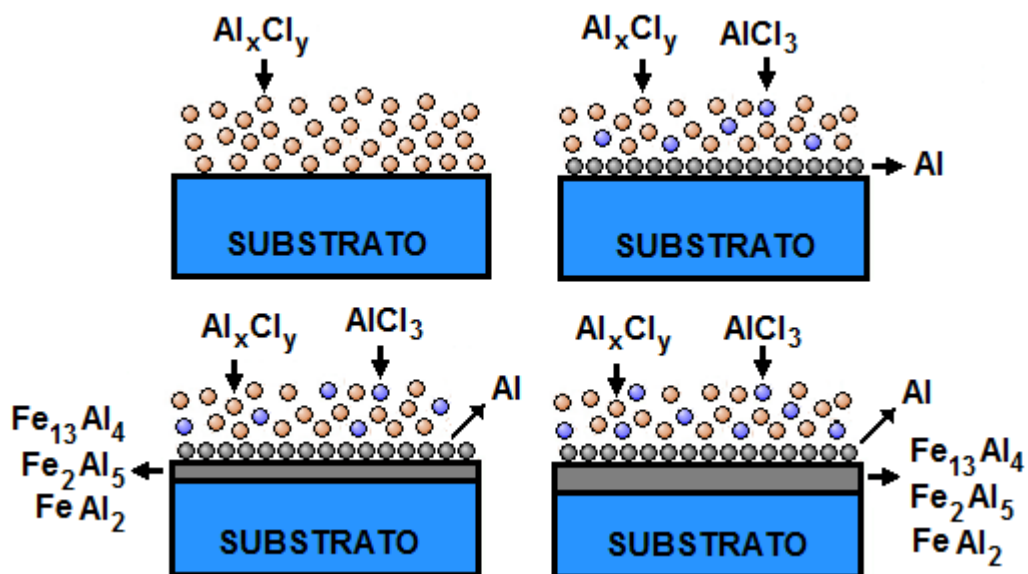
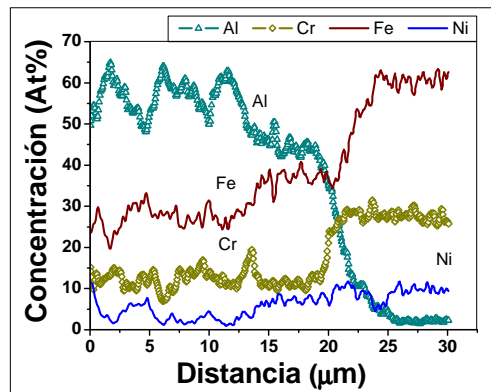
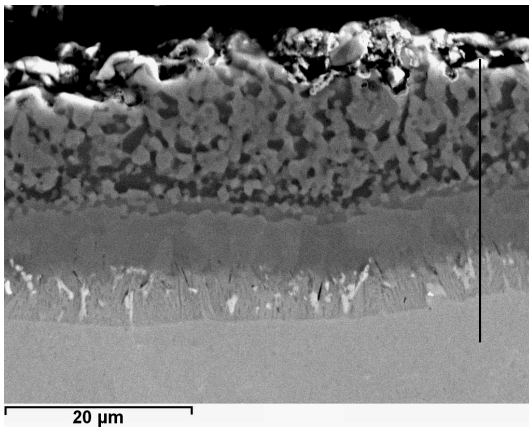


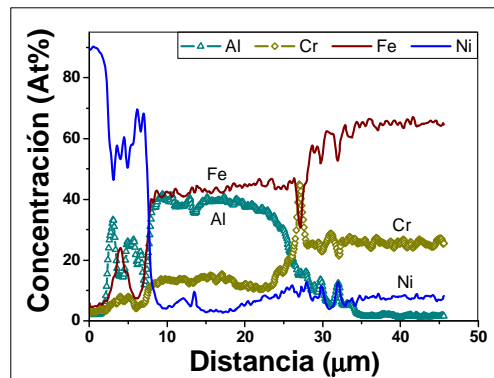
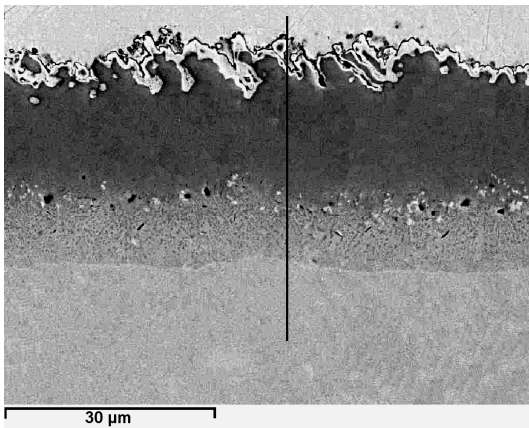
Figura 5.13. Esquema del posible mecanismo de crecimiento de la capa de aluminio.

5.1.4.1.1. Evaluación del efecto del tratamiento térmico sobre los recubrimientos de aluminio por microscopía electrónica de barrido

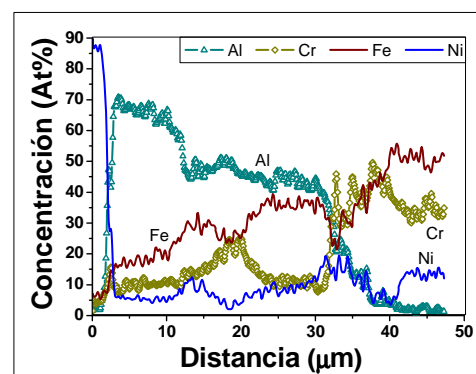
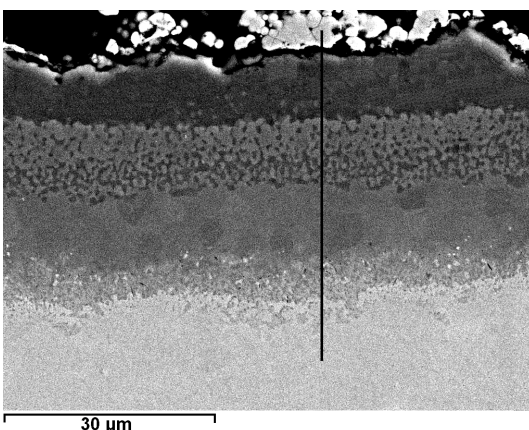
Según el comportamiento de los tres aceros para las tres temperaturas y los tres tiempos de deposición, se escogió como temperatura de deposición 580°C y el tiempo de 90 minutos, ya que bajo estas condiciones se obtienen los mayores espesores de recubrimiento sin el pico de cloro en el EDAX. Estos recubrimientos fueron tratados térmicamente, para mejorar sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la oxidación, por la inter difusión de los elementos de aleación, principalmente la del aluminio y el hierro. El tratamiento térmico de las probetas se realizó calentando progresivamente el reactor en una atmósfera de argón, dentro del horno hasta los 750°C y manteniéndolo a esta temperatura por dos horas; después se procedió a un enfriamiento lento dentro del horno. Los recubrimientos sin tratamiento térmico ya han sido analizados, por lo que ahora se procederá al análisis de los recubrimientos con el tratamiento térmico. En la figura 5.14, se observa el corte transversal de los recubrimientos de aluminio con tratamiento térmico de los tres aceros inoxidable, para ver como varia la composición del recubrimiento en función del espesor. En la figura 5.14a, para el acero AISI 317 se observan cuatro zonas de la capa, una externa de 14µm de espesor aproximadamente en donde se identifican Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, Fe_2AlCr y Al_5FeNi , las zonas más claras tienen un alto contenido de Fe_2Al_5 y las zonas más oscuras tienen un alto contenido de $FeAl_2$ y se disminuye el contenido del Fe_2AlCr . En la interfase substrato-recubrimiento se forma una zona rica en $FeAl$ de 7 µm de espesor aproximadamente, después de la zona del $FeAl$ y antes de la zona de 14 µm, hay una pequeña franja rica en cromo de 2 µm aproximadamente, la cual contiene Fe_2AlCr . Hay otra zona dentro del material base, que se forma por la difusión del aluminio dentro del substrato. También se ve claramente que con el tratamiento térmico se produce un incremento de la zona de protección del espesor del recubrimiento, con respecto a los espesores de recubrimiento sin tratamiento térmico, ya que hay una zona de inter difusión del hierro y el aluminio, por lo cual esta nueva zona hará parte del revestimiento.



a) Acero AISI 317 recubierto con aluminio a 580°C y tratado térmicamente.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio a 580°C y tratado térmicamente.



c) Acero AISI 304 recubierto con aluminio a 580°C y tratado térmicamente.

Figura 5.15. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio con tratamiento térmico para los tres aceros inoxidables austeníticos.

En figura 5.14b, para el acero AISI 316 recubierto con aluminio hay tres zonas y se encontró que el tratamiento térmico formó mayoritariamente FeAl en todo el recubrimiento, 18 μm aproximadamente, entre el recubrimiento y el sustrato hay una franja rica en cromo de 2 μm aproximadamente, la cual debe contener Fe_2AlCr , pero que no se puede diferenciar a simple vista, pero con el análisis de línea se nota claramente y la otra zona es la que se forma por la difusión del aluminio sobre el material base, en esta zona se ve el efecto Kirkendal, ya que hay numerosos poros generados por la inter difusión del aluminio y el hierro. En la figura 5.14c, para el acero AISI 304 recubierto con aluminio se observan cuatro zonas una externa rica en Fe_2Al_5 , seguida de otra rica en Fe_2Al_5 y FeAl_2 , ya que tiene algunas zonas claras y otras un poco más oscuras, después de esta zona hay una zona rica en FeAl y entre está zona y el sustrato hay una franja rica en cromo que contiene Fe_2AlCr y por último está la zona de difusión del aluminio en el metal base. En la figura 5.15 hay un esquema del posible proceso de inter difusión que ocurre durante el tratamiento térmico, donde se observa el enriquecimiento de hierro y cromo del recubrimiento de aluminio y la difusión del aluminio del recubrimiento hacia el sustrato.

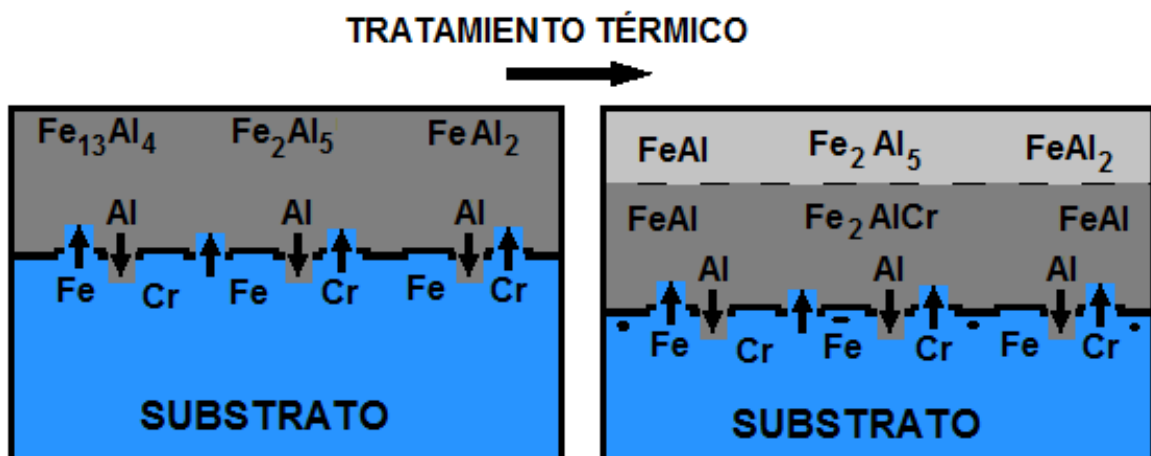
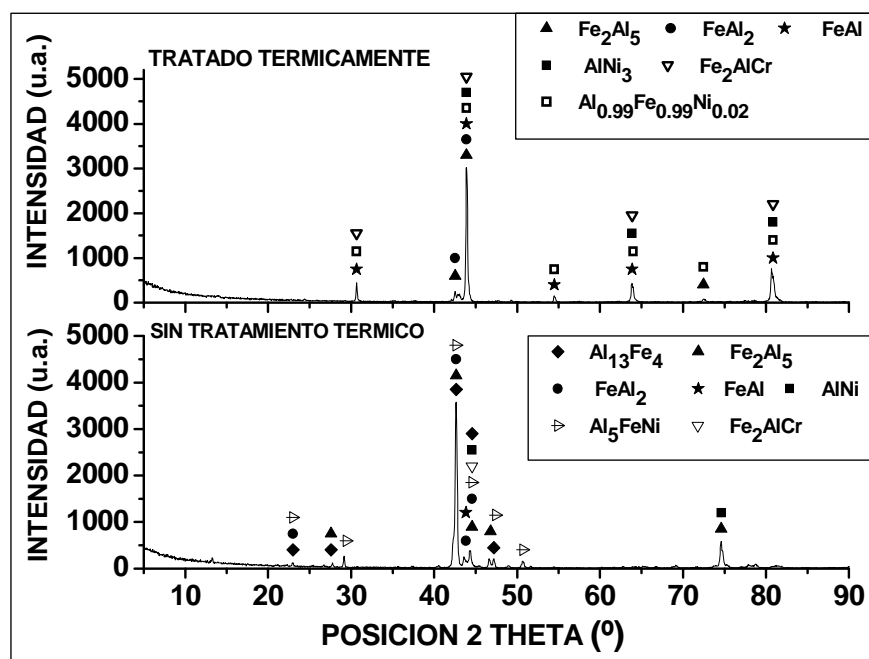


Figura 5.15. Esquema del posible proceso de inter difusión durante el tratamiento térmico.

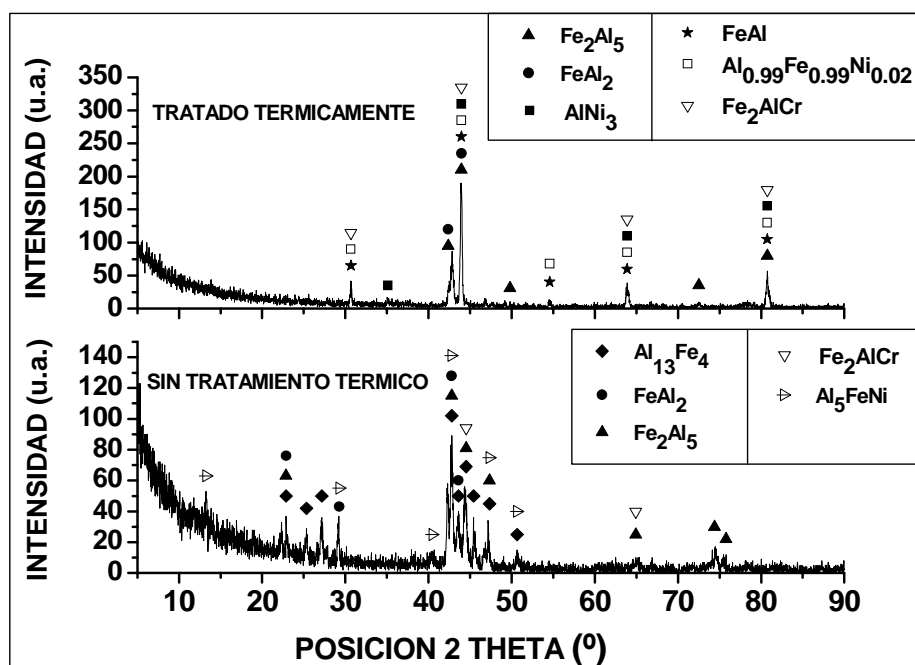
5.1.4.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio por difracción de rayos X (DRX)

Se identificaron las fases presentes en los recubrimientos de aluminio depositados por FBCVD, por medio de la difracción de rayos X (DRX) en los tres aceros inoxidable austeníticos. Los principales picos de los planos difractados fueron determinados utilizando los patrones de la JCPDS (Joint Comité on Powder Diffraction Standards) (135). En la figura 5.16 se observan los difractogramas de incidencia normal y rasante para el acero AISI 317 recubierto con aluminio, con y sin tratamiento térmico. En esta figura se ve que la fases presentes en el recubrimiento con tratamiento térmico son más cristalinas que el recubrimiento sin tratamiento térmico, según el ancho de pico a media altura (FWHM), además se aprecia el cambio de compuestos inter metálicos, ya que en el recubrimiento sin tratamiento térmico hay $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, Fe_2Al_5 , FeAl_2 , Al_5FeNi , Fe_2AlCr y pequeñas cantidades de FeAl ; después del tratamiento térmico se tiene FeAl_2 , Fe_2Al_5 , $\text{Al}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,02}$, AlNi_3 , Fe_2AlCr y una mayor cantidad de FeAl , por lo tanto se puede concluir que debido al tratamiento térmico de difusión desapareció el $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ y el Al_5FeNi y se formaron el FeAl , $\text{Al}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,02}$ y el AlNi_3 . Lo anterior está de acuerdo con el análisis de composición que se realizó mediante EDAX de la sección transversal del recubrimiento de aluminio.

En el difractograma de incidencia normal se aprecia mejor el cambio del pico de las fases ricas en aluminio ($\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$), al pico de las fases ricas en hierro (FeAl), lo anterior hace ver la importancia de los dos ensayos de difracción de rayos X, ya que con el análisis de incidencia rasante se resaltan las fases superficiales y con el análisis de incidencia normal se resaltan las fases que se encuentran más al interior de la muestra. En esta ocasión aparecen las mismas fases en ambos ensayos de difracción de rayos X, pero con diferente intensidad.



a) Incidencia normal.

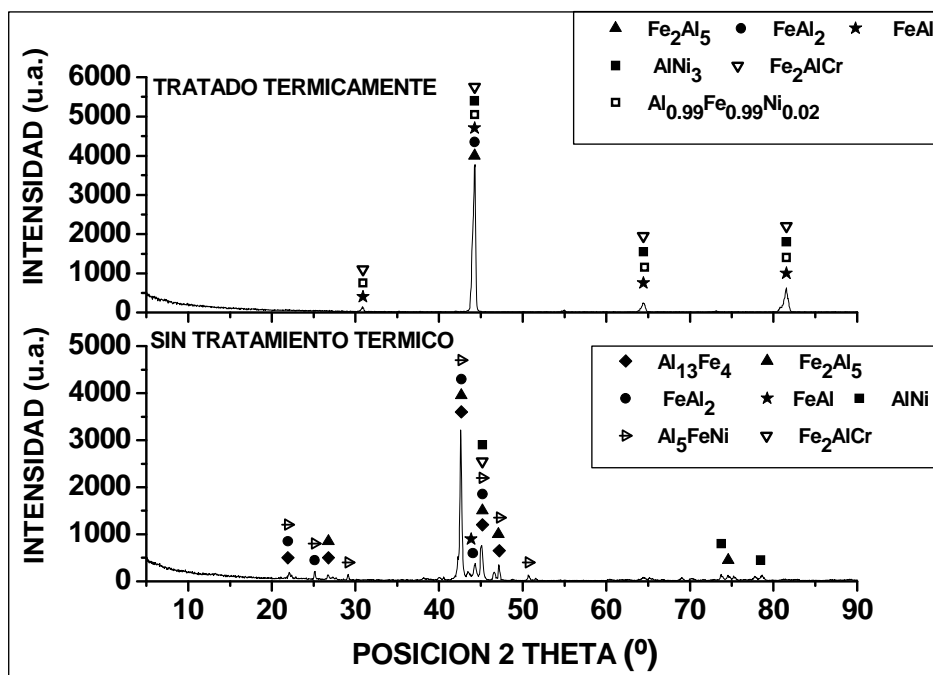


b) Incidencia rasante.

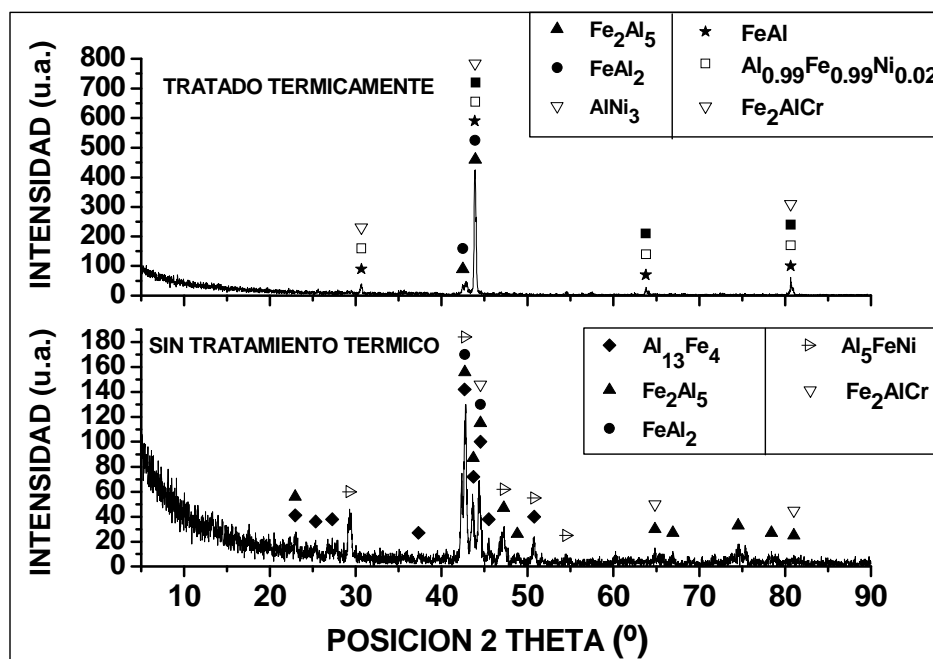
Figura 5.16. Difractogramas de incidencia normal y rasante para el acero AISI 317 recubierto con aluminio con y sin tratamiento térmico.

En la figura 5.17, se observan los difractogramas de incidencia normal y rasante para el acero AISI 316 recubierto con aluminio, con y sin tratamiento térmico, en donde se ve como se aumenta el tamaño de grano y el estado cristalino del recubrimiento después del tratamiento térmico, ya que disminuye el ancho de pico medio, además ocurren los mismos cambios de los componentes inter metálicos de aluminio, que en el recubrimiento del acero AISI 317, aunque se observa que tienen una mayor intensidad de estos compuestos. Se puede ver en el difractograma de incidencia rasante, como el pico del Fe_2Al_5 y FeAl_2 disminuye de tamaño en comparación con el difractograma anterior, por lo tanto estos componentes están en menor proporción para este acero, esto corrobora el análisis de línea realizado por EDAX. En el difractograma de incidencia normal se observa que solo hay un pico alrededor del ángulo 44° , lo cual significa que hubo una transformación completa de las fases ricas en aluminio a fases ricas en hierro (FeAl), lo cual está en concordancia con el análisis de composición por EDAX de la sección transversal.

En la figura 5.18, se observan los difractogramas de incidencia normal y rasante para el acero AISI 304 recubierto con aluminio con y sin tratamiento térmico, en donde se ve que este acero tiene un comportamiento similar a los dos aceros anteriores, ya que presenta las mismas fases que tienen los dos aceros y los picos tienen unas intensidades similares, aunque se parece más al del acero AISI 317, ya que ambos presentan dos pequeños picos en 42° . Lo anterior está de acuerdo con las secciones transversales realizadas por SEM y los análisis de composición hechos por EDAX a los tres aceros, ya que tienen unos espesores muy similares al igual que la composición, además en la sección transversal se observó que en el acero AISI 316 se formó FeAl en todo el espesor del recubrimiento después del tratamiento térmico, lo cual está en concordancia con los difractogramas.

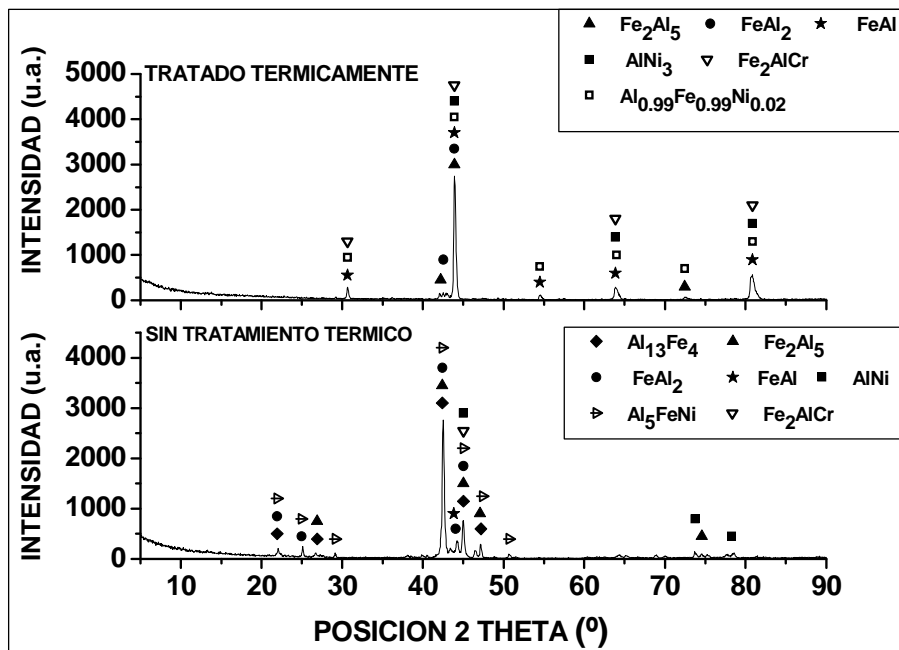


a) Incidencia normal.

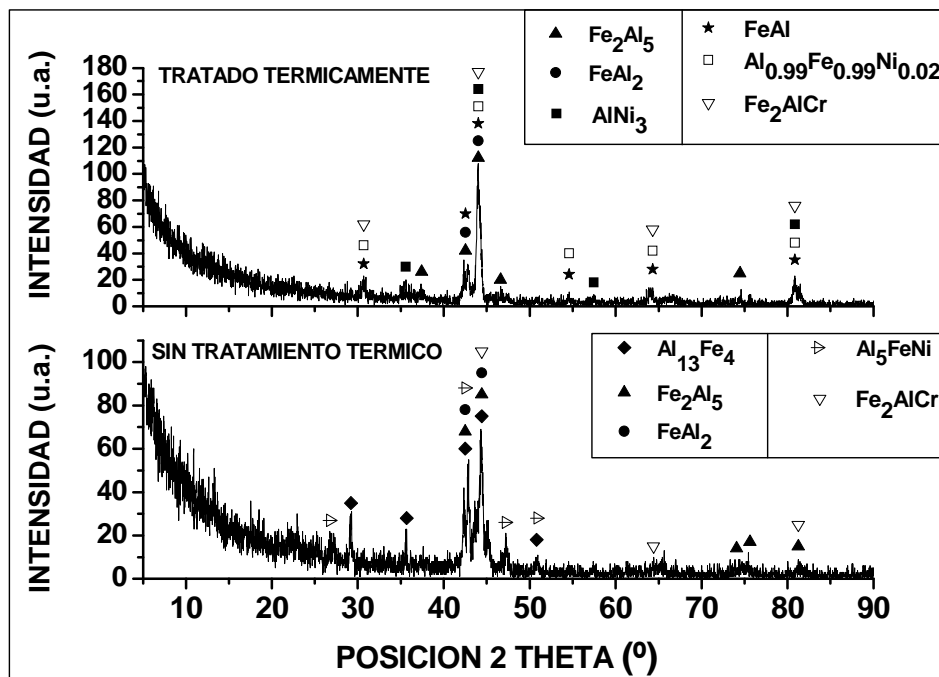


b) Incidencia rasante.

Figura 5.17. Difractogramas de incidencia normal y rasante para el acero AISI 316 recubierto con aluminio con y sin tratamiento térmico.



a) Incidencia normal.



b) Incidencia rasante.

Figura 5.18. Difractogramas de incidencia normal y rasante para el acero AISI 304 recubierto con aluminio con y sin tratamiento térmico.

El tratamiento térmico favoreció la transformación de las fases ricas en aluminio, en otras con mayor contenido de hierro, con lo cual el recubrimiento mejora sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión, lo anterior es debido a que el aluminio difunde hacia el sustrato y el hierro y el cromo difunden del sustrato hacia el recubrimiento, aunque queda claro que el aluminio difunde más rápido hacia el sustrato que el hierro hacia el recubrimiento, ya que el coeficiente de difusión del aluminio es mayor un orden de magnitud que del hierro (136, 137). En la tabla 5.2, están las fases sólidas que se forman durante la deposición del recubrimiento de aluminio y las fases que se forman durante el tratamiento térmico.

Tabla 5.2. Fases encontradas en los recubrimientos de aluminio por DRX.

Acero inoxidable	Recubrimiento sin tratamiento térmico	Recubrimiento tratado térmicamente
AISI 317	$Al_{13}Fe_4$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, Al_5FeNi , Fe_2AlCr y $FeAl$	$FeAl_2$, Fe_2Al_5 , Fe_2AlCr , $FeAl$, $Al_{0,99}Fe_{0,99}Ni_{0,02}$, $AlNi_3$,
AISI 316	$Al_{13}Fe_4$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, Al_5FeNi , Fe_2AlCr y $FeAl$	$FeAl_2$, Fe_2Al_5 , Fe_2AlCr , $FeAl$, $Al_{0,99}Fe_{0,99}Ni_{0,02}$, $AlNi_3$
AISI 304	$Al_{13}Fe_4$, Fe_2Al_5 , $FeAl_2$, Al_5FeNi , Fe_2AlCr y $FeAl$	$FeAl_2$, Fe_2Al_5 , Fe_2AlCr , $FeAl$, $Al_{0,99}Fe_{0,99}Ni_{0,02}$, $AlNi_3$

Para terminar, se puede concluir que por medio del proceso FBCVD se pueden obtener recubrimientos de aluminio de más de 20 μm de espesor, para la temperatura de deposición de 580°C y un tiempo de deposición de 1.5 horas, además, después de un tratamiento térmico estas capas pueden crecer hasta 35 μm de espesor. La simulación termodinámica es una buena herramienta para seleccionar las condiciones de trabajo y conocer los haluros de aluminio que están llevando la deposición del aluminio, aunque en la simulación de las especies sólidas los compuestos formados, fueron diferentes a los predichos por la simulación y sólo se formó el $FeAl_2$.

5.2. RECUBRIMIENTOS ALUMINIO-SILICIO

Se presentarán los resultados obtenidos para la co-deposición de aluminio/silicio utilizando la técnica de CVD-FBR sobre los tres aceros austeníticos, AISI 304, AISI 316 y AISI 317. De manera similar a los recubrimientos de aluminio se determinaron los parámetros iniciales por medio de fuente bibliográfica de tesis doctorales anteriores y mediante simulación termodinámica, con la ayuda del programa informático Thermo-Calc (114). Estos parámetros fueron elegidos como guía inicial, para obtener las condiciones aproximadas de co-deposición de aluminio-silicio y de esta forma realizar los primeros experimentos de aplicación del revestimiento. Los datos de la simulación termodinámica son una guía para la selección de las condiciones de partida de los ensayos de FB-CVD, obteniendo información tanto de los precursores, como de los compuestos que se forman y además se puede determinar de forma teórica, las presiones parciales de los principales haluros gaseosos. La simulación termodinámica se realizó con el programa informático Thermo-Calc, combinando las bases de datos SSUB3 y SSOL2 para definir las especies gaseosas y las especies sólidas.

5.2.1. Simulación termodinámica de la formación de los precursores del proceso de co-deposición de aluminio-silicio por CVD sobre los aceros inoxidables austeníticos

La simulación termodinámica es una buena herramienta para conocer los precursores que se pueden formar cuando se hace pasar argón con HCl y H₂, por un lecho que contiene aluminio y silicio, con el fin de seleccionar las proporciones de estos gases para obtener un buen recubrimiento. Esta simulación se realizó entre 460 y 640°C, para conocer los principales precursores que se forman, como se puede apreciar en la figura 5.19, donde están representadas las presiones parciales de los precursores de aluminio y silicio que se forman en función de la

temperatura, identificándose compuestos como el AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlCl_2H , ClH_3Si , AlCl , y en menor proporción el AlCl_2 y AlClH_2 . El AlCl_3 es el precursor de aluminio que está en mayor proporción pero es muy estable, por lo tanto no aporta mucho en la deposición de aluminio en la capa, además el Al_2Cl_6 disminuye con el aumento de la temperatura y después de 565°C se reduce por debajo del AlCl_2H . El ClH_3Si es el principal precursor que deposita silicio en el recubrimiento y tiene una ligera tendencia a disminuir con la temperatura y después de 570°C se reduce por debajo del AlCl . Los haluros que reaccionan con mayor facilidad y van a tener una mayor contribución en la deposición del aluminio atómico son AlCl , AlClH_2 , AlCl_2 , AlCl_2H , siendo el AlCl_2H y el AlCl las especies de mayor incidencia en deposición de aluminio en el recubrimiento, ya que tienen las mayores presiones parciales en las temperaturas que se hizo la simulación. Por lo tanto, las principales especies que llevan la deposición son el AlCl_2H , AlCl y el ClH_3Si .

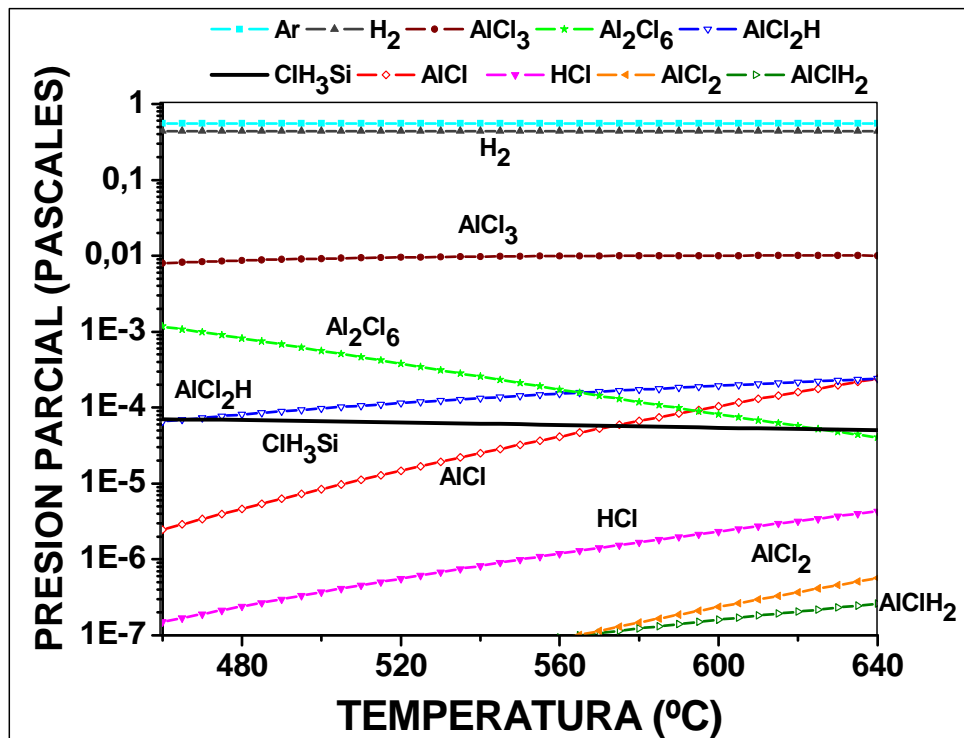


Figura 5.19. Simulación termodinámica de la formación de los precursores del proceso de co-deposición de aluminio-silicio por FB-CVD sobre los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317.

En la gráfica anterior se puede apreciar que el ClH_3Si está ligeramente por debajo del AlCl_2H y por encima del AlCl hasta los 570°C , con lo cual se deben co-depositar el Al y el Si por debajo de esta temperatura. Estos datos son utilizados como guía en el proceso de co-deposición por FBCVD, ya que se tienen las presiones parciales de los principales precursores en el equilibrio.

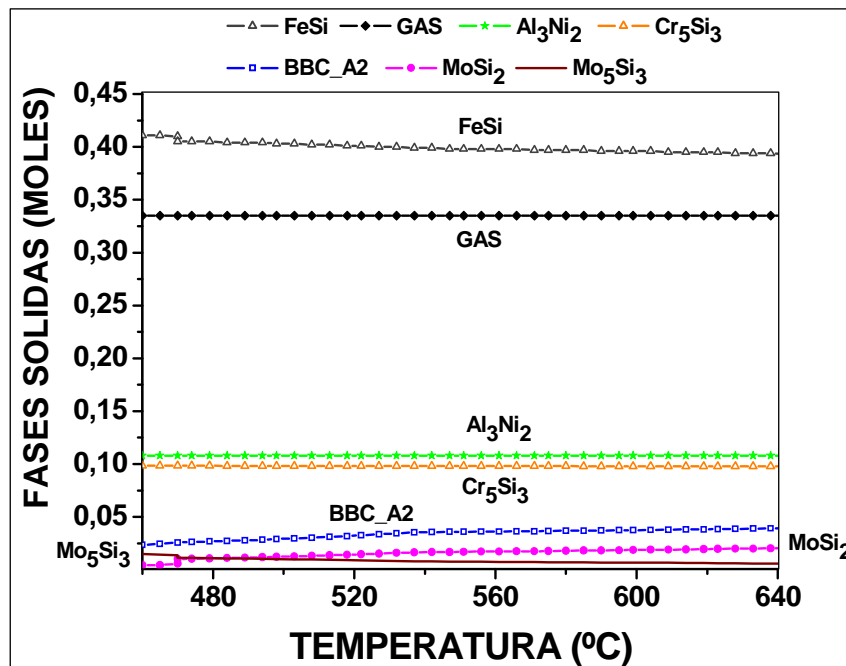
Petit y Zeman (138) seleccionaron como precursor el SiHCl_3 , diluido en H_2 para la deposición de silicio a presión atmosférica, a través de la formación de SiCl_2 , además en condiciones de equilibrio, los principales precursores de aluminio y silicio (AlCl_3 y el ClH_3Si) no pueden formar el recubrimiento a través de la disociación directa, debido a la alta estabilidad en el rango de temperatura estudiado (117, 139). Entonces como menciona Voudoris et al. (88) la descomposición de haluros menores, pueden dar lugar a la deposición del recubrimiento en el rango de temperatura considerado.

5.2.2. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas del proceso de co-deposición de aluminio-silicio por CVD sobre los aceros inoxidables austeníticos AISI 304, AISI 316 y AISI 317

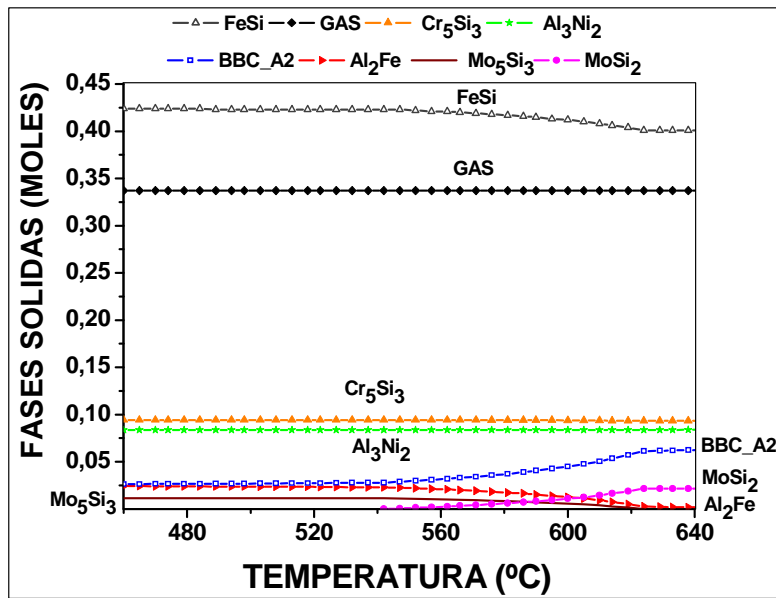
Mediante la simulación termodinámica se obtuvieron las posibles fases sólidas que se podrían encontrar durante el proceso de co-deposición del aluminio-silicio sobre los tres aceros inoxidables austeníticos en función de la temperatura. La simulación se realizó entre 460 y 640°C , como se puede apreciar en la figura 5.20a, donde están las fases sólidas presentes de la co-deposición para el acero AISI 317, como lo son el FeSi , Al_3Ni_2 , Cr_5Si_3 , BBC_A2 , Mo_5Si_3 y el MoSi_2 , siendo el compuesto BCC_A2 , formado por $\text{Fe}_{0,532}\text{Al}_{0,263}\text{Mn}_{0,193}\text{Cr}_{0,005}\text{Si}_{0,005}$. En la figura 5.20b, aparece el Al_2Fe en pequeñas proporciones y también aparecen las demás fases anteriores, las cuales se mantienen casi iguales, ya que los contenidos de Mo, Mn, Ni, Cr y Fe son similares en los dos aceros. En la figura 5.20c, se

aumenta la cantidad de Al_2Fe , debido a que en el acero AISI 304 tiene más hierro y desaparece el Mo_5Si_3 , por que el contenido de molibdeno es muy bajo en comparación con los otros dos aceros. Las otras fases aparecen en proporciones similares a los dos aceros anteriores.

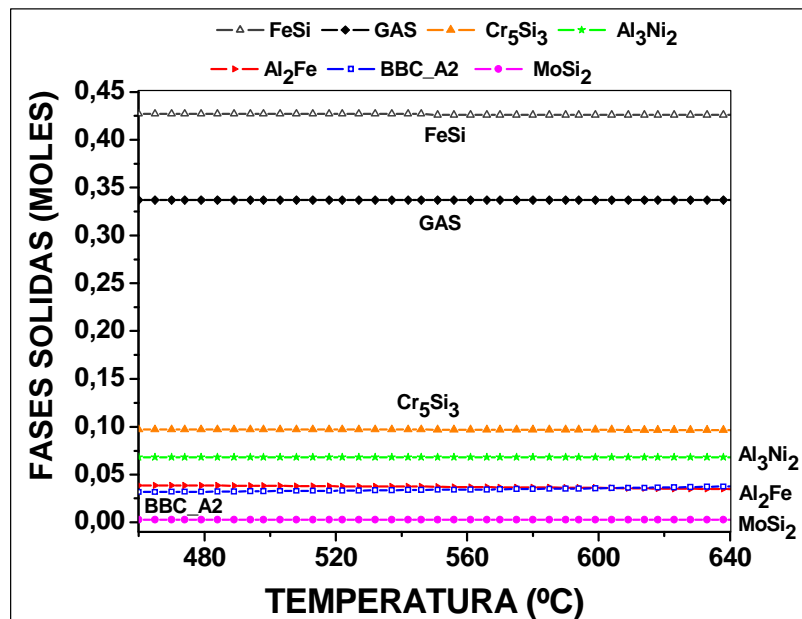
El FeSi es el compuesto más estable en todo el rango de temperatura, después le siguen el Al_3Ni_2 y el Cr_5Si_3 . Los compuestos Al_2Fe y el BBC_A2 están en pequeñas cantidades y cuando se incrementa el BBC_A2 disminuye el Al_2Fe , por lo anterior se esperaría que el recubrimiento tenga una mayor cantidad de silicio que de aluminio, ya que están más favorecido la formación de los compuestos con silicio que los compuestos con aluminio, pero en la deposición de los recubrimientos ocurre todo lo contrario, ya que hay una mayor cantidad de aluminio que de silicio.



a) Fases sólidas en la deposición de aluminio-silicio sobre el acero AISI 317.



b) Fases sólidas en la deposición de aluminio-silicio sobre el acero AISI 316

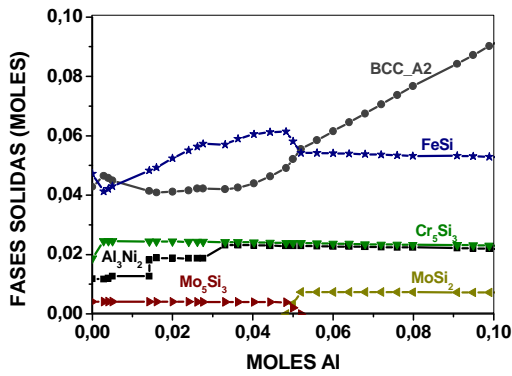


c) Fases sólidas en la deposición de aluminio-silicio sobre el acero AISI 304

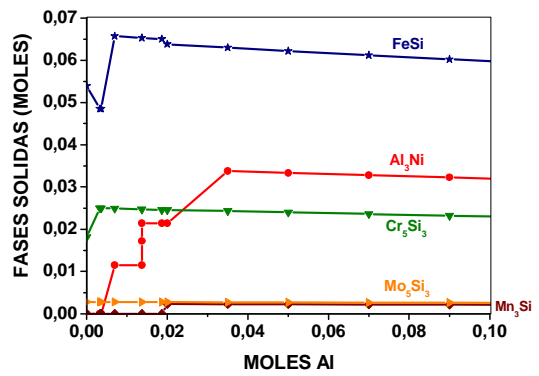
Figura 5.20. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas del proceso de deposición de aluminio-silicio por CVD en los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y AISI 317.

Se realizó la simulación termodinámica de las fases sólidas en función de los moles de aluminio y silicio en los tres aceros inoxidable austeníticos, para observar el comportamiento de los compuestos de aluminio y silicio cuando se cambia la cantidad inicial de moles de Al y Si. En la figura 5.21, se muestra la simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas en función del aluminio y el silicio en los tres aceros inoxidable; en esta gráfica se observa que el FeSi es la fase más predominante, aunque para el acero AISI 317 es superada por el BBC_A2, para cantidades menores de 0,05 moles de silicio o aluminio. El Al_3Ni y el Cr_5Si_2 son fases que aparecen por debajo de las dos anteriores, pero que tienen alta estabilidad. Se puede resaltar que dependiendo del cambio de la cantidad de aluminio o silicio desaparecen algunas fases o se transforman en otras, pero estos diagramas están en total concordancia con la simulación de fases sólidas para una cantidad fija de aluminio y silicio, por lo cual se reitera la importancia de la simulación termodinámica como una herramienta para predecir posibles fases que pueden aparecer durante la deposición del recubrimiento. En la tabla 5.3, están las reacciones de formación de los haluros de aluminio y silicio, para formar aluminio y silicio atómico.

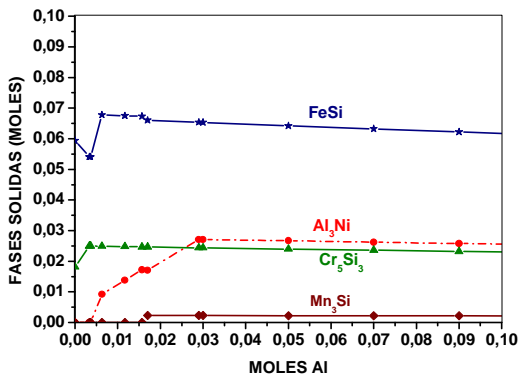
Después de estudiar la simulación termodinámica, se pueden establecer las reacciones químicas de formación de los precursores de aluminio y silicio que pueden ocurrir por reacción directa entre el Al y Si con el HCl y el H_2 , en el rango de temperatura analizado; como se puede ver en la tabla 5.3, donde están las principales reacciones químicas de formación de estos precursores y su energía libre. Como la energía libre de Gibbs es negativa, estas especies tienen una alta posibilidad de formarse, que está de acuerdo con los estudios de Mark y Swihar (140). La cantidad de Al o Si que se deposita en la capa está controlada por la difusividad de las especies gaseosas y sólidas, sin embargo, la difusividad en la fase gaseosa es mucho mayor que en la fase sólida. Por lo tanto, el proceso de revestimiento es normalmente controlado por el crecimiento por difusión en estado sólido de las capas de aluminio y/o silicio (141, 142).



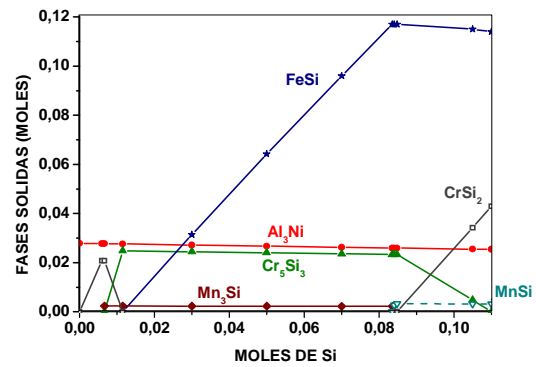
a) Moles de Al para el AISI 317



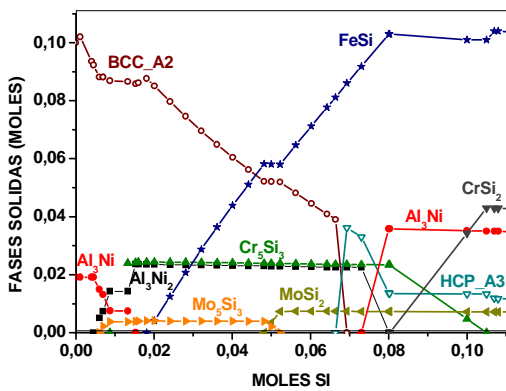
b) Moles de Al para el AISI 316



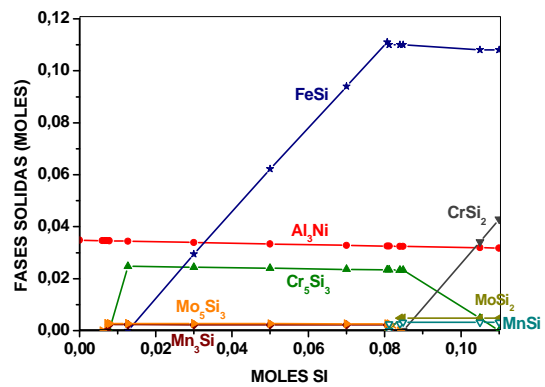
c) Moles de Al para el AISI 304



d) Moles de Si para el AISI 304



e) Moles de Si para el AISI 317



f) Moles de Si para el AISI 316

Figura 5.21. Simulación termodinámica de la formación de las fases sólidas en función del aluminio y el silicio en los tres aceros inoxidables.

Tabla 5.3. Reacciones de formación de los haluros de aluminio y silicio, con su descomposición para formar aluminio y silicio atómico (43).

Reacciones de formación de los haluros de aluminio y silicio	ΔG (KJ)	
	502 °C	552 °C
$Al(S) + 3 HCl(g) \leftrightarrow AlCl_3(g) + 1,5 H_2(g)$	-248,3	-244,76
$2Al(S) + 6 HCl(g) \leftrightarrow Al_2Cl_6(g) + 3H_2(g)$	-254,73	-247,2
$Al(S) + 2 HCl(g) \leftrightarrow AlCl_2H(g) + 0,5 H_2(g)$	-128,84	-126,05
$Al(S) + 2 HCl(g) \leftrightarrow AlCl_2(g) + H_2(g)$	-70,6	-71,46
$Al(S) + HCl(g) \leftrightarrow AlCl(g) + 0,5 H_2(g)$	-17,89	-21,52
$Si(S) + 3HCl(g) + H_2(g) \leftrightarrow ClH_3Si(g) + 2HCl(g)$	-37,69	-33,75
Reacciones para formar aluminio y silicio		
$AlClH(g) \leftrightarrow Al(s) + HCl$	-72,88	-71,25
$AlClH_2(g) + 1/2H_2(g) \leftrightarrow Al(s) + HCl + H_2$	-12,74	-14,85
$AlCl(g) + AlCl_2(g) \leftrightarrow Al(s) + AlCl_3(g)$	-159,83	-151,61
$3AlCl(g) \leftrightarrow AlCl_3(g) + 2Al(s)$	-194,45	-179,94
$2AlCl(g) \leftrightarrow AlCl_2(g) + Al(s)$	-34,73	-28,33
$ClH_3Si(g) \leftrightarrow SiCl_2(g) + HCl(g)$	-127,8	-121
$SiCl_2(g) + H_2(g) \leftrightarrow Si + 2HCl(g)$	-5,34	-5,12
$ClH_3Si(g) + 3HCl(g) \leftrightarrow SiCl_4 + 3H_2(g)$	-45,1	-42,4
$ClH_3Si(g) \leftrightarrow Si + H_2(g) + HCl(g)$	-117,5	-111,9

Los haluros de aluminio y silicio van a reaccionar con la superficie de los aceros, siendo los haluros de aluminio los que se depositen en mayor proporción que los haluros de silicio. Por tal motivo el recubrimiento tendrá una mayor proporción de aluminio que de silicio, en donde la adición de silicio está favorecida por la formación del ClH_3Si , ya que es el principal precursor de Si y responsable de la deposición de silicio en el recubrimiento. Analizando los datos de la simulación

termodinámica de las fases gaseosas y las fases sólidas, es muy probable que el silicio aumente en el revestimiento durante la co-deposición aluminio-silicio para temperaturas por debajo de los 580°C, por lo cual se seleccionó 540°C, como una posible temperatura de ensayo de co-deposición aluminio-silicio, para aumentar la cantidad de silicio en el recubrimiento.

5.2.3. Obtención de la co-deposición del aluminio-silicio sobre los aceros inoxidables austeníticos

Se realizaron pruebas preliminares de co-deposición aluminio-silicio en el reactor CVD-FBR, utilizando un lecho formado por un 5% de aluminio en polvo, 5% de silicio en polvo y 90% de lecho inerte (Alúmina); se hizo fluidizar con argón 61% y como gases activadores una mezcla de 37,1% de hidrógeno y 1,9% de ácido clorhídrico, por un tiempo de 90 minutos a 580°C, ya que para esta temperatura, con ese tiempo de deposición y con estas cantidades de gases activos y neutros, se obtenían las mejores condiciones de deposición para el recubrimiento de aluminio. Con las condiciones anteriores se logra buenos recubrimientos, de aproximadamente 12 μm (+/- 4 μm), pero la cantidad de silicio que se incorpora al recubrimiento es inferior al 0,5%, por lo cual se procedió a cambiar la relación de silicio – aluminio hasta 9% Silicio y 1% aluminio, pero sólo se obtenían recubrimientos de aluminio con mínimas cantidades de silicio. Por lo anterior se procedió a cambiar las cantidades de gases activos de HCl/H₂ de 1/19 hasta 1/14, cambiando las cantidades de aluminio - silicio en el lecho desde 5% de aluminio hasta 1% y de silicio desde 5% hasta 9%, para lograr la incorporación del silicio, pero a 580°C no se logró; sólo se obtenían recubrimientos de aluminio, además no se disminuyó más la relación HCl/H₂ por que se clorinan los recubrimientos. También se procedió a disminuir el tiempo de deposición hasta 45 minutos pero no se obtuvieron recubrimientos homogéneos y la ganancia de silicio seguía siendo mínima.

Como la incorporación del silicio era mínima en la co-deposición aluminio-silicio, se procedió a analizar con detenimiento la simulación termodinámica y fuentes bibliográficas, para llegar a la determinación de bajar la temperatura de deposición a 540°C, ya que había mayor cantidad de ClH_3Si , por lo tanto habría mayor posibilidad de que se depositara el silicio y además la activación térmica sería buena, por lo que sería muy probable que se obtuvieran buenos recubrimientos aluminio-silicio. Se procedió a realizar los recubrimientos variando los gases activos, las cantidades de aluminio y silicio en el lecho y los tiempos de deposición, hasta obtener la co-deposición aluminio-silicio. Los mejores recubrimientos de aluminio-silicio se obtuvieron cuando se realizó la deposición a 540°C, con una relación de gases activos de HCl/H_2 :1/15,3, con 2,5 g de aluminio y 7,5 g de silicio en el lecho y una relación de 50% gases activos, 50% gases neutros.

La co-deposición de aluminio-silicio se logró bajo los parámetros antes mencionados y se procedió a cambiar la temperatura de 540 a 560 y 520, ya que a 580 no se obtenía la incorporación del silicio en el recubrimiento. Los otros parámetros se mantuvieron constantes para observar sólo la influencia de la temperatura, pero no se lograron capas homogéneas, ya que al cambiar la temperatura esta afecta la co-deposición del aluminio-silicio, por tanto para obtener una nueva co-deposición habría que variar la cantidad de gases activos H_2/HCl y gases neutros, por lo tanto no se tendría la influencia de la temperatura si no una nueva deposición con otras condiciones y el revestimiento podría tener otra composición diferente.

El posible mecanismo de crecimiento de la capa de aluminio-silicio durante la deposición por CVD-FBR, se produce por la interacción de los precursores gaseosos de aluminio y silicio con los sustratos metálicos dentro del reactor. Estos precursores de aluminio y silicio son los encargados de transportar los átomos de aluminio y silicio hasta la superficie del acero inoxidable. En los

primeros instantes en la interfase gas - sustrato, se genera la absorción de los cloruros de aluminio y silicio sobre la superficie, para luego reaccionar y descomponerse sobre la superficie y de esta forma depositar el aluminio y el silicio, de acuerdo a las reacciones mostradas en la tabla 5.3. El crecimiento de esta capa de aluminio-silicio está controlado inicialmente por cinética química de la superficie en un proceso de reacción-difusión. Éste proceso físico químico permite el crecimiento de un compuesto sólido, en la interfase sustrato-gas formado principalmente por FeAl_2Si , Fe_2Al_5 y FeAl_2 . Después de formarse una capa delgada es posible que el mecanismo de crecimiento del recubrimiento ya no esté controlado por el proceso de reacción-difusión sino por la difusión de los elementos de aleación del recubrimiento y del sustrato. Este cambio se evidencia porque disminuye el crecimiento de la capa, ya que la incorporación del Si y Cr a las estructuras del Fe_2Al_5 y FeAl_2 dificulta la difusión de los átomos de Al a través de la capa. Esto hace que la cantidad de átomos de aluminio en la interfase sea menor, lo que ocasiona que el proceso de crecimiento sea más lento. En la figura 5.22, se observa el esquema del posible mecanismo de crecimiento de la capa de aluminio-silicio.

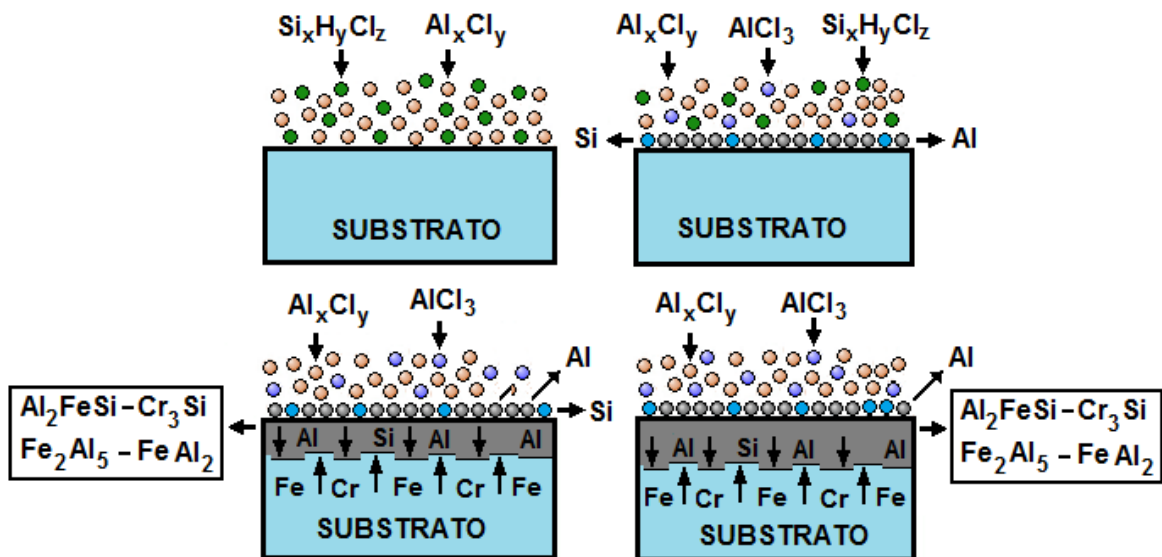


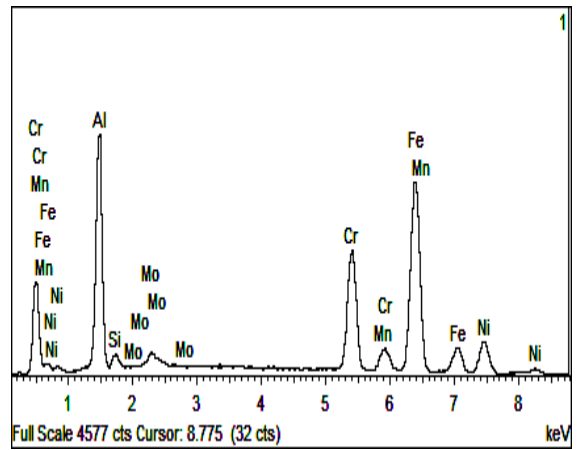
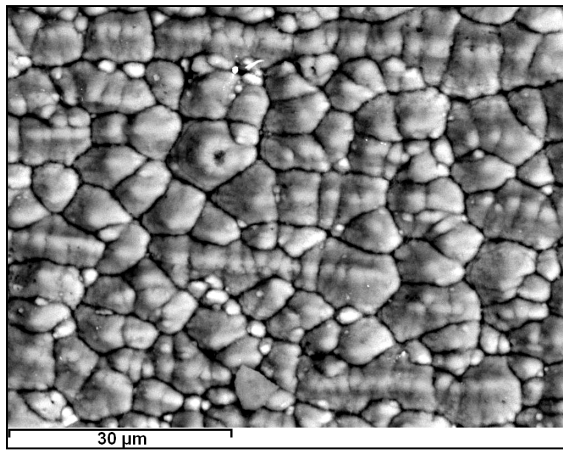
Figura 5.22. Esquema del posible mecanismo de crecimiento de la capa de aluminio-silicio.

5.2.4. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio.

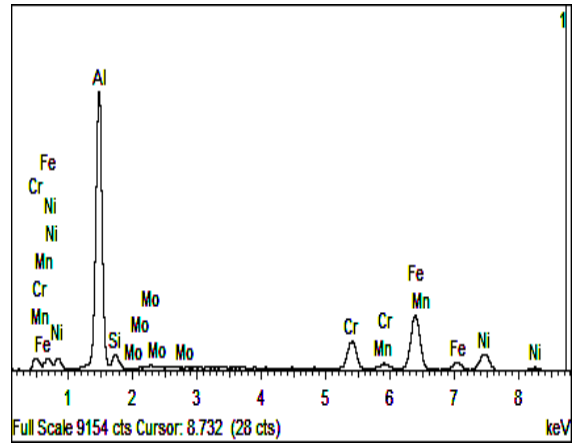
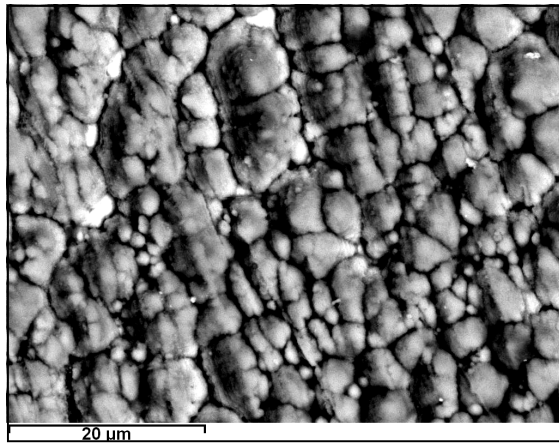
La morfología de los recubrimientos de aluminio-silicio se analizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La composición se estudió mediante EDAX y la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (XRD) en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante, la cual fue realizada usando una radiación con ánodo de cobre ($\text{Cu}_{K\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Se escogieron los recubrimientos que se hicieron a 540°C y con un tiempo de exposición de 60 minutos, ya que eran los recubrimientos que presentaban las mejores características, debido a que con 45 minutos eran muy delgados, al igual que a 90 minutos, ya que el espesor de estos recubrimientos tienen un comportamiento Gaussiano y su máximo está alrededor de 60 minutos. Estas capas crecen bajo un régimen que es controlado por el transporte de masa de las especies gaseosas reactantes (precursores) a través de la capa límite gaseosa en la superficie del substrato (90, 143, 144, 145).

5.2.4.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

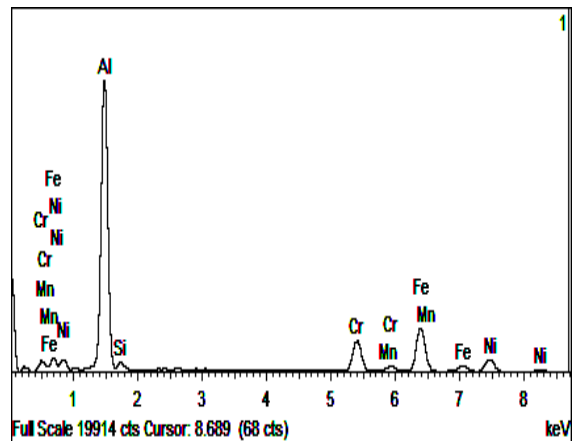
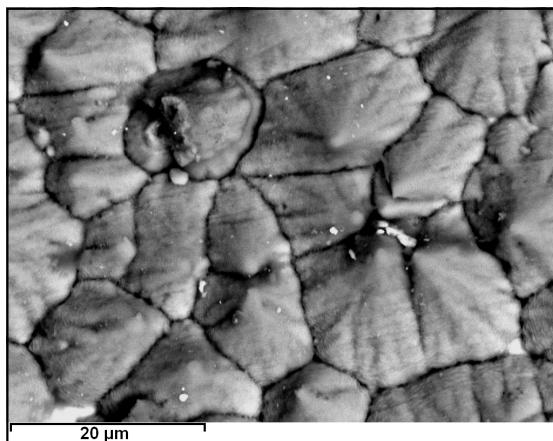
La morfología de los recubrimientos de aluminio-silicio se estudió por medio de esta técnica, para evaluar sus características y el efecto del tratamiento térmico del revestimiento sobre los tres aceros inoxidables austeníticos. En la figura 5.23, se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros inoxidables austeníticos, por medio de la técnica de electrones retro dispersados y el gráfico de la composición química según el análisis EDAX. En estas imágenes se puede apreciar una ligera forma cónica del crecimiento del recubrimiento y en la figura 5.23a, se puede ver el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 317, el cual tiene una forma irregular en forma de conos con diferentes tamaños, con una composición en porcentaje atómico de 62,52% aluminio, 17,6% hierro, 7,51% níquel, 6,76% cromo, 4,51% silicio, 0,68% manganeso y 0,42% molibdeno.



a) Aspecto superficial del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 317.



b) Aspecto superficial del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 316.



c) Aspecto superficial del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 304.

Figura 5.23. Imágenes superficiales de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros inoxidables AISI 317, AISI 316 y AISI 304.

En la figura 5.23b, está el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 316, este es el recubrimiento que tiene los conos más pequeños de los tres recubrimientos y su composición es 54,59% aluminio, 24,35% hierro, 8,05% níquel, 7,67% cromo, 3,62% silicio, 0,62% manganeso y 1,10% molibdeno. En la figura 5.23c, está el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 304, este es el recubrimiento que tiene los conos más grandes de los tres aceros y tiene más definida la forma piramidal del revestimiento; su composición en porcentaje atómico es 67,88% aluminio, 15,03% hierro, 6,21% níquel, 6,76% cromo, 3,59% silicio y 0,33% manganeso.

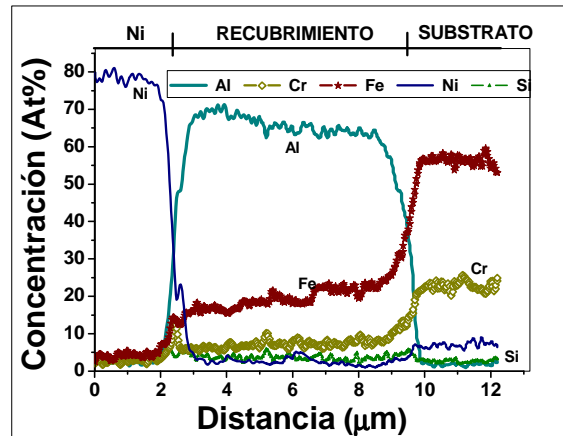
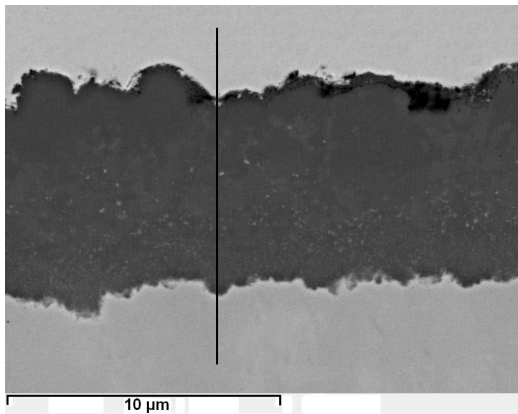
En la figura 5.24 se observa el corte transversal del recubrimiento aluminio-silicio para los tres aceros inoxidable austeníticos. Los recubrimientos aluminio-silicio tienen un espesor de 8,5 micras (+/- 2 micrones), siendo más delgados que los recubrimientos de aluminio unas 2,5 veces, esto se puede deber a que la incorporación del silicio en el recubrimiento disminuye la difusión del aluminio a través de la capa de Fe_2Al_5 bajando la velocidad de crecimiento de la capa. En el perfil de línea para el acero AISI 317 recubierto con Al-Si, de la figura 5.24a, se puede apreciar que el Fe_2Al_5 está distribuido mayoritariamente en todo el recubrimiento, aunque está en mayor proporción en el exterior del recubrimiento y en menor proporción en el interior, en la interfase substrato-recubrimiento, además también se han identificado otros compuestos que están distribuidos en todo el revestimiento como el Al_2FeSi , Cr_3Si , $AlCrFe$ y $AlFeNi$.

En la figura 5.24b, corresponde al acero AISI 316 recubierto, se observa una mayor difusión del aluminio hacia el interior del substrato y del hierro hacia el recubrimiento, existiendo una disminución del aluminio y un incremento secuencial del hierro con una pendiente menos pronunciada que para el recubrimiento en el acero AISI 317. En la figura 5.24c, se puede ver la capa formada sobre el acero AISI 304, donde se encuentran los mismos compuestos que en la capa del acero AISI 317. En los recubrimientos aluminio-silicio para los

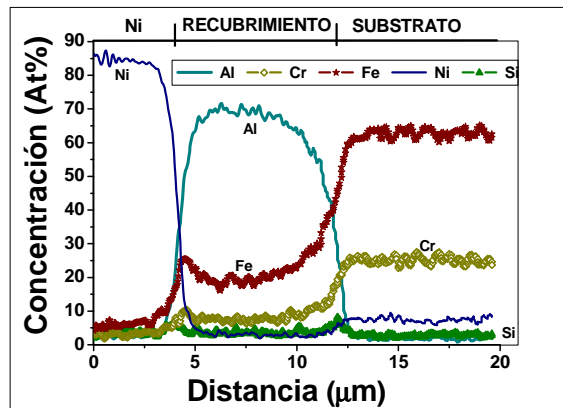
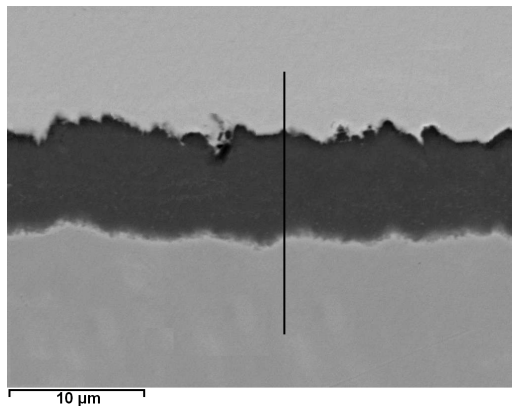
aceros AISI 317 y AISI 316 hay pequeñas cantidades de molibdeno y manganeso; alrededor del 2% en concentración atómica de cada elemento, pero no se han representado en el análisis de línea, para que la gráfica no se vea tan cargada y se pueda apreciar mejor los otros elementos que son más relevantes. El recubrimiento del acero AISI 304 tiene alrededor del 1% en concentración atómica de manganeso, pero tampoco se puso para no cargar la figura.

El comportamiento y las cantidades de los elementos como aluminio, hierro, cromo y níquel en los recubrimientos aluminio-silicio son muy similares a los recubrimientos de aluminio sobre los aceros inoxidable austeníticos, ya que siguen una tendencia similar. Además, el silicio se encuentra en solución sólida dentro de la red cristalina de los compuestos inter metálicos y no afectan sustancialmente su estructura cristalina, pero sí disminuye el crecimiento de los compuestos inter metálicos de aluminio, ya que el silicio facilita la formación de $Fe_xSi_yAl_z$ que actúa como barrera de difusión y restringe el crecimiento de la capa de Fe_2Al_5 (131, 132, 145).

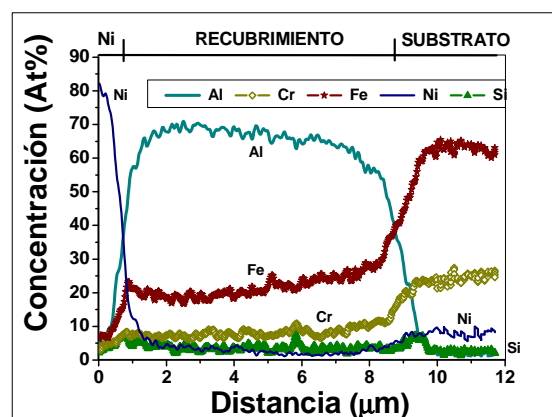
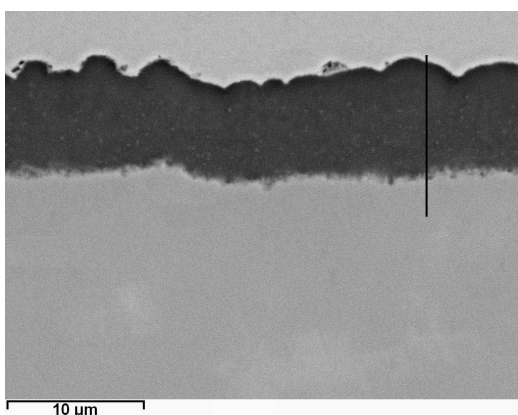
En el recubrimiento aluminio-silicio aparecen algunos compuestos iguales y otros compuestos distintos que en el recubrimiento de aluminio según se pudo constatar con los análisis de difracción de rayos X. La mayor cantidad de silicio se encuentra en la parte superior del revestimiento, ya que el silicio casi no difundió hacia el interior del recubrimiento, sin embargo, hubo una mayor difusión hacia el interior del aluminio, y hacia el exterior del hierro y el cromo. Además la cantidad de aluminio se reduce desde el exterior hacia el interior del recubrimiento, mientras que el hierro y el cromo lo hace en sentido inverso (49).



a) Corte transversal del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 317.



b) Corte transversal del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 316.



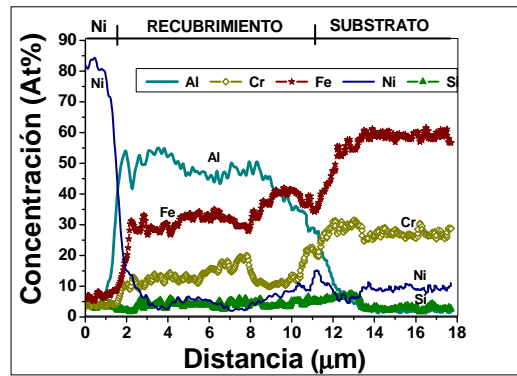
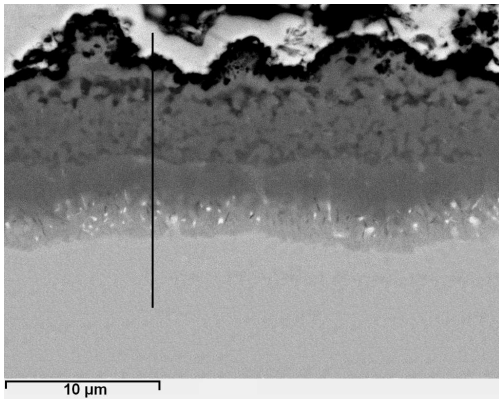
c) Corte transversal del recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 304.

Figura 5.24. Corte transversal del recubrimiento de aluminio-silicio sobre los acero inoxidable austeníticos y sin tratamiento térmico.

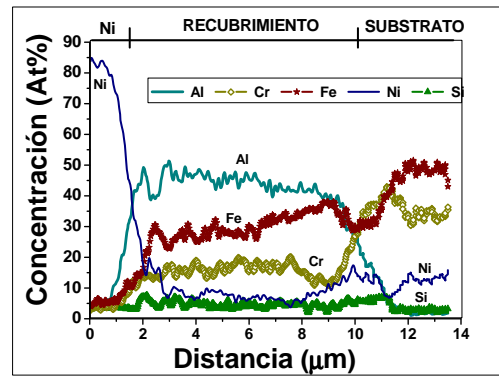
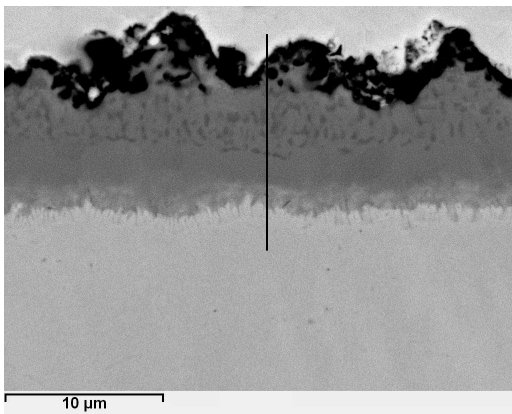
5.2.4.1.1. Evaluación del efecto del tratamiento térmico sobre los recubrimientos de aluminio-silicio por microscopía electrónica de barrido

Los recubrimientos aluminio-silicio fueron tratados térmicamente de manera similar que los recubrimientos de aluminio, para mejorar sus propiedades mecánicas y su comportamiento frente a la oxidación, por la inter difusión de los elementos de aleación. En la figura 5.25 se puede observar el corte trasversal de los recubrimientos aluminio-silicio con tratamiento térmico para los tres aceros inoxidable austeníticos y se puede apreciar como varía la composición del revestimiento en función del espesor. En la figura 5.25a, para el recubrimiento sobre el acero AISI 317 se observan tres zonas, una de 6 μm aproximadamente compuesta por el FeAl, Al_2FeSi , Cr_3Si , AlCrFe y AlFeNi, en donde el FeAl está en mayor proporción en la parte externa de la capa, en las zonas más oscuras el contenido de aluminio (FeAl) es menor, y en la zona gris de 3 μm , la cantidad de aluminio disminuye drásticamente y el hierro aumenta; luego sigue una franja de 1 μm , rica en níquel que puede contener AlFeNi y termina con una zona de 2 μm dentro del substrato que se forma por la difusión del aluminio, además en el substrato se aprecia algunas zonas claras ricas en molibdeno.

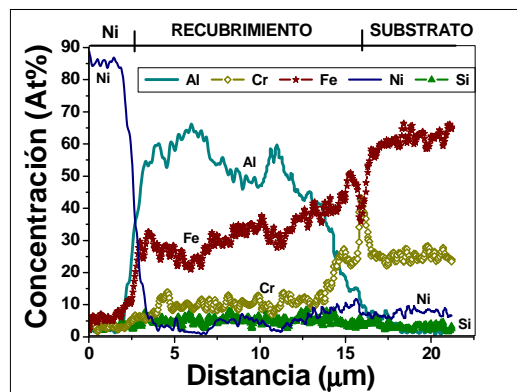
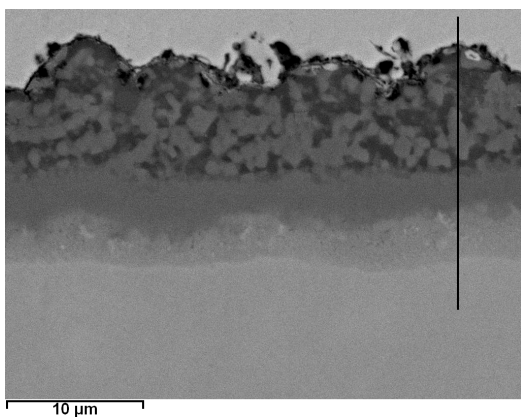
En la figura 5.25b, se observa el recubrimiento aluminio-silicio tratado térmicamente para el acero AISI 316, este revestimiento está compuesto por una capa exterior de 6 μm aproximadamente, compuesta por el FeAl, Al_2FeSi , Cr_3Si , AlCrFe₂ y AlFeNi, en donde el FeAl está en mayor proporción en la parte externa de esta capa; en esta capa hay zonas más oscuras, que son menos ricas en aluminio (FeAl); le sigue una capa de color gris oscuro de 2 μm aproximadamente en donde el aluminio empieza a disminuir y el hierro junto con el cromo y el níquel aumentan, además el máximo del níquel está entre la capa gris oscuro y la capa gris claro que está a continuación, la cual se forma por la difusión del aluminio dentro del substrato.



a) Recubrimiento aluminio-silicio en acero AISI 317 con tratamiento térmico.



b) Recubrimiento aluminio-silicio en acero AISI 316 con tratamiento térmico.



c) Recubrimiento aluminio-silicio en acero AISI 304 con tratamiento térmico.

Figura 5.25. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio-silicio con tratamiento térmico para los tres aceros inoxidables austeníticos.

En la figura 5.25b, muestra el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 316, y no se aprecian poros en la interfase recubrimiento-substrato generado por el efecto Kirkendal que se observó para el revestimiento de aluminio. El recubrimiento aluminio-silicio tratado térmicamente sobre el acero AISI 304 se observa en la figura 5.25c, el cual tiene las misma tres zonas que los dos aceros anteriores y con los mismos compuestos. En este revestimiento la zona externa tiene 9 micras, seguida de 2,8 micras de la zona gris oscura y termina con la zona de 3,2 micras de gris más claro, que corresponde a la difusión del aluminio sobre el substrato.

5.2.4.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio por difracción de rayos X (DRX)

Se identificaron las fases presentes en los recubrimientos de aluminio-silicio depositados por FBCVD, por medio de la difracción de rayos X (DRX) en los tres aceros inoxidables austeníticos. Los principales picos fueron determinados utilizando los patrones de la JCPDS (Joint Comité on Powder Diffraction Standards) (135). En las figuras 5.26, 5.27 y 5.28 están los principales picos de las fases encontradas en los recubrimientos aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico, para los tres aceros inoxidables austeníticos.

En la figura 5.26 se observan los difractogramas de incidencia rasante para el acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico. En esta figura se ve que las fases presentes en el recubrimiento sin tratamiento térmico tienen una mayor cantidad de aluminio que el recubrimiento tratado térmicamente, además se aprecia el cambio de compuestos inter metálicos, ya que en el recubrimiento sin tratamiento térmico hay Al_5Fe_2 , $FeAl_2$, Al_2FeSi , Cr_3Si , $AlCrFe_2$ y Al_5FeNi , después del tratamiento térmico desaparece el Al_5Fe_2 y se forma el $FeAl$, además como se observo en el corte transversal de este

recubrimiento, se ve claramente que disminuyó el porcentaje de aluminio y se incrementan los porcentajes de hierro, cromo y níquel, por lo tanto las fases que tienen estos elementos se vuelven más estables.

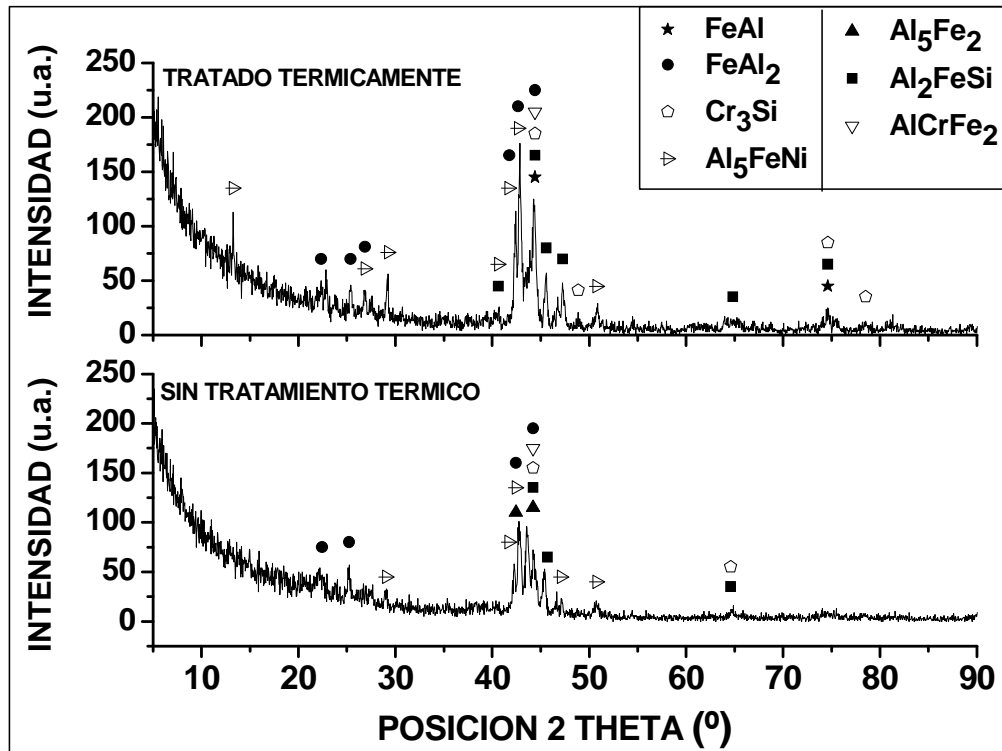


Figura 5.26. Difractogramas de incidencia rasante para el acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico.

En la figura 5.27, se observan los difractogramas de incidencia rasante para el acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico, en donde se ve como ocurren los mismos cambios en los compuestos inter metálicos de aluminio, que en el recubrimiento aluminio-silicio para el acero AISI 317, aunque se observa que tienen una mayor intensidad el FeAl. Se puede ver como el pico del Fe₂Al₅ y FeAl₂ disminuye de tamaño en comparación con el difractograma anterior, por lo tanto estos componentes están en menor proporción para este acero, esto corrobora el análisis de línea realizado por EDAX.

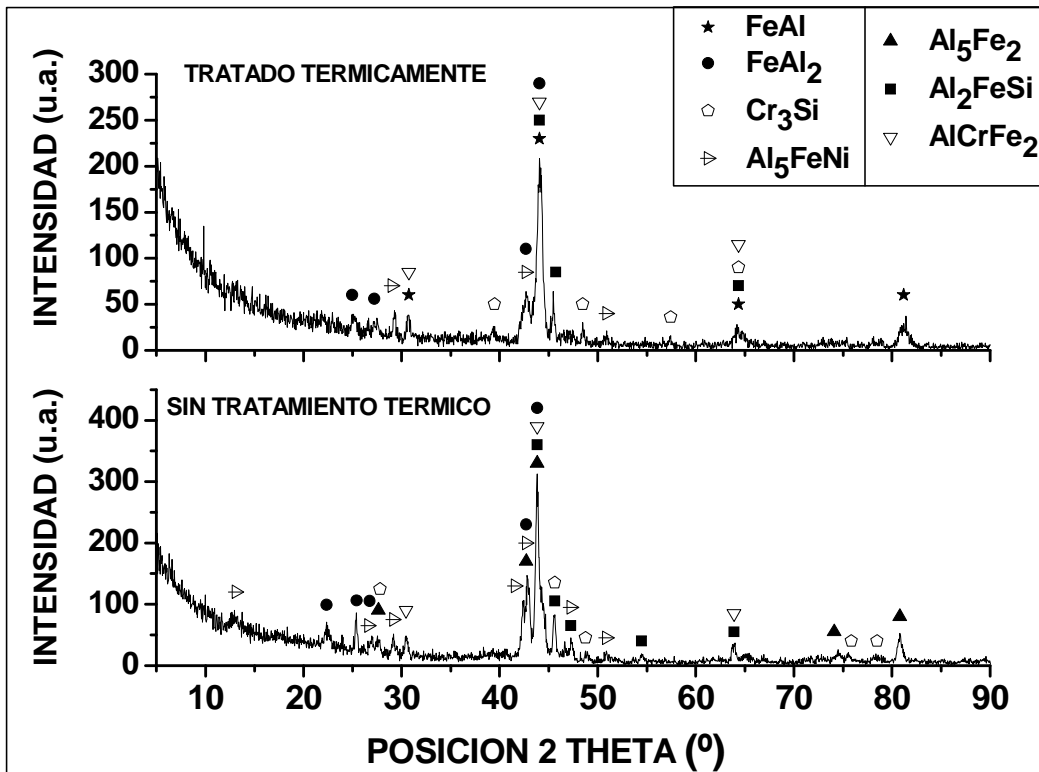


Figura 5.27. Difractogramas de incidencia rasante para el acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico.

En la figura 5.28, se observan los difractogramas de incidencia rasante para el acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico, en donde se ve que como disminuyen o desaparecen las fases con mayor de aluminio después del tratamiento térmico, además se observa una mayor transformación del Fe₂Al₅ y FeAl₂ en FeAl, ya que el pico del FeAl es más intenso, que en los recubrimientos de los aceros anteriores y los picos del Fe₂Al₅ desaparecen y los picos del FeAl₂ son pocos y muy pequeños.

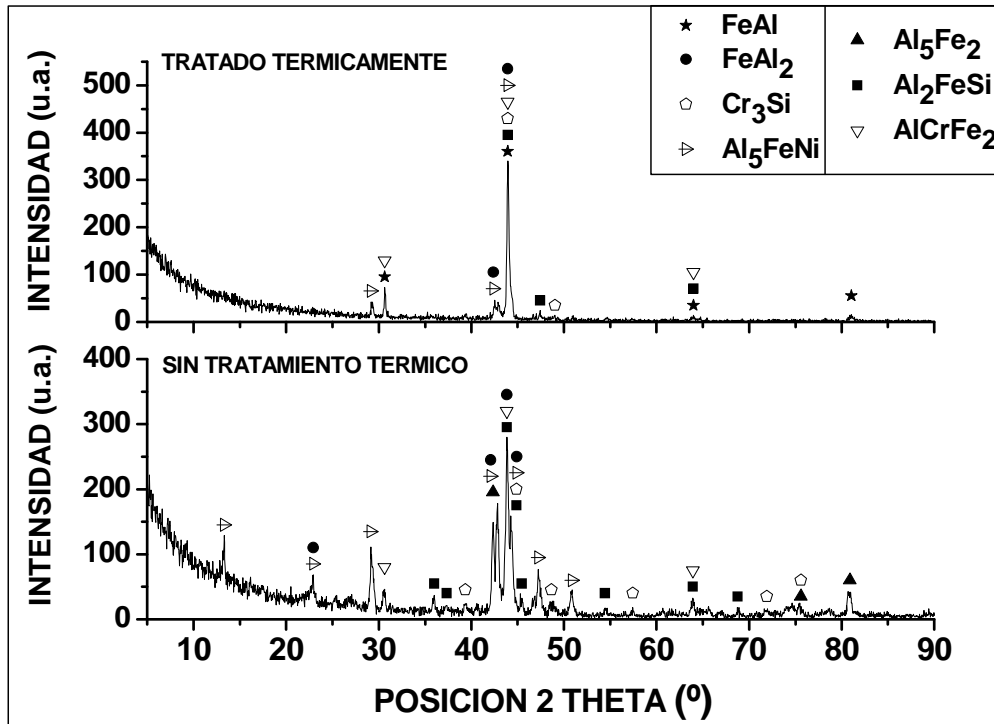


Figura 5.28. Difractogramas de incidencia rasante para el acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio con y sin tratamiento térmico.

El tratamiento térmico favoreció la transformación de las fases ricas en aluminio, en otras con mayor contenido de hierro, con lo cual el recubrimiento mejora sus propiedades mecánicas y su resistencia a la corrosión; esto mismo ocurrió en los recubrimientos de aluminio. Para terminar, se puede concluir que por medio del proceso FBCVD se pueden obtener recubrimientos de aluminio-silicio de 10 μm de espesor, para la temperatura de deposición de 540°C y un tiempo de deposición de 1 hora, además, después de un tratamiento térmico estas capas pueden crecer hasta 14 μm de espesor, ya que aparece una zona de inter difusión dentro del sustrato. La simulación termodinámica es una buena herramienta para seleccionar las condiciones de trabajo y conocer los haluros de aluminio y silicio que están llevando la deposición del revestimiento, aunque en la simulación termodinámica de las especies sólidas, los compuestos formados durante la

deposición no fueron los mismos que aparecieron en la simulación termodinámica. En la tabla 5.4, están las fases sólidas que se forman durante la deposición del recubrimiento de aluminio y aluminio-silicio, como también las fases que se forman durante el tratamiento térmico.

Tabla 5.4. Fases sólidas encontradas en los recubrimientos de aluminio y aluminio - silicio por DRX.

RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO		
Acero inoxidable	Recubrimiento sin tratamiento térmico	Recubrimiento tratado térmicamente
AISI 317	Al ₁₃ Fe ₄ , Fe ₂ Al ₅ , FeAl ₂ , Al ₅ FeNi, Fe ₂ AlCr y FeAl	FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅ , Fe ₂ AlCr, FeAl Al _{0,99} Fe _{0,99} Ni _{0,02} , AlNi ₃ ,
AISI 316	Al ₁₃ Fe ₄ , Fe ₂ Al ₅ , FeAl ₂ , Al ₅ FeNi, Fe ₂ AlCr y FeAl	FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅ , Fe ₂ AlCr, FeAl Al _{0,99} Fe _{0,99} Ni _{0,02} , AlNi ₃
AISI 304	Al ₁₃ Fe ₄ , Fe ₂ Al ₅ , FeAl ₂ , Al ₅ FeNi, Fe ₂ AlCr y FeAl	FeAl ₂ , Fe ₂ Al ₅ , Fe ₂ AlCr, FeAl Al _{0,99} Fe _{0,99} Ni _{0,02} , AlNi ₃
RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO - SILICIO		
Acero inoxidable	Recubrimiento sin tratamiento térmico	Recubrimiento tratado térmicamente
AISI 317	Al ₅ Fe ₂ , FeAl ₂ , Al ₂ FeSi, Cr ₃ Si, AlCrFe ₂ y Al ₅ FeNi	FeAl, FeAl ₂ , Al ₂ FeSi, Cr ₃ Si, AlCrFe ₂ y Al ₅ FeNi
AISI 316	Al ₅ Fe ₂ , FeAl ₂ , Al ₂ FeSi, Cr ₃ Si, AlCrFe ₂ y Al ₅ FeNi	FeAl, FeAl ₂ , Al ₂ FeSi, Cr ₃ Si, AlCrFe ₂ y Al ₅ FeNi
AISI 304	Al ₅ Fe ₂ , FeAl ₂ , Al ₂ FeSi, Cr ₃ Si, AlCrFe ₂ y Al ₅ FeNi	FeAl, FeAl ₂ , Al ₂ FeSi, Cr ₃ Si, AlCrFe ₂ y Al ₅ FeNi

6. EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN EN VAPOR DE LOS RECUBRIMIENTOS DE ALUMINIO Y ALUMINIO-SILICIO

El poder trabajar a alta temperatura tiene gran importancia en muchas industrias como la química, energética, transporte y aeroespacial entre otras, ya que un aumento de la temperatura de operación, generalmente conlleva a una mayor eficiencia en los procesos, con lo cual se aumenta la productividad de las empresas y se obtienen mayores beneficios económicos. En este capítulo se analizan los resultados obtenidos de la exposición en vapor de agua de los substratos AISI 317, AISI 316 y AISI 304, sin recubrimiento y con recubrimiento de aluminio y aluminio-silicio por medio de FB-CVB. Los ensayos de oxidación se realizaron a 700 y 750°C, en un ambiente donde el vapor fue transportado hacia las muestras mediante un flujo de N₂ de 40 ml/min más 100% vapor de agua (H₂O). El tiempo de exposición para los substratos ha sido de 10 hasta 1000 horas, tomando tres probetas de cada acero a 10, 20, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1000 horas. Para los substratos con recubrimiento se sacaron las probetas cada 200 horas hasta las 1000 horas. Después de cada exposición las probetas fueron enfriadas en aire seco y se pesaron las muestras en una balanza analítica de 10⁻⁵ g de precisión. La morfología de las capas de óxidos fueron analizados por SEM y la composición de los óxidos formados se estudiaron mediante EDAX y la estructura cristalina mediante XRD en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante.

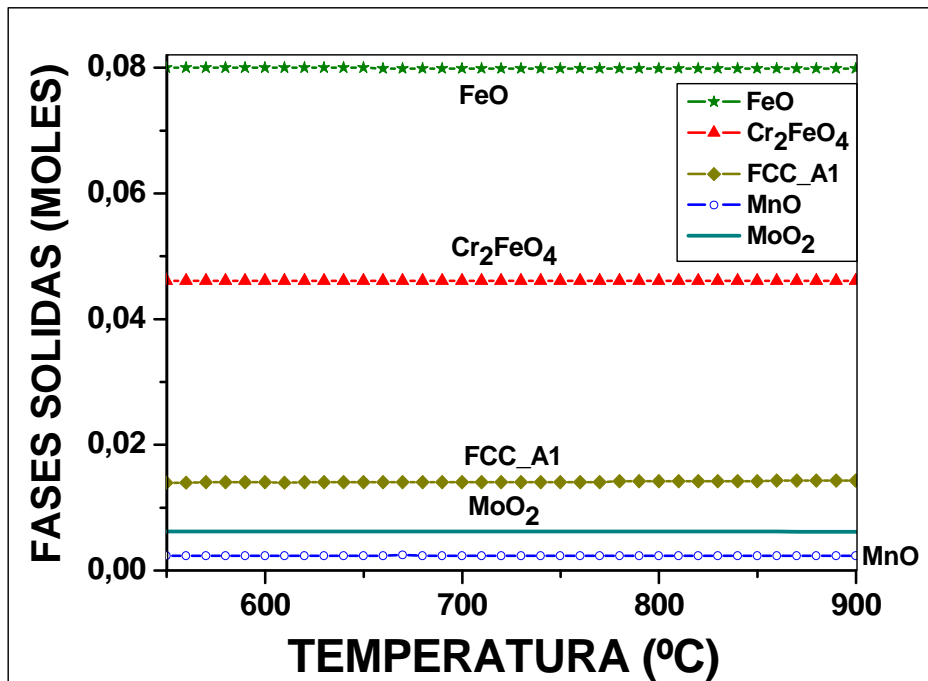
6.1 Oxidación en vapor de agua de los substratos de los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

En esta sección se analizará el comportamiento de los substratos de los aceros inoxidables austeníticos después de ser expuestos en vapor de agua a 700 y 750°C. Para comprender mejor el comportamiento de estos aceros se realizó una simulación termodinámica para comparar los resultados de la simulación con los datos que se obtenían en la oxidación en el loop de vapor.

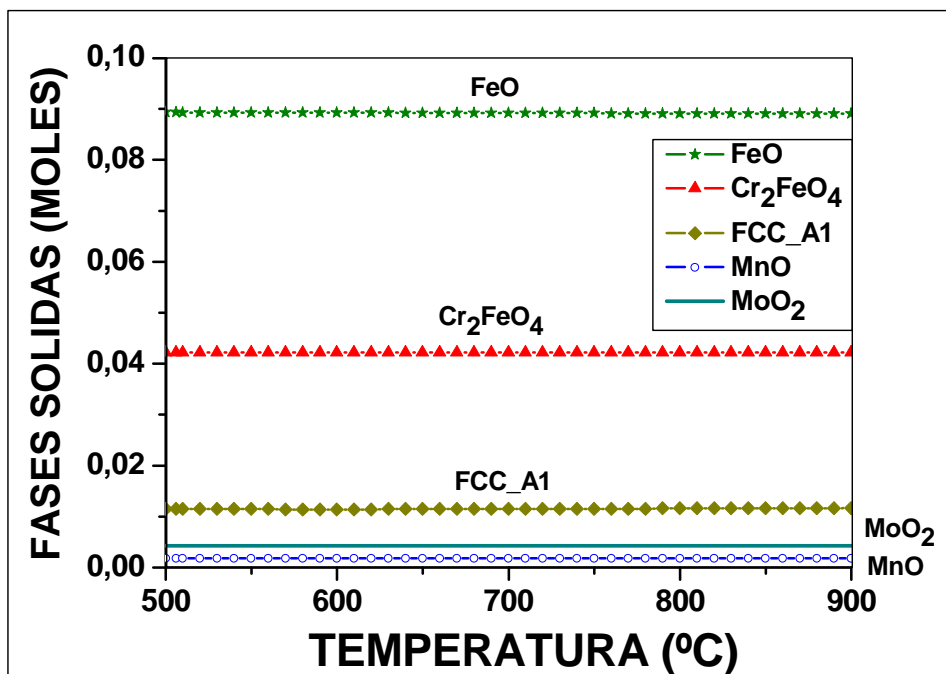
6.1.1. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua de los substratos de los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

Se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua de los substratos para conocer las posibles fases sólidas y gaseosas que se podrían formar entre 550 y 900°C en presencia de una ambiente con 100% vapor de agua y una atmosfera de presión. En la figura 6.1 se observan las fases sólidas que se pueden formar durante la oxidación en vapor, para los tres aceros inoxidable. Los tres aceros tienen un comportamiento muy similar y presentan las mismas fases, pero en cantidades diferentes con una variación alrededor del 10%.

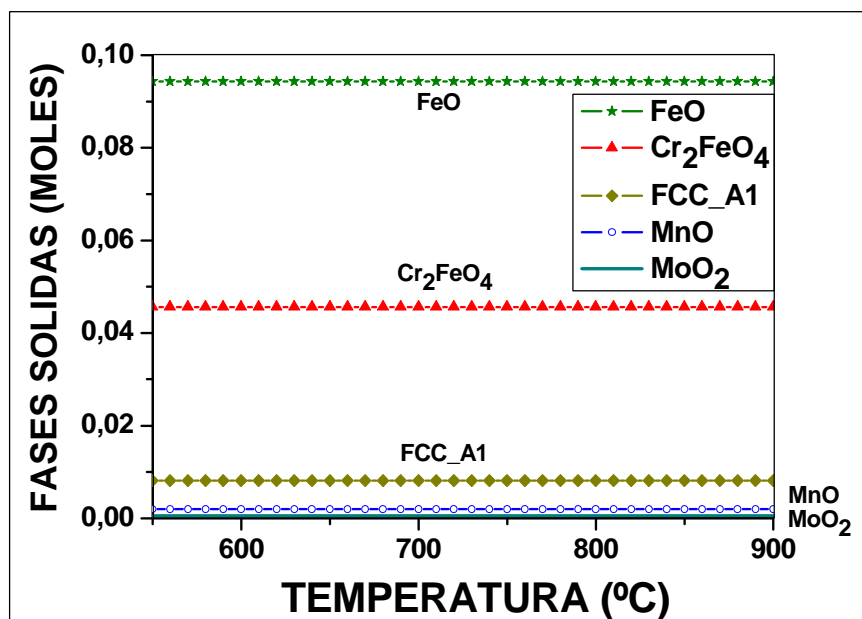
En la figuras 6.1, se puede observar que para los tres aceros aparece la hematita (FeO) como la fase en mayor proporción, le sigue una espinela mixta de óxidos de hierro y cromo como el Cr_2FeO_4 , continua con la fase FCC_A1 que está compuesta por $\text{Ni}_{0,922}\text{Fe}_{0,077}$ más algunas trazas de molibdeno, manganeso, nitrógeno, cromo y oxígeno, en menor cantidad se forma el dióxido de molibdeno y el MnO, para los aceros AISI 317 y 316. En el acero AISI 304 se invierte la posición de los dos últimos óxidos, ya que el último es el MoO_2 y el antepenúltimo es el MnO. Aunque la simulación termodinámica predice un comportamiento similar para los tres aceros; estos se comportaron de manera muy diferente, ya que el acero AISI 304 generó una capa rica en óxidos de cromo que es muy protector, mientras el acero AISI 316 generó una capa externa rica en óxidos de hierro y otra capa interna rica en óxidos de cromo, aunque en la simulación termodinámica con el Thermo-Calc se predijeron la aparición de estas fases, las cantidades de estas fases fueron muy distintas. El acero AISI 317 tuvo un comportamiento intermedio entre los dos aceros



a) Fases sólidas en la oxidación en vapor del acero AISI 317.



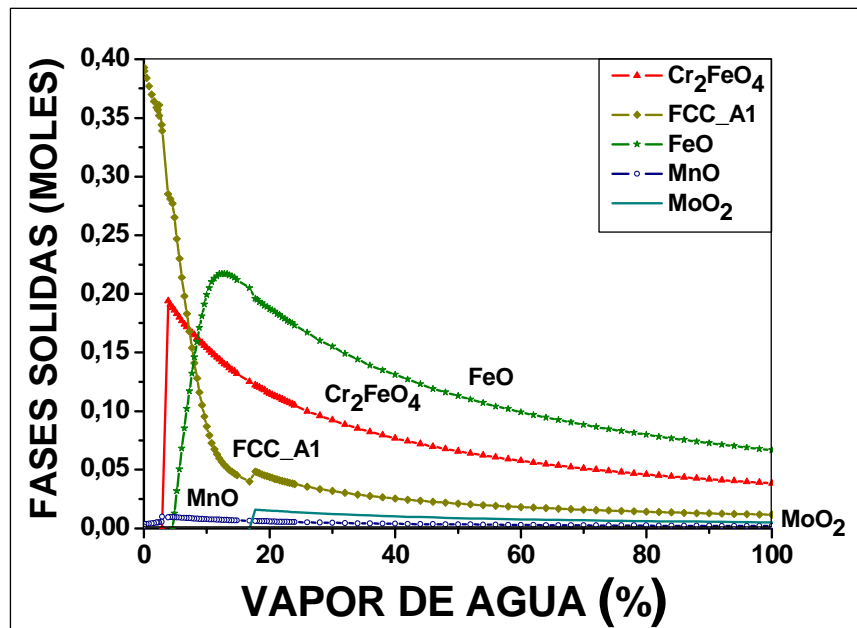
b) Fases sólidas en la oxidación en vapor del acero AISI 316.



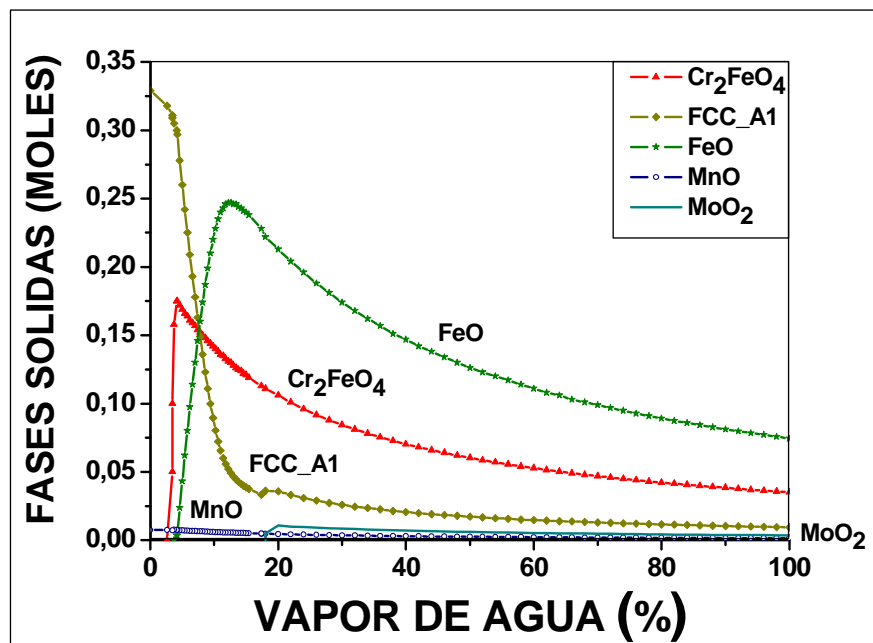
c) Fases sólidas en la oxidación en vapor del acero AISI 304.

Figura 6.1. Simulación termodinámica de las fases sólidas para los tres aceros.

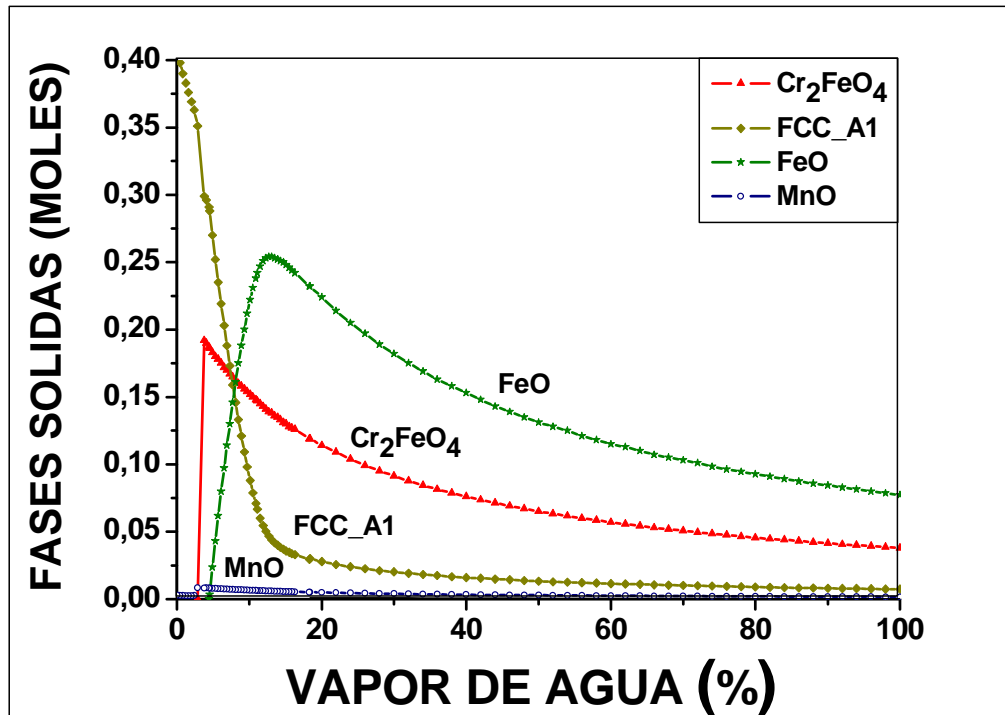
Se realizó una simulación termodinámica variando la cantidad de vapor de agua durante el proceso de oxidación, para conocer el efecto que puede tener la cantidad de vapor de agua sobre los diferentes óxidos que se pueden formar durante el proceso de oxidación. En la figura 6.2 se pueden apreciar las fases sólidas que se forman a 750°C, al aumentar el contenido de vapor de agua para los tres aceros inoxidable. En los tres aceros se observa la misma tendencia de los óxidos que se forman. Estos aceros tienen grandes cambios en los óxidos que se forman hasta el 18% de vapor, pero después se estabilizan estos óxidos y tienen a disminuir con el aumento del porcentaje del vapor de agua, siendo mayor la tendencia a disminuir para el Cr₂FeO₄ y como este óxido soporta mejor el ataque corrosivo que el FeO, el substrato quedará menos protegido, con lo cual aumentaría la velocidad de oxidación.



a) Fases sólidas de oxidación en función del vapor agua para el acero AISI 317.



b) Fases sólidas de oxidación en función del vapor agua para el acero AISI 316.



c) Fases sólidas de oxidación en función del vapor agua para el acero AISI 304.

Figura 6.2. Simulación termodinámica de las fases sólidas en función del vapor de agua para los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y AISI 317.

Se hizo la simulación termodinámica para determinar las posibles especies volátiles que se pueden formar durante la oxidación en vapor de los substratos, para entender mejor el proceso de oxidación. Como la simulación de las especies volátiles es muy similar para los tres aceros, se escogió la simulación del acero AISI 317 como se observa en la figura 6.3, donde están presentes las especies gaseosas que se podrían formar durante el proceso de oxidación en vapor entre 550 y 850°C. El hidróxido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es la especie gaseosa que se forman en mayor proporción y le siguen el hidróxido de molibdeno $\text{MoO}_2(\text{OH})$, el hidróxido níqueloso $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y el $\text{Ni}(\text{OH})$.

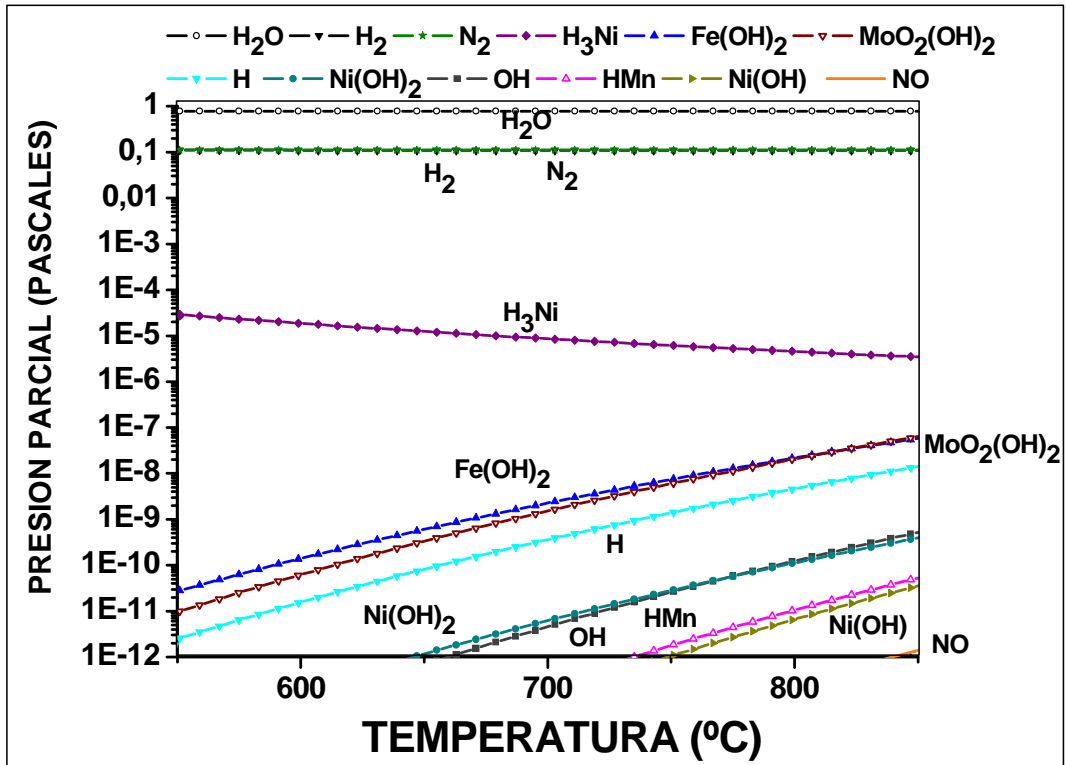
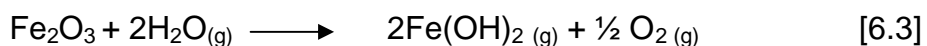
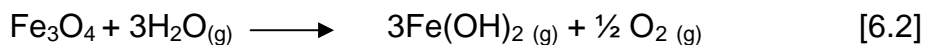
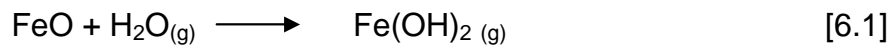
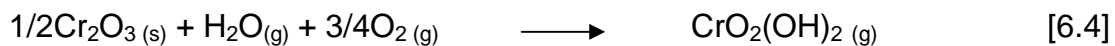


Figura 6.3. Simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de las fases gaseosas en función de la temperatura para el acero AISI 317.

En trabajos anteriores de oxidación en vapor de agua han encontrado el hidróxido ferroso Fe(OH)_2 y han planteado algunas reacciones que explican la formación de esta especie: (157,158)



Los hidróxidos de cromo no aparecen en la figura 6.3 de la simulación termodinámica, ya que las presiones parciales de estas especies son más bajas de 1×10^{-12} lo que conlleva a predecir que la reacción del óxido de cromo y el vapor de agua es muy poca para formar el hidróxido de cromo. Además durante la simulación termodinámica de las fases sólidas, la Wustita (FeO) es la fase sólida más estable y de mayor cantidad, por lo tanto, el vapor de agua no puede entrar fácilmente en contacto con el cromo de la capa de óxido y reaccionar para producir el hidróxido de cromo volátil según la siguiente reacción: (107,110, 115)



El óxido mixto de cromo no está en grandes cantidades durante la simulación termodinámica de las fases sólidas, por tal motivo la concentración de Cr en el interfase aleación/capa de óxido es muy pequeña, al punto que se podría formar una capa rica en hierro que no es protectora, debido a que el Cr está en concentraciones muy pequeñas, para mantener la capa protectora ante la oxidación y la evaporación, lo que conlleva a una oxidación catastrófica, es decir, una alta velocidad de oxidación.

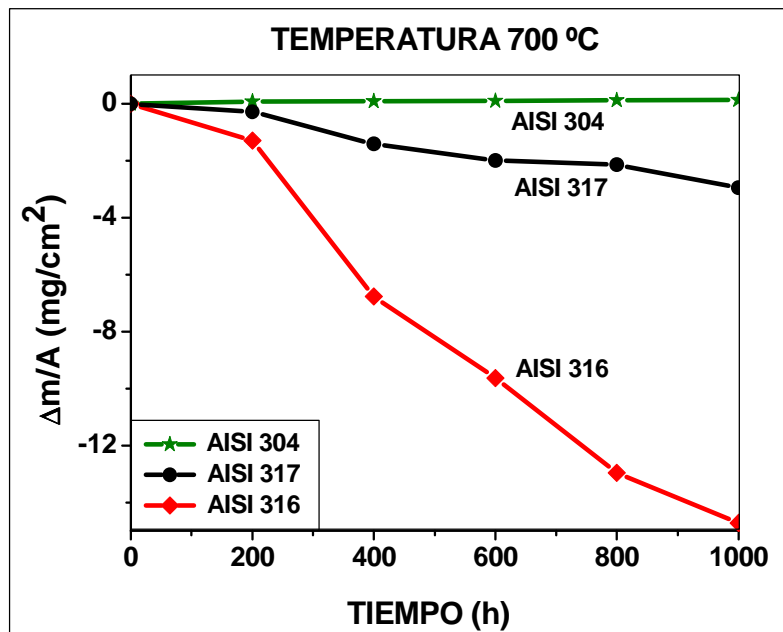
6.1.2. Oxidación en vapor de agua de los substratos de los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

La oxidación de los aceros inoxidable austeníticos AISI 317, AISI 316 y AISI 304, se llevo a cabo a temperaturas de 700 y 750°C, en un ambiente con 100% vapor de agua, con la finalidad de evaluar y comprobar los óxidos que se formaron. La exposición fue llevada desde 10 hasta 1000 horas. Después de cada exposición las probetas fueron enfriadas en aire seco y se pesaron las muestras en una balanza analítica de 10^{-5} g de precisión. En la figura 6.4, se observan las

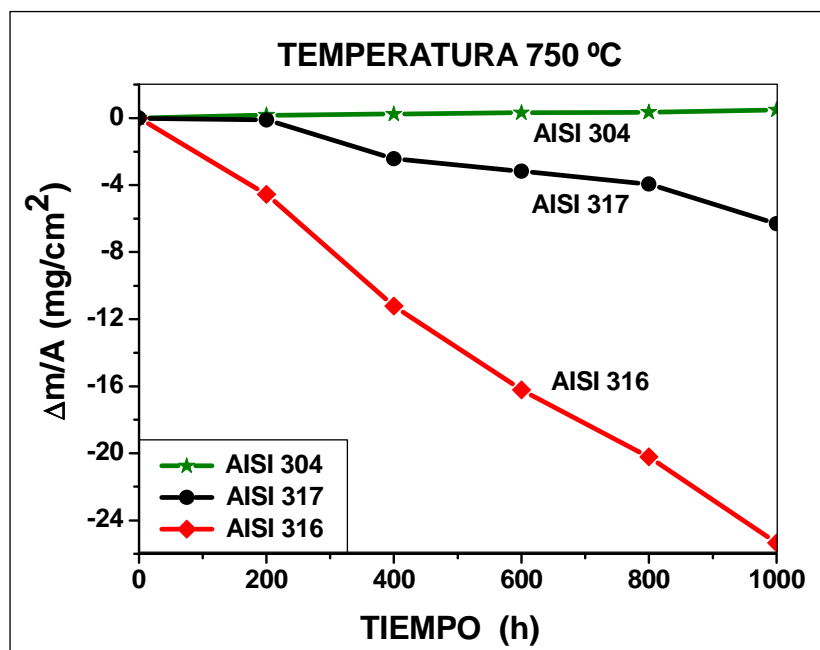
variaciones de masa por unidad de superficie de los tres aceros inoxidable austeníticos, en función del tiempo, en una atmosfera con 100% de vapor de agua, para las dos temperaturas de trabajo. El acero AISI 304 es el que mejor resiste la oxidación en vapor de agua para las dos temperaturas de trabajo, ya que solo gana un poco de peso por la formación de la capa de óxido protector con alto contenido de cromo, la cual no facilita la formación de la capa de óxido ricos en hierro. El acero AISI 316 es el que peor resiste la oxidación en vapor para las dos temperaturas de trabajo, ya que forma una capa de óxido ricos en cromo, pero rápidamente se degrada por la formación de compuestos volátiles al interaccionar la capa de cromita con el vapor de agua, produciendo la formación de hidróxidos de cromo como el $(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)_{(g)}$ o $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(g)}$, lo anterior hace que se forme una capa de óxido no protectora con alto contenido de hierro, que se desprende con facilidad. El acero AISI 317 pierde masa pero en menor cantidad que el acero AISI 316 y se puede decir que tiene un comportamiento intermedio entre el acero AISI 304 y el acero AISI 316. La velocidad de oxidación es catastrófica para los aceros AISI 316 y AISI 317. La pérdida de masa para estos dos últimos aceros casi se duplica cuando se cambia la temperatura de 700 a 750°C y para el acero AISI 304 aumenta casi tres veces su masa con el mismo cambio de temperatura.

6.1.2.1. Caracterización de los productos de la oxidación

La morfología, composición, estructura y naturaleza de las capas de óxidos fueron analizados usando las técnicas Scanning Electron Microscopy (SEM) y la composición y la estructura de los óxidos formados se estudiaron mediante Energy Dispersite Atomic X-ray (EDAX) y difracción de rayos X (XRD) en los modos θ - 2θ y ángulo rasante.



a) Aceros expuestos a 700°C en el loop de vapor de agua.



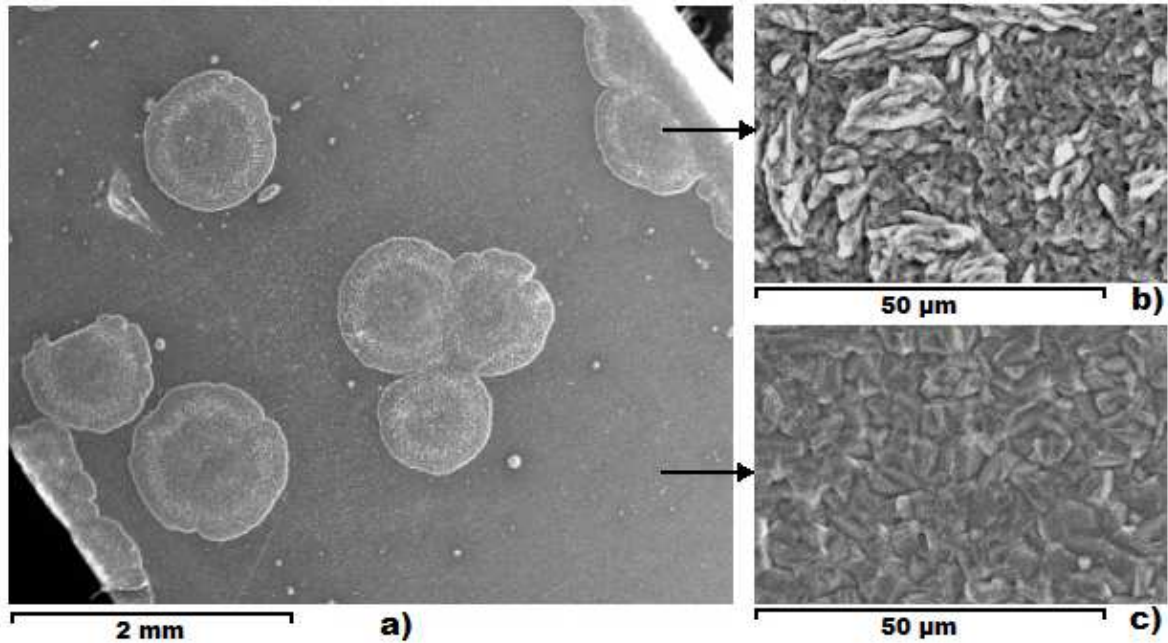
b) Aceros expuestos a 750°C en el loop de vapor de agua.

Figura 6.4. Cambio de masa en función del tiempo a 700 y 750°C en el loop de vapor de agua, para los tres aceros inoxidable austeníticos.

6.1.2.1.1. Caracterización de los productos de la oxidación de los sustratos por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los productos de oxidación se estudió por medio de esta técnica, para evaluar sus características y el efecto de la temperatura en la velocidad de oxidación de los sustratos en los tres aceros inoxidable austeníticos. Se expusieron los sustratos de los tres aceros a 700 y 750°C durante 1000 horas en un loop de vapor de agua para observar la morfología del ataque corrosivo producido y de esta forma relacionarlo con la variación de masa por unidad de superficie. En la figura 6.5a, se observa cómo se está oxidando el acero AISI 316 a 700°C, después de ser expuesto en una atmósfera de 100% vapor de agua durante 100 horas; en esta figura se ve como se forma una capa superficial de óxidos ricos en cromo y sobre estos óxidos se forman unos nódulos de óxidos ricos en hierro que crecen en forma circular. Este crecimiento de los óxidos ricos en hierro aparece en las zonas donde ha disminuido el contenido en cromo y no se pueden formar los óxidos ricos en cromo.

Los óxidos de hierro son menos protectores que los óxidos ricos en cromo, por lo que aumentan de tamaño continuamente y se unen a otros nódulos circulares de óxidos ricos en hierro formando una capa que aumenta de espesor por encima de 80 μm , se empiezan a desprender como se puede observar al lado izquierdo de la figura 6.5a, lo anterior hace que se aumenta la velocidad de corrosión. En la figura 6.5b, se observa la capa superficial de óxidos ricos en hierro que tienen forma de agujas gruesas, características de este tipo de óxidos y en la figura 6.5c, observa la capa superficial de óxidos ricos en cromo que tienen una forma globular con una granulometría un poco homogénea.

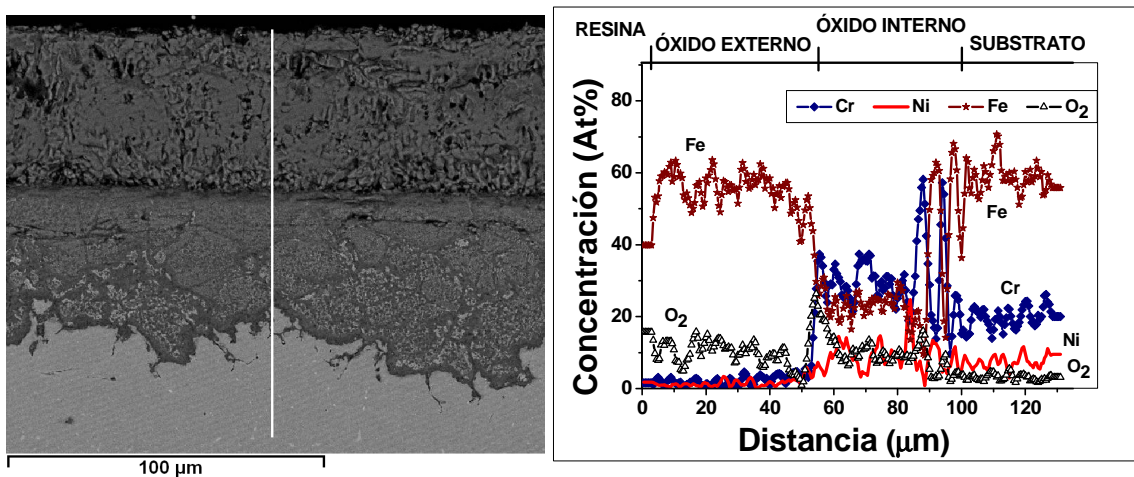


a) Aspecto superficial. b) Detalle de los óxidos de hierro. c) Detalle de los óxidos ricos en cromo.

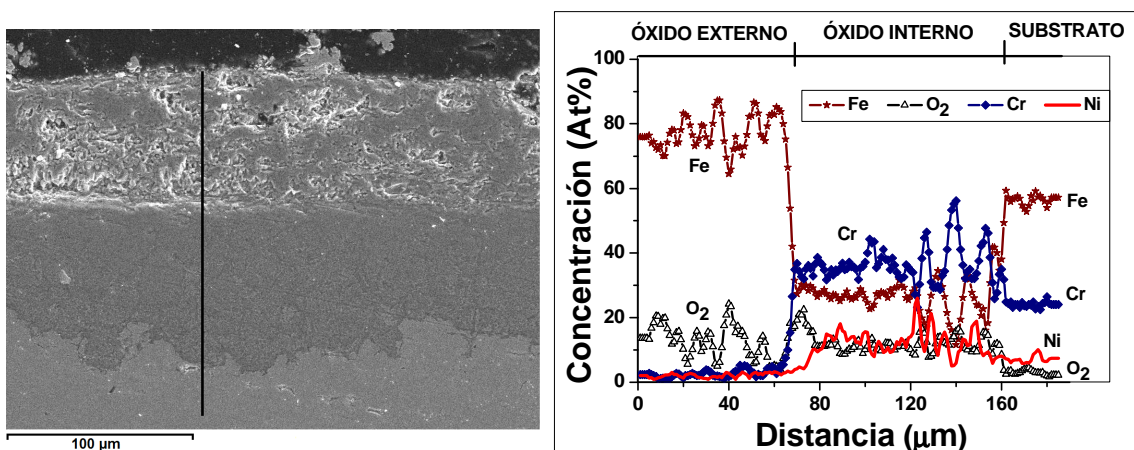
Figura 6.5. Imágenes de la superficie del acero AISI 316, oxidado a 700°C, durante 100 horas, en una atmosfera con vapor de agua.

En la figura 6.6, se observan los cortes transversales del acero AISI 316 después de 600 y 1000 horas de exposición a 700°C y 750°C, En la figura 6.6a, se ve como se forma una capa compacta y uniforme de óxido rico en cromo en la parte interior de 35 a 65 μm aproximadamente y otra capa externa con poca adherencia rica en óxidos de hierro (hematita y magnetita) de 50 μm aproximadamente, la cual además tiene muchos poros o vacíos, que facilitan el transporte interno del oxígeno, por medio del transporte del gas disociado. Esto se debe a que el hierro tiene dos niveles de valencia, en donde la estructura del óxido determina el carácter fisicoquímico de la superficie. La degradación de la capa de cromita por formación de compuestos volátiles se produce al interaccionar la capa de cromita Cr_2O_3 con el vapor de agua, produciendo la formación de hidróxidos de cromo como el $(\text{CrO}_2(\text{OH})_2)_{(g)}$ o $\text{CrO}_2(\text{OH})_{(g)}$ (159). Estos hace que se produzca una competencia entre la pérdida de Cr por la evaporación y el suministro de Cr a la

capa de óxido, como producto de la difusión de este desde la aleación, pero si la evaporación del Cr es muy alta, provocará que la concentración de Cr en la capa de óxido caiga por debajo del límite crítico, y perderá las características protectoras de la capa, ya que se formaran espinelas menos protectoras (160, 161, 162).



a) Corte transversal para el acero AISI 316 a 700°C por 600 horas.



b) Corte transversal para el acero AISI 316 a 750°C por 1000 horas.

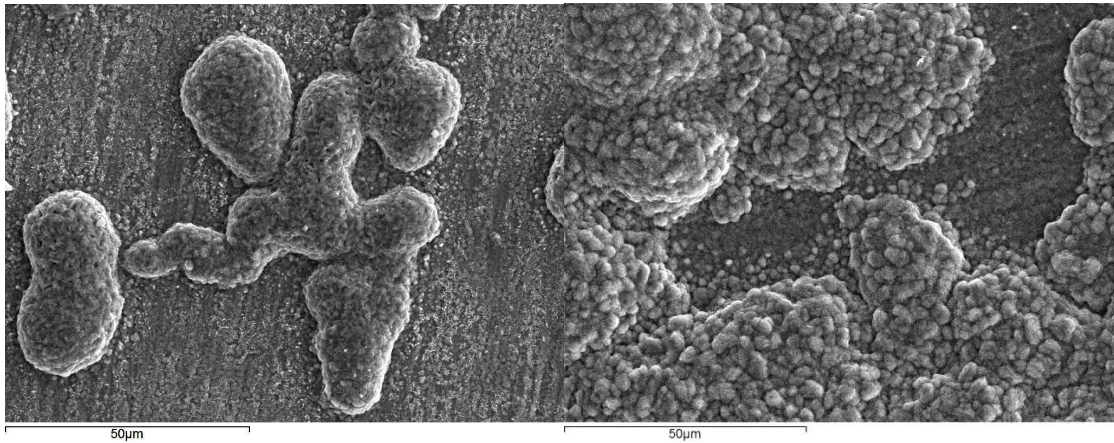
Figura 6.6. Imagen del corte transversal para el acero AISI 316 después de 600 y 1000 horas a 700°C y 750°C en una atmosfera con vapor de agua.

Además el vapor de agua produce degradación de las espinelas protectoras, ya que incrementa la proporción de hierro en la capa interna de las espinelas protectoras de $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , disminuyendo su carácter protector. La velocidad de evaporación de los óxidos se incrementa de forma exponencial con la temperatura y el vapor de agua, favoreciendo la formación de hidróxidos que son menos protectores, ya que producen capas de óxidos menos continuas (163,164, 165, 166).

En la figura 6.6b, se observa cómo se forma la capa compacta y uniforme de óxido rico en cromo de 85 μm aproximadamente y otra capa externa con poca adherencia rica en hierro (Hematita y Magnetita) de 70 μm aproximadamente. El ataque corrosivo en el acero AISI 316, comienza en los límites de grano, avanzando hasta el centro de los granos del acero, por lo cual en los límites de grano es donde primero se forman los óxidos ricos en hierro, debido a que la velocidad de difusión del Cr es mayor en límites de grano y por eso se consume más rápido, dejando esas zonas con niveles de cromo muy bajos (167). Surman y Castillo (168) sugirieron un mecanismo basado en la formación y la volatilización de $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ya que el vapor de agua causa que la capa de óxido se forme más rápido y que se agriete, adicionalmente esta capa no se reconstruye donde se fractura, de tal modo que se acelera el proceso de oxidación.

En la figura 6.7, se observa como se está oxidando el acero AISI 317 a 700°C , después de ser expuesto en una atmosfera de vapor, en estas imágenes se ve como se forman nódulos circulares de óxidos ricos en cromo, que después van creciendo hasta formar islas de óxidos conformados mayormente por espinelas $(\text{Cr}_x\text{Fe}_y)_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Cr,Mn})_3\text{O}_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , estas islas de óxidos se van uniendo con el paso del tiempo y forman una capa de óxido, que permite que el acero se proteja y la ganancia de masa vaya disminuyendo a medida que estas islas se unen y forman la capa de óxido protector, aunque este ataque continúa con el paso del tiempo como se puede observar en la figura 6.7b. Después que se

forma la capa de óxidos ricos en cromo, se forma una capa externa rica en óxidos de hierro que va creciendo con el tiempo de forma similar al comportamiento sobre el acero AISI 316. Cuando el acero AISI 317 es expuesto a 750°C, se forma una capa de óxido superficial similar a la que se formó a 700°C, lo único es que el proceso de oxidación ocurre más rápido, ya que la ganancia de masa es mayor.



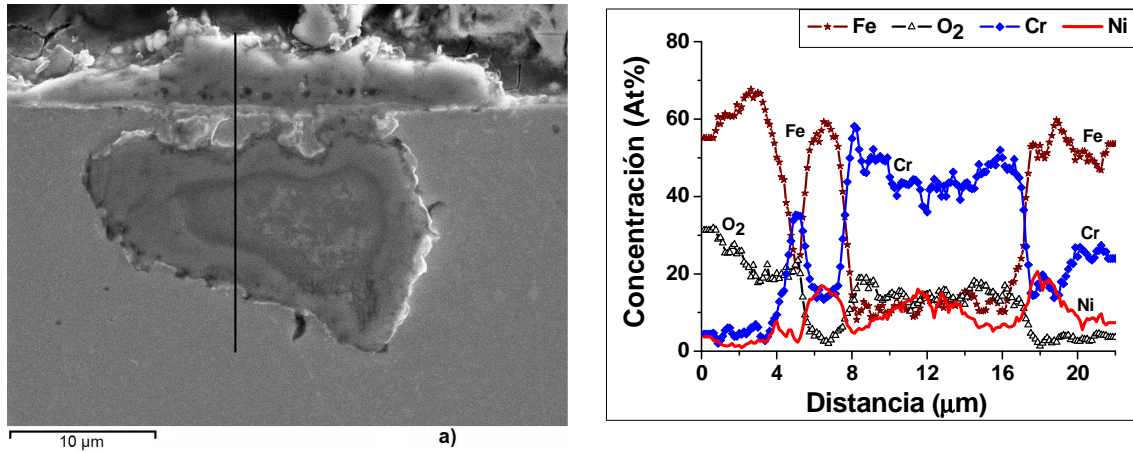
a) 50 horas de ensayo.

b) 100 horas de ensayo.

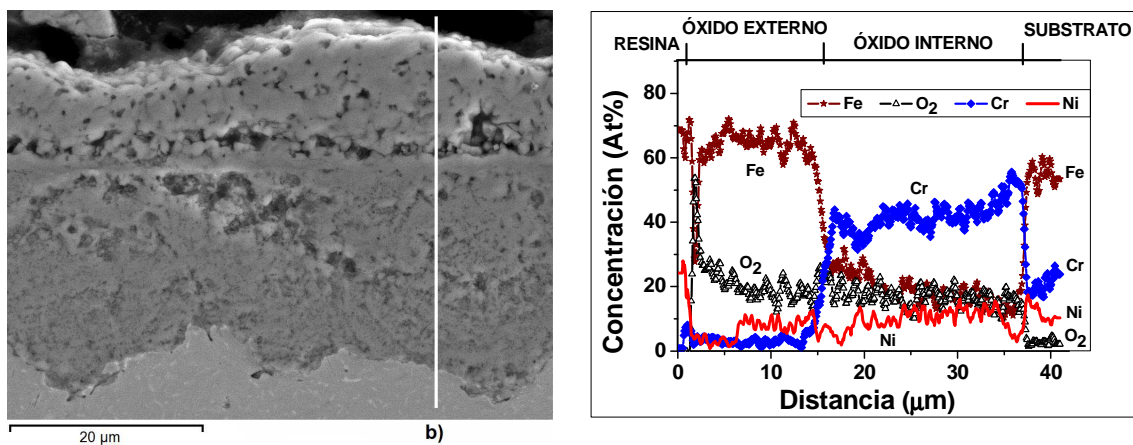
Figura 6.7. Óxidos superficiales formados sobre el acero AISI 317, expuesto a 700°C, en una atmosfera con 100% de vapor de agua.

En la figura 6.8a, se observa el corte transversal del acero AISI 317, en el cual se ve claramente como empieza el ataque en este tipo de aceros inoxidable austeníticos, ya que hay unos nódulos circulares, que se formaron porque la capa superficial de óxidos ricos en cromo, no ofrecen una buena protección en algunos puntos y dejan que el vapor de agua y el oxígeno puedan interactuar con la superficie del sustrato. Este ataque avanza hacia el interior del sustrato, formando islas de óxidos ricos en cromo en el interior y óxidos de hierro en el exterior, que luego se unen y forman la capa superficial de óxidos como se observa en la figura 6.8b, en donde se ve que la primera capa está formada por óxidos ricos en hierro y mide 12 µm aproximadamente; la capa interior de óxidos ricos en cromo es de 22 µm aproximadamente. Con el paso del tiempo la capa de

óxido rica en hierro crece y dependiendo de la agresividad del medio se desprenden y se acelera el ataque corrosivo.



a) Después de 50 horas de oxidación en el loop de vapor de agua.

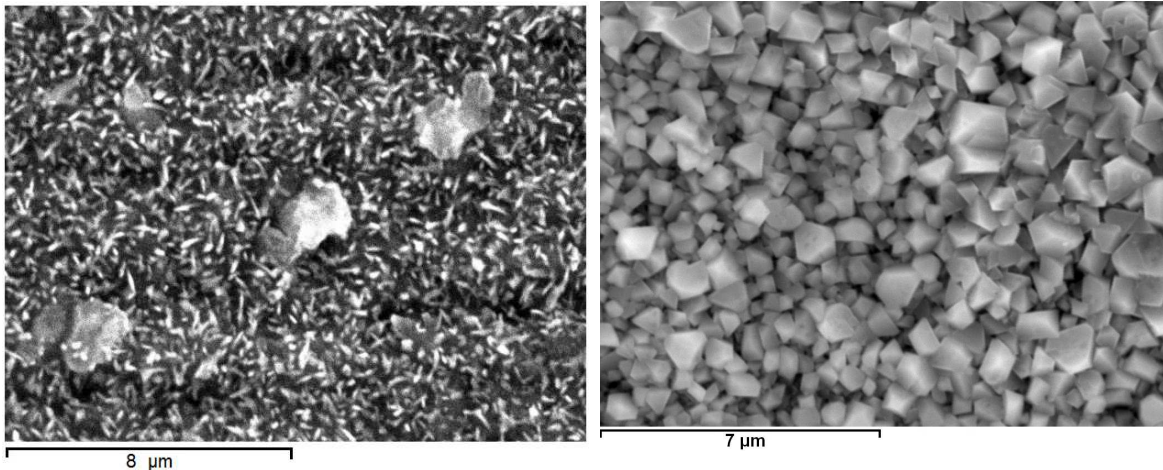


b) Después de 600 horas de oxidación en el loop de vapor de agua.

Figura 6.8. Imagen del corte transversal para el acero AISI 317 a 700°C en una atmósfera con vapor de agua.

En la figura 6.9, se observa como se está oxidando el acero AISI 304 a 700°C, después de ser expuesto en una atmósfera de 100% de vapor, en la figura 6.9a, se ve como se forma sobre la capa superficial de óxidos ricos en cromo, pequeños nódulos de óxidos ricos en silicio posiblemente Mn_2SiO_4 , ya que en

este acero hay una mayor difusión del manganeso que en los aceros AISI 316 y AISI 317, además presenta unas pequeñas agujas de óxidos ricos en hierro. La forma de la capa de óxido cambia con el tiempo y las pequeñas agujas de óxidos ricos en hierro desaparecen hasta formar una capa homogénea de óxidos de cromo como se puede apreciar en la figura 6.9b. Los nódulos de óxidos ricos en silicio y los surcos del papel de desbaste N° 600, que ven claramente en las primeras horas de oxidación, pero después de 50 horas de exposición al vapor se van atenuando hasta desaparecer, ya que se forma la capa rica en óxidos de cromo que las cubre.



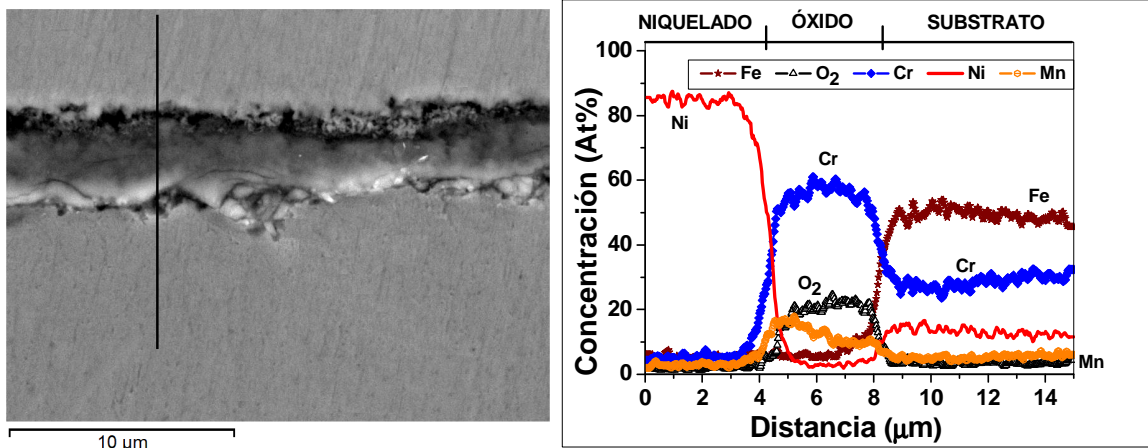
a) 20 horas a 700°C.

b) 600 horas a 700°C.

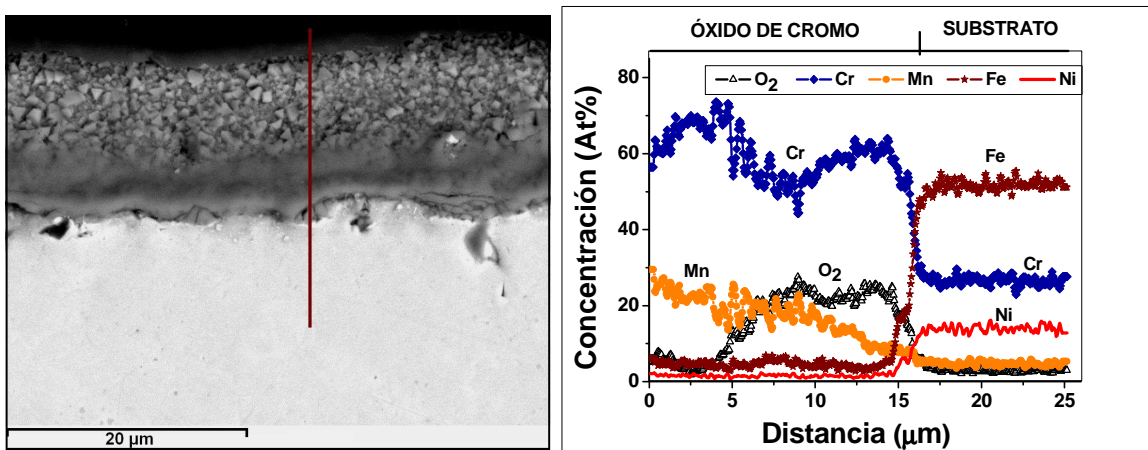
Figura 6.9. Imágenes de los óxidos superficiales formados sobre el acero AISI 304, expuesto a 700°C durante 100 horas, en una atmósfera con vapor de agua.

En la figura 6.10 se puede ver la sección transversal del acero AISI 304 oxidado en el loop de vapor; en la figura 6.10a, se observa una capa de óxido rica en cromo, compacta y uniforme con espesores de capa menores a 5 micrones, lo que concuerda con los datos de ganancia de masa, para la oxidación en vapor de agua a 700°C, donde las velocidades de oxidación son bajas. En el análisis de línea se observa que hay un aumento del manganeso en la superficie del óxido, lo que facilita la formación de Mn_2SiO_4 , que es un óxido que tiene un alto carácter

protector. En la figura 6.10b, se muestra el acero AISI 304 expuesto a 750°C durante 600 horas y se ve que el óxido que se forma es muy similar al que se formó a 700°C durante 400 horas, lo único es que aumenta el espesor de la capa de óxido, debido a que la velocidad de oxidación es mayor. (169)



a) Acero AISI 304 oxidado en vapor de agua a 700°C por 400 horas



b) Acero AISI 304 oxidado en vapor de agua a 750°C por 600 horas

Figura 6.10. Imágenes de los cortes transversales para el acero AISI 304 a 700 y 750°C, oxidado en una atmósfera con 100% de vapor de agua.

El posible mecanismo de oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidable austeníticos se debe a la formación de una capa superficial protectora de óxidos ricos en cromo (Cr_2O_3 , $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$) y sobre estos óxidos se forman unos nódulos de óxidos ricos en hierro que crecen en forma circular. La degradación de la capa de cromita, se produce por la formación de compuestos volátiles por la reacción de la capa de cromita con el vapor de agua, formando de hidróxidos de cromo ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ o $\text{CrO}_2(\text{OH})(\text{g})$). El crecimiento de los óxidos ricos en hierro aparece en las zonas donde ha disminuido el contenido en cromo y no se pueden formar los óxidos ricos en cromo y a medida que avanza el tiempo se incrementa la formación de óxidos ricos en hierro como la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), disminuyendo las espinelas de óxidos ricas en cromo, debido a la elevada difusión de los átomos de Fe hacia el exterior. La rápida difusión de cationes hacia el exterior induce en la capa de óxidos de hierro un movimiento de vacantes, las cuales tienden agruparse formando poros en esta capa o en la interfase óxidos ricos en hierro - óxidos ricos en cromo; además cuando la capa de óxidos ricos en hierro crece más de $80\ \mu\text{m}$ se puede desprender quedando al descubierto la capa de óxidos ricos en cromo. En la figura 6.11 se observa el esquema del proceso de oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidable.

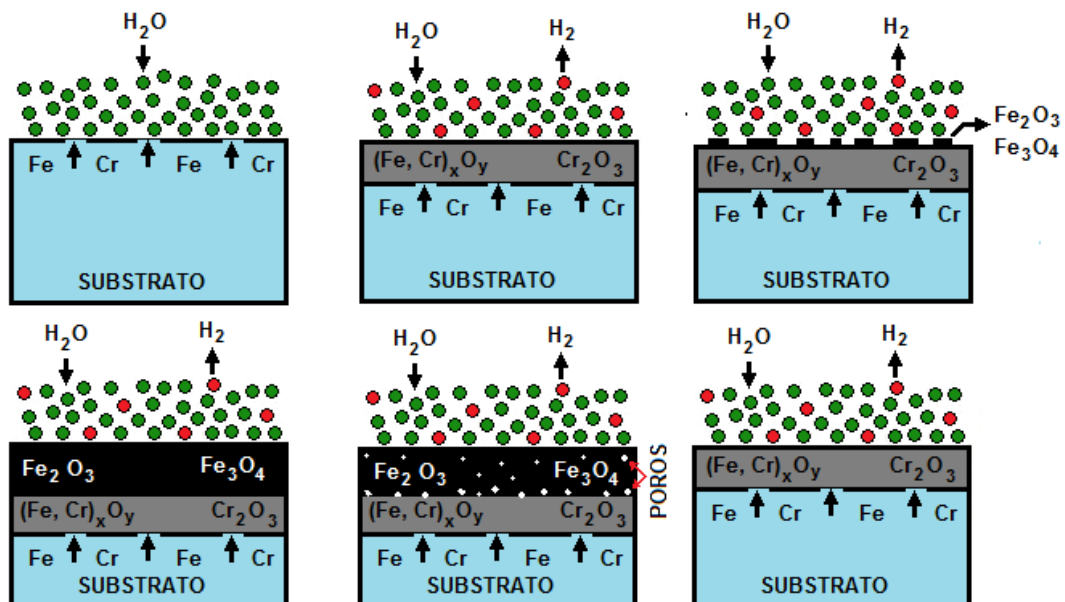
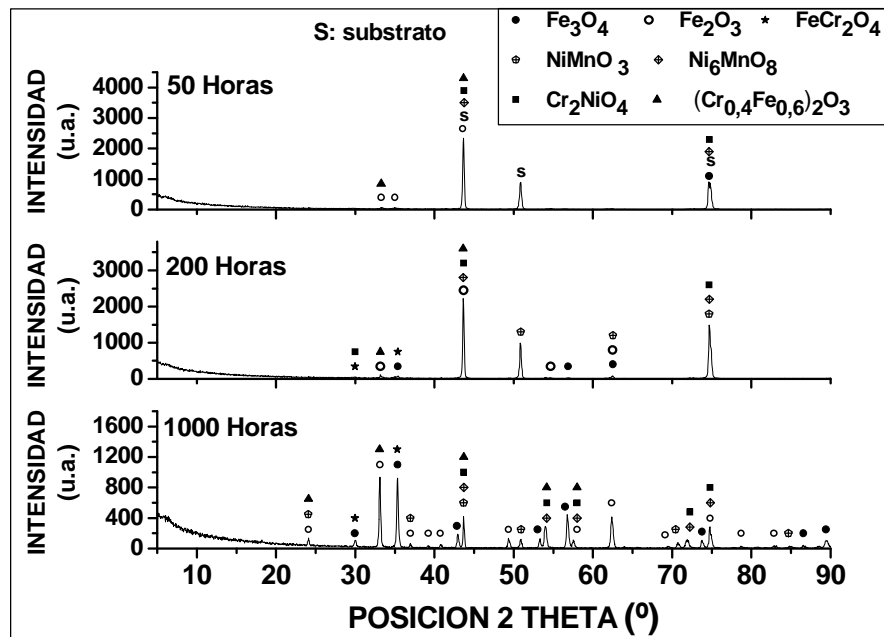


Figura 6.11. Esquema propuesto del proceso de oxidación sobre los aceros inoxidable austeníticos en una atmósfera de 100% vapor de agua.

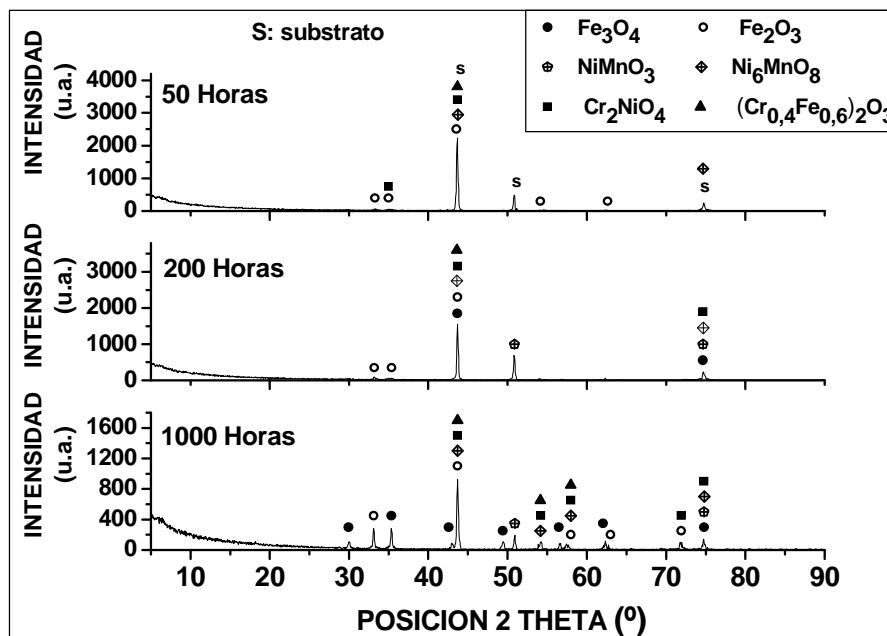
6.1.2.1.2. Caracterización de los productos de la oxidación de los sustratos por difracción de rayos X (DRX)

Se hicieron análisis de difracción de rayos X (DRX), a 10, 50, 200 y 1000 horas de exposición a 700°C y para 750°C, para los tres aceros. En la Figura 6.12, se muestran los resultados de difracción de rayos X, en donde se han identificado los óxidos y espinelas que se formaron durante la oxidación en vapor de estos aceros inoxidable austeníticos. En estos DRX se ve claramente como se forman mayoritariamente los óxidos ricos en cromo y níquel al comienzo de la oxidación como son el $(Cr_xFe_y)_2O_3$, $(Fe,Cr,Mn)_3O_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 , y a medida que avanza el tiempo se incrementa la formación de óxidos ricos en hierro como la hematita (Fe_2O_3) y la magnetita (Fe_3O_4), disminuyendo las espinelas de óxidos ricos en cromo.

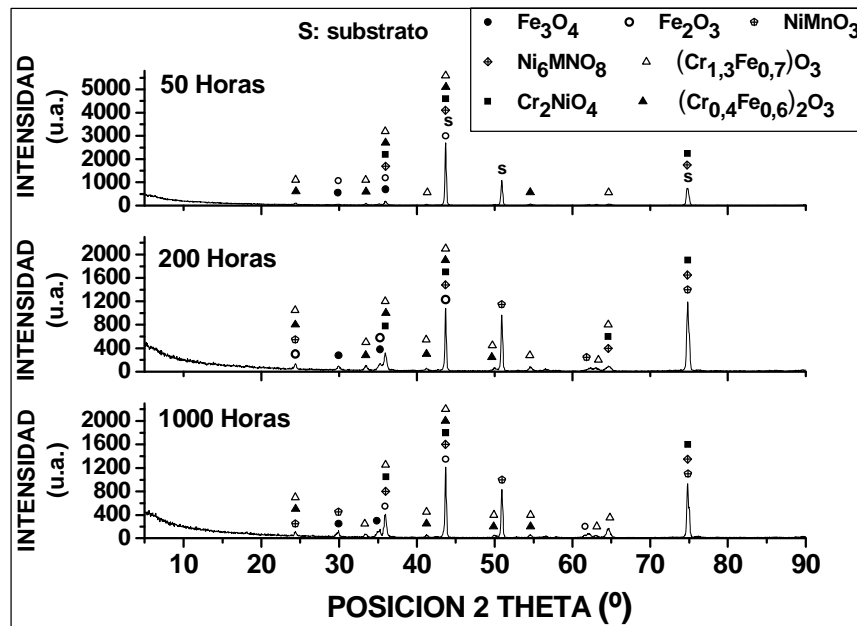
Lo anterior fue corroborado con los análisis puntuales y de línea durante los ensayos de SEM. En los aceros AISI 304 y AISI 317 durante las primeras horas de oxidación se forman espinelas tipo $(Cr_xFe_y)_2O_3$, que son protectoras. En el acero AISI 304 hay una mayor proporción de las espinelas protectoras que en el acero AISI 317, ya que el acero AISI 317 tiene una mayor tendencia a formar las espinelas de $FeCr_2O_4$ y magnetita.



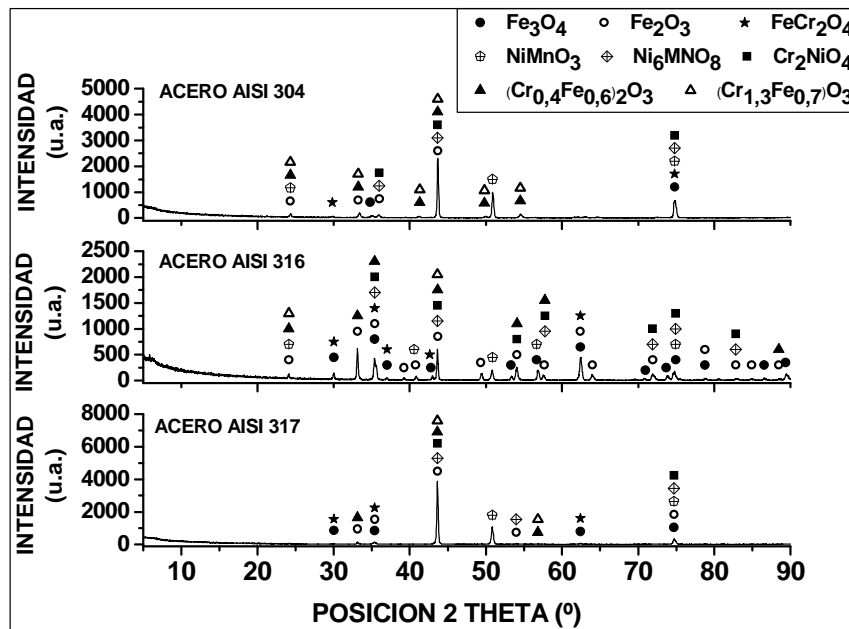
a) Acero AISI 316 a 750°C, para tiempos de 50, 200 y 1000 horas de exposición.



b) Acero AISI 317 a 750°C, para tiempos de 50, 200 y 1000 horas de exposición.



c) Acero AISI 304 a 750°C, para tiempos de 50, 200 y 1000 horas de exposición.



d) Aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317 a 700°C y 1000 horas de exposición.

Figura 6.12. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros a 750°C y 700°C.

En los análisis de difracción de rayos X para el acero AISI 316, se observa que se forman una gran cantidad de óxidos como el Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , Cr_2NiO_4 , Ni_6MnO_8 y el NiMnO_3 . En las primeras etapas de la oxidación se forma el $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, con pequeñas cantidades de Fe_2O_3 , y cantidades mínimas de Ni_6MnO_8 , a medida que aumenta el tiempo de exposición al ambiente agresivo, la capa de óxidos de hierro aumenta de tamaño de forma más rápida que la capa de cromo y disminuye apreciablemente la cantidad de óxidos ricos en cromo en la superficie, formando dos capas bien diferenciadas, una exterior rica en hierro y otra interior rica en cromo. En la oxidación del acero AISI 316 a 750°C , se forman óxidos muy similares a los que se formaron a 700°C , la principal diferencia es que se aumenta la velocidad de formación de estos óxidos, ya que se empiezan a formar los óxidos ricos en Fe a tiempos más cortos de exposición.

En la difracción de rayos X, para el acero AISI 317, se observa la formación del $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, Cr_2NiO_4 , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Ni_6MnO_8 y NiMnO_3 . En las primeras etapas de la oxidación se forma el $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, y el Cr_2NiO_4 , con pequeñas cantidades de Fe_2O_3 , y cantidades mínimas de Ni_6MnO_8 , siendo en este acero, mayor la cantidad de óxidos ricos en cromo que en el acero AISI 316, por lo cual resiste mejor el ataque corrosivo y esto se corrobora con el análisis de microscopía electrónica de barrido SEM. A medida que pasa el tiempo el proceso de corrosión es similar al acero AISI 316, pero más lento y con capas más delgadas de los óxidos ricos en cromo y óxidos ricos en hierro. El proceso de oxidación para 700°C y 750°C son muy similares, a través del tiempo de exposición al ambiente, por lo que se podría decir que el mecanismo de ataque es el mismo para las dos temperaturas, aunque ocurre a una velocidad más lenta para 700°C .

En los análisis de difracción de rayos X, para el acero AISI 304, se ven los óxidos ricos en cromo como el $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ y el $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, con pequeñas cantidades de Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , además de pequeñas cantidades de Ni_6MnO_8 y NiMnO_3 . Lo anterior hace que este tipo de óxido resista mejor el ataque corrosivo del

ambiente, ya que la capa de óxidos ricos en cromo se mantiene y no deja que se forme la capa exterior rica en óxidos de hierro, ya que la capacidad de soportar la corrosión se puede atribuir normalmente a la formación de una capa continua, adherente y densa de óxidos ricos en cromo y de su lento crecimiento. Sin embargo, la presencia de vapor de agua en el aire u oxígeno con vapor de agua, puede tener un efecto dramático sobre el comportamiento del acero inoxidable, induciendo la oxidación catastrófica, debido a que se forma una capa no-protectora de óxido rico en hierro, porque el agua reduce la estabilidad de la película de cromita, pues favorece la difusión de los átomos de Fe a través de la capa de óxido, aumentando la formación de óxidos de hierro. Además el vapor de agua genera la formación de especies volátiles en forma de hidróxidos, lo cual puede conllevar a la reducción o pérdida total del elemento o elementos formadores de estas especies y se reduce el desempeño de la vida útil de las aleaciones (107).

Este comportamiento no se observó en las 1000 horas de exposición en 100% de vapor de agua a 750°C en el acero AISI 304, pero sí en los aceros AISI 316 y AISI 317, donde se formaron dos capas de óxidos, una interna rica en óxidos de cromo y otra externa rica en óxidos de hierro. Lo anterior está de acuerdo con lo propuesto con Ehlers et al. (169), ya que ellos siguieron la volatilización del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en las capas internas del óxido, lo cual hace que se forme hematita y magnetita en las capas externas del óxido, conllevando a un aumento de la velocidad de oxidación. El acero AISI 304 presenta una mayor resistencia a la oxidación que los aceros AISI 316 y AISI 317, ya que en los aceros AISI 316 y AISI 317 se forman dos capas; una exterior constituida por Fe_3O_4 con Fe_2O_3 y otra interior de $(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_3$. El acero AISI 304 forma una capa de óxido más delgada formada por Ni_6MnO_8 , NiMnO_3 y $(\text{Cr},\text{Fe})_2\text{O}_3$, siendo estos óxidos los responsables de disminuir la velocidad de oxidación del sustrato, ya que tiene un mayor carácter protector.

6.2 Oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

Aquí se analizará el comportamiento de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros inoxidable austeníticos después de ser expuestos en el loop de vapor de agua a 700 y 750°C. Para conocer mejor el comportamiento de estos recubrimientos de aluminio sobre estos aceros inoxidable austeníticos se realizó una simulación termodinámica para comparar los resultados de la simulación con los datos que se obtenían en la oxidación en el loop de vapor.

6.2.1. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

Se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio para conocer las posibles fases sólidas y gaseosas que se podrían formar entre 550 y 850°C en presencia de un ambiente con 100% vapor de agua y una atmósfera de presión. En la figura 6.13 se observan las fases sólidas que se pueden formar durante la oxidación en vapor del recubrimiento de aluminio. Sólo es necesario una simulación termodinámica para los tres aceros, ya que tienen un recubrimiento de aluminio con una composición muy similar, lo cual genera las mismas fases en cantidades casi iguales. En la figura 6.13, se observa que la fase más estable es el FCC_A1 que tiene una composición de $\text{Fe}_{0,72}\text{Al}_{0,16}\text{Ni}_{0,12}\text{Cr}_{0,044}$ y con una pequeña traza de O_2 . La alúmina es el óxido más estable para este rango de temperatura. El BCC_A2 sólo es estable hasta 660 °C y tiene una composición de $\text{Fe}_{0,735}\text{Al}_{0,213}\text{Cr}_{0,05}\text{Ni}_{0,01}$ y con una pequeña traza de O_2 . El Cr_2O_3 se forma en cantidades muy pequeñas, ya que la cantidad de cromo en el recubrimiento es baja y se encuentra aleado con el hierro y el aluminio.

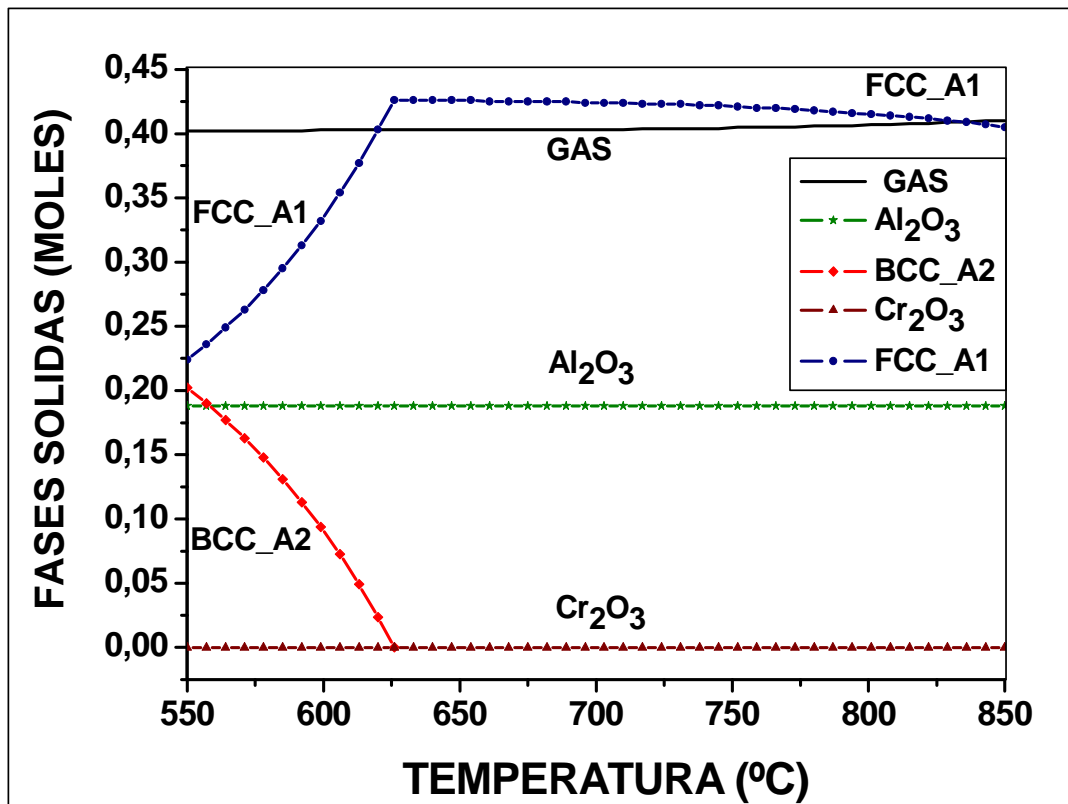


Figura 6.13. Simulación termodinámica de las fases sólidas de la oxidación en vapor para los aceros inoxidable austeníticos recubiertos con aluminio.

Se realizó la simulación de las fases gaseosas durante la oxidación del recubrimiento de aluminio, para observar las especies gaseosas que se forman por la acción del vapor de agua y la temperatura. En la figura 6.14 se puede observar la simulación termodinámica de las fases gaseosas durante la oxidación en vapor de agua del recubrimiento. En esta figura se ve que la fase gaseosa más estable que contribuye con el deterioro del revestimiento es el OH, le sigue el Fe(OH)₂ con una presión parcial ligeramente inferior a la del OH; continúa el Cr(OH)₂ y muy cerca de este están el Fe(OH), Cr(OH) y el Al(OH)₃. Como la presión parcial de los hidróxidos anteriores es muy baja, inferior a 1×10^{-6} pascales, se podría decir que la pérdida por volatilización serían mínimas. También se realizó la simulación termodinámica de las fases sólidas en función

de la fracción molar de FeAl, ya que de esta forma se podría predecir las fases sólidas que se formarían cuando el revestimiento se está agotando por pérdida del aluminio, ya que la cantidad de aluminio en la capa va disminuyendo con el transcurso del tiempo durante el proceso de oxidación en vapor de agua, debido a que el aluminio difunde hacia dentro del sustrato y el hierro y el cromo hacia el exterior, además el aluminio también reacciona con el vapor de agua para formar alúmina y esta alúmina puede formar hidróxidos posiblemente $\text{Al}(\text{OH})_3$ o desprenderse, con lo cual se consume más aluminio para formar la nueva capa de alúmina.

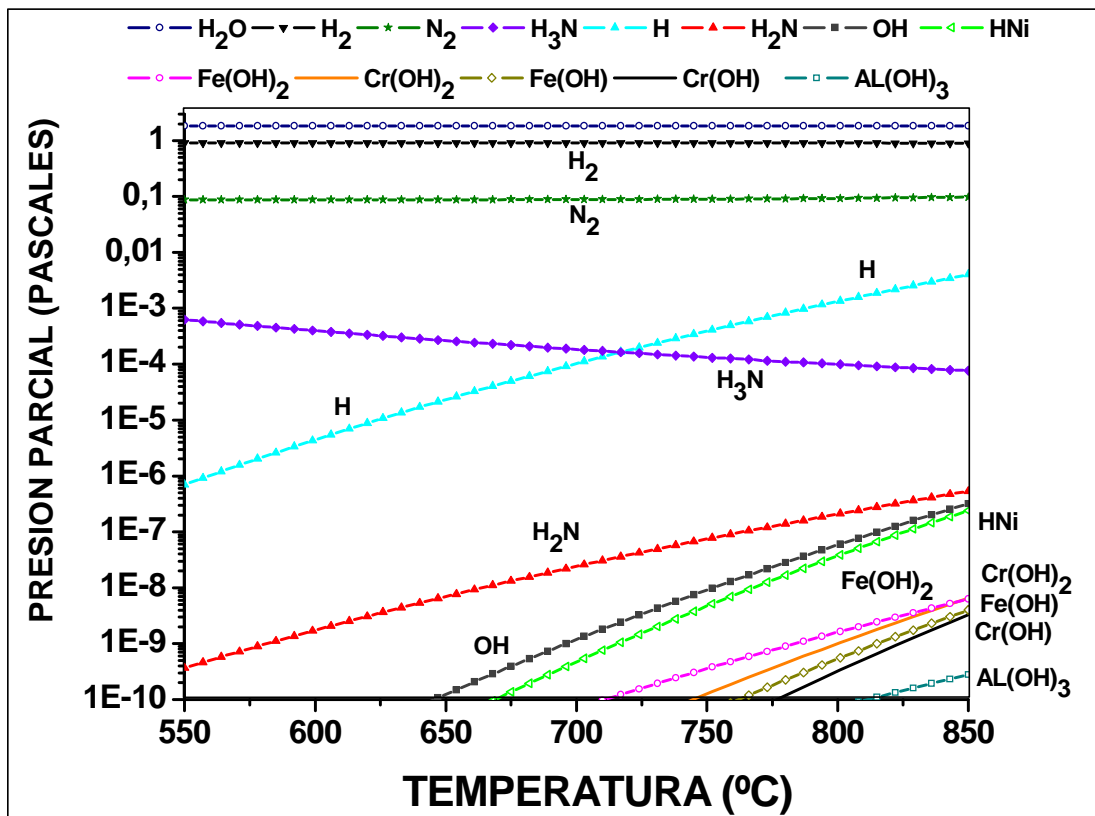


Figura 6.14. Simulación termodinámica de las fases gaseosas de la oxidación en vapor para los aceros inoxidable austeníticos recubiertos con aluminio.

Las fases sólidas que se forman en función del FeAl durante la oxidación en vapor de agua a 750°C, en el revestimiento de aluminio, se pueden ver en la figura 6.15. El Al_2FeO_4 es el óxido que se forma en mayor proporción hasta que la relación $n(\text{FeAl})/n(\text{FeAl})+n\text{Fe}_2\text{Al}_5+n\text{Fe}_2\text{AlCr}+n\text{Ni}_3\text{Al}$ aumenta por encima de 0,41. La alúmina es el óxido más estable cuando la relación de FeAl está por encima de 0.41. Aunque se forman el Cr_2FeO_4 y el Cr_2O_3 , estos óxidos están en pequeñas cantidades, por tal motivo el aporte que realizan a la protección del sustrato es bajo. Aunque la fase más estable por encima de 0,35 es el FCC_A1, esta fase tiene una composición de $\text{Fe}_{0,72}\text{Al}_{0,16}\text{Ni}_{0,12}\text{Cr}_{0,044}$ y con una pequeña traza de O_2 , lo cual indica que no se está oxidando, sino que se están combinando los elementos de aleación con el recubrimiento. Mientras la relación de FeAl esté por encima de 0,41 se obtendrá una muy buena protección del sustrato, ya que la alúmina protege mejor que el Al_2FeO_4 .

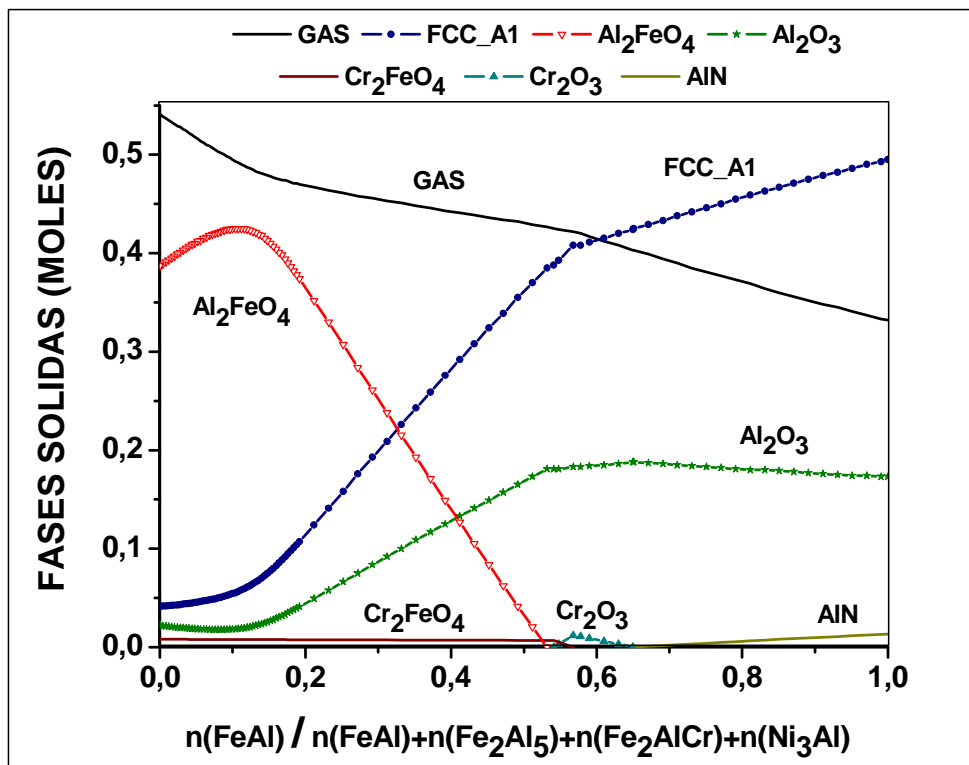


Figura 6.15. Simulación termodinámica de las fases sólidas de la oxidación en vapor del recubrimiento de aluminio en función de la fracción molar del FeAl.

6.2.2. Ensayos de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

Los recubrimientos de aluminio tienen una buena resistencia a la oxidación en ambientes oxidantes, ya que forman una capa superficial de Al_2O_3 , que es compacta y adherente, la cual protege al sustrato del ataque corrosivo (170, 171, 172). Las probetas se expusieron a $750^{\circ}C$ en un loop de vapor, con un 100% de vapor de agua, para valorar el grado de protección que ofrecen estos recubrimientos cuando son sometidos a condiciones supercríticas de temperatura en un ambiente agresivo. Los tres sustratos sin recubrimiento se comportaron de forma diferente, ya que el acero AISI 304 tuvo un buen comportamiento y ganó poca masa, mientras que los sustratos de los aceros AISI 316 y AISI 317 tuvieron un mal comportamiento en relación al acero AISI 304, ya que perdieron mucho peso en comparación al acero AISI 304. Los aceros con recubrimiento ganaron poco peso durante las mil horas de exposición y son casi inmunes a la oxidación en comparación con los sustratos sin recubrimiento. Cuando empieza el ataque corrosivo los aceros recubiertos ganaron masa a una velocidad más alta que para el acero AISI 304 sin recubrir, esto ocurre en las primeras 400 horas; luego los aceros recubiertos ganan poca masa, debido a que se ha formado una capa superficial de alúmina con óxidos ricos en cromo y níquel, que protege al recubrimiento del ataque corrosivo.

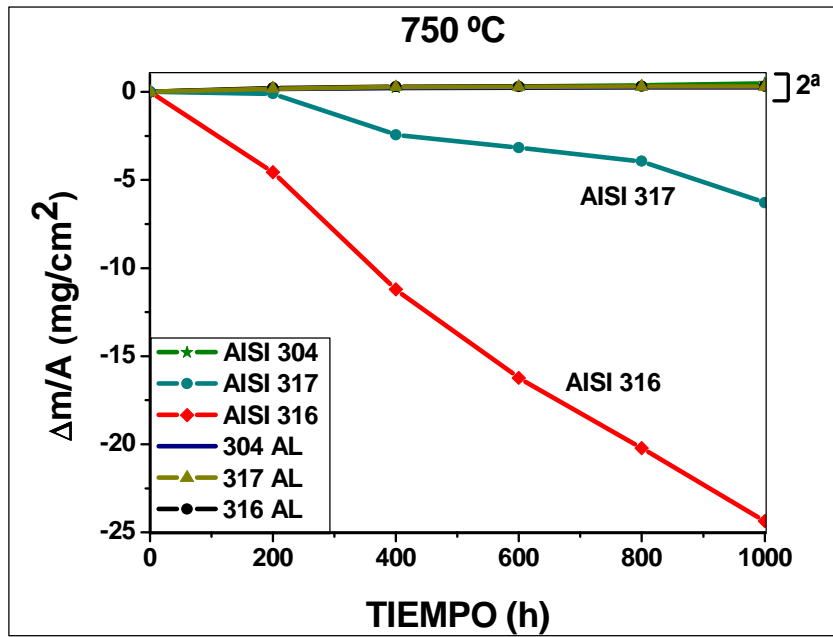
Los recubrimientos sobre los tres aceros presentan una oxidación de tipo logarítmica, además la velocidad de oxidación disminuye con el incremento del aluminio (170, 174, 175), al contrario los aceros sin recubrimiento presentan un ataque lineal que no disminuye con el tiempo y para el acero AISI 304 la pendiente de esta línea es más pequeña que para los aceros AISI 316 y AISI 317, además el acero AISI 304 tiene una ligera tendencia a aumentar la velocidad de corrosión con el tiempo. En el acero AISI 316 se da la mayor pérdida de peso, ya que la capa de óxido que forma en las primeras horas crece rápidamente y se cae

dejando al sustrato descubierto al ataque corrosivo y de esta forma el proceso corrosivo continua, el acero AISI 317 tiene una pérdida de peso menor que el acero AISI 316. En la figura 6.16a, se observa la ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 750°C, para los tres sustratos y los recubrimientos de aluminio.

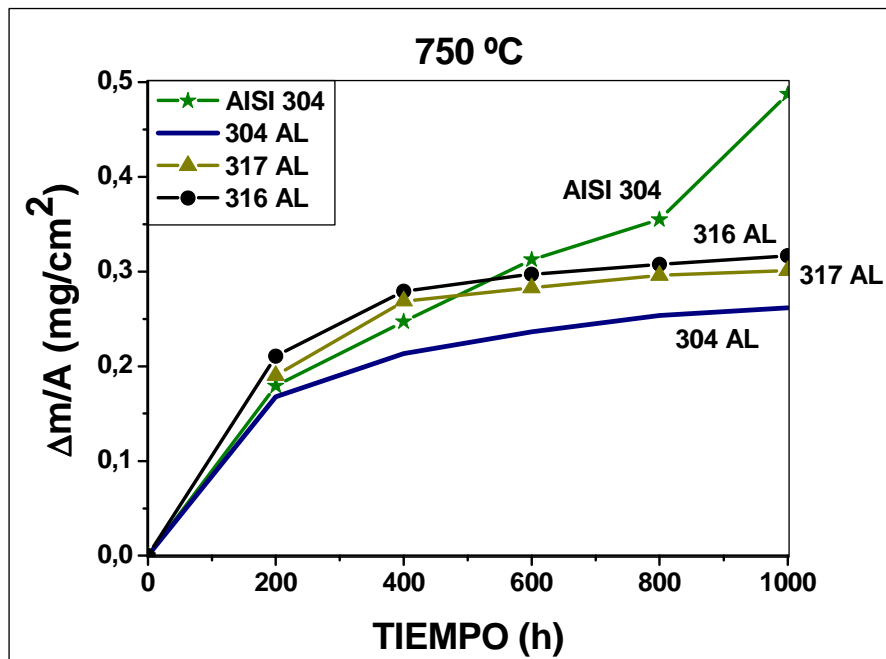
Se realizó otro ensayo de oxidación con 100% de vapor de agua a 700°C para ver como era el comportamiento a una temperatura más baja y se observó que la ganancia de masa de los recubrimientos es ligeramente inferior que a 750°C, pero tienen el mismo comportamiento logarítmico de ganancia de masa. Se puede decir que tienen el mismo mecanismo de ataque, pero con una cinética más baja, debido a que la difusión de los elementos de aleación y la del aluminio es más lenta, además al disminuir 50°C no hay grandes cambios significativos en las fases que se forman y en ambos casos se genera una capa superficial de alúmina que protege al sustrato de la oxidación en vapor de agua. En la figura 6.16b, se observa la ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 700°C, para los tres sustratos y los recubrimientos de aluminio.

6.2.2.1. Caracterización de los recubrimientos de aluminio oxidados

La morfología de los recubrimientos de aluminio después de ser oxidados en el loop de vapor de agua, se analizó por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La composición se estudió mediante EDAX y la estructura cristalina mediante difracción de rayos X (XRD) en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante, la cual fue realizada usando una radiación con ánodo de cobre ($\text{Cu}_{k\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Se escogieron los recubrimientos que se hicieron a 580°C y con un tiempo de exposición de 90 minutos, ya que eran los recubrimientos que presentaban las mejores características y serían los que podrían presentar una mayor protección del sustrato.

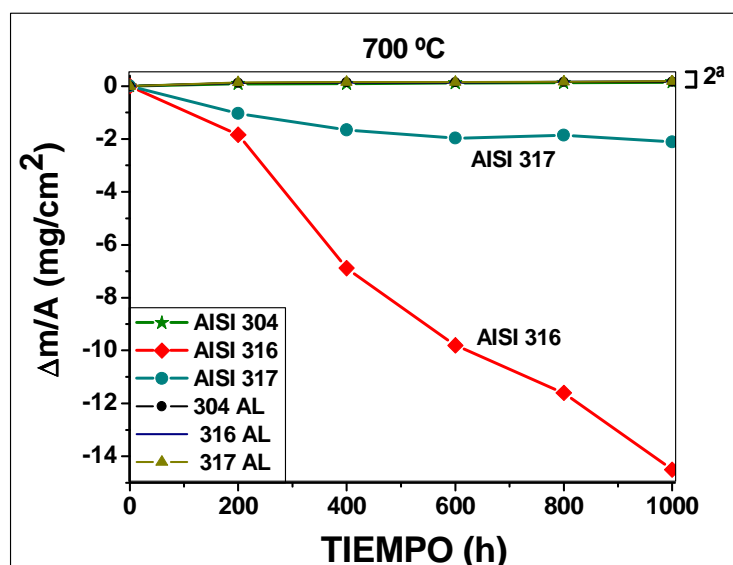


1^a) Todo el rango de ganancia de masa.

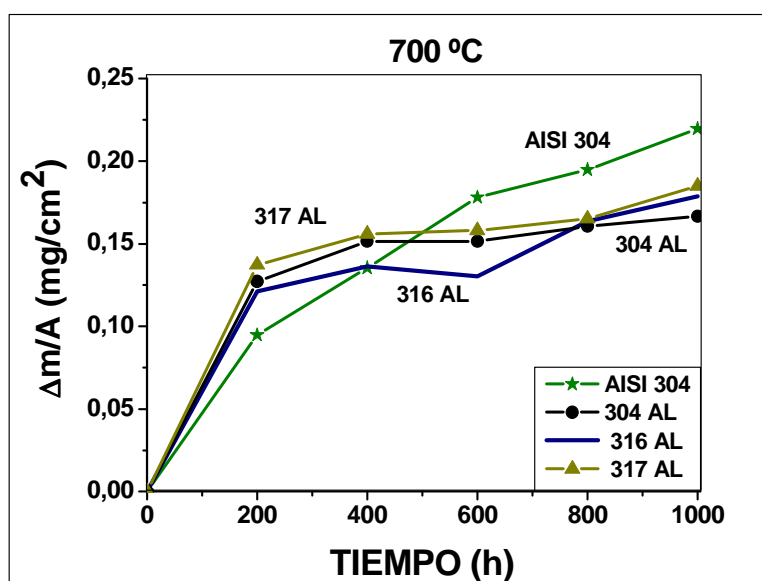


2^a) Ganancia masa de 0 a 0,5 mg/cm².

a) Temperatura de exposición 750°C.



1^a) Todo el rango de ganancia de masa.



2^a) Ganancia masa de 0 a 0,25 mg/cm².

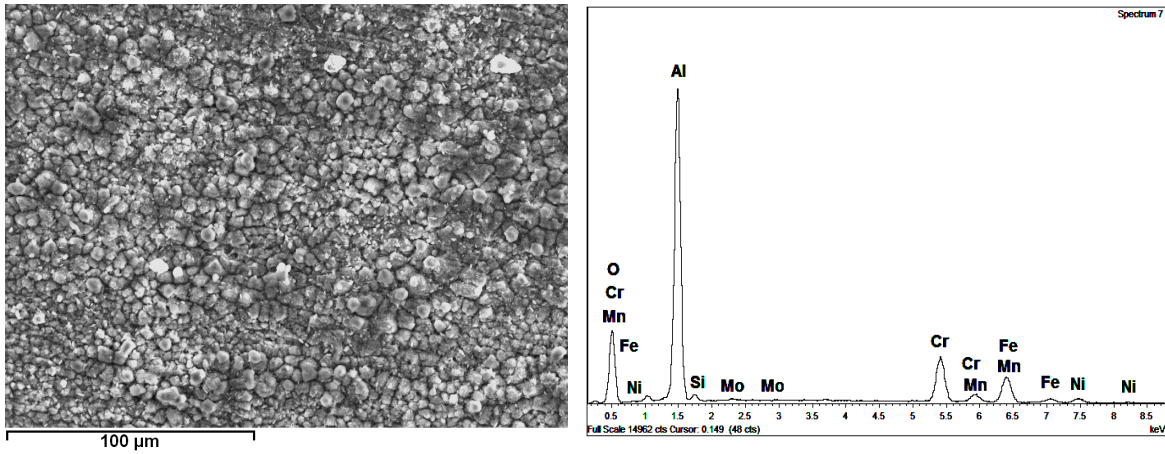
b) Temperatura de exposición 700°C.

Figura 6.16. Ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 750°C y 700°C, para los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317, con sus recubrimientos de aluminio.

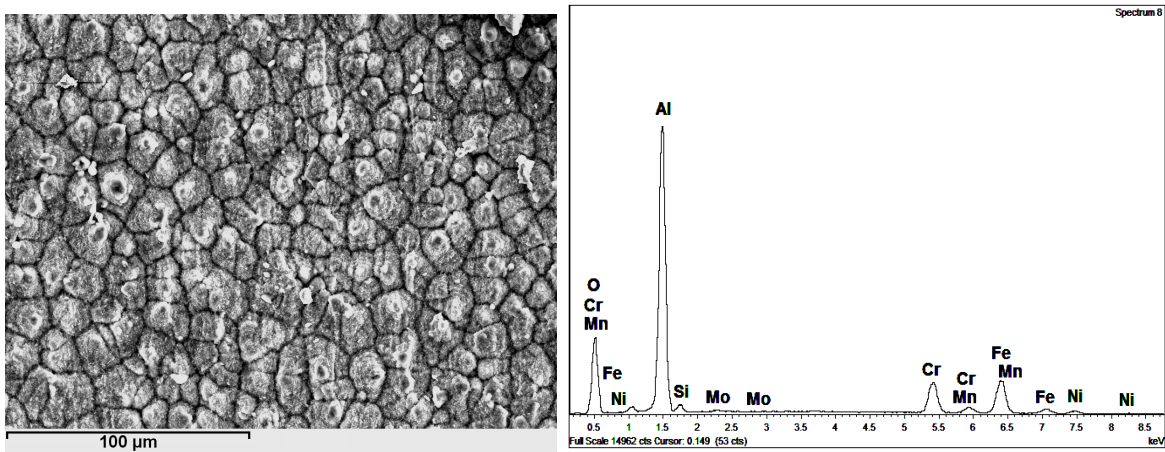
6.2.2.1.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de los recubrimientos de aluminio después de ser oxidados en el loop de vapor, se estudió por medio de esta técnica, para evaluar sus características y el efecto de la oxidación en vapor de agua sobre el revestimiento en los tres aceros inoxidable austeníticos. En la figura 6.17 se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio oxidados en el loop de vapor a 750°C durante 600 horas, para los tres aceros inoxidable austeníticos y el gráfico de la composición química según el análisis EDAX. La composición superficial aproximada en porcentaje atómico para el acero AISI 304 recubierto con aluminio después de 600 horas en el loop de vapor a 750°C es: O 47,2%, Al 37,8%, Cr 6,9%, Fe 5,33%, Si 1,1%, Ni 1,1%, Mn 0,4% y Mo 0,13%; para el acero AISI 316 recubierto con aluminio es: O 49,4%, Al 36%, Fe 7%, Cr 4,9%, Si 1,4%, Ni 0,8%, Mn 0,3% y Mo 0,18% y para el acero AISI 317 recubierto con aluminio es O 50,8%, Al 33,8%, Fe 4,9%, Cr 4,8%, Si 1,8%, Ni 1%, Mn 0,3% y Mo 0,7%. Se puede decir que el Al_2O_3 es el óxido predominante para los tres aceros, ya que los elementos en mayor cantidad son el aluminio y el oxígeno.

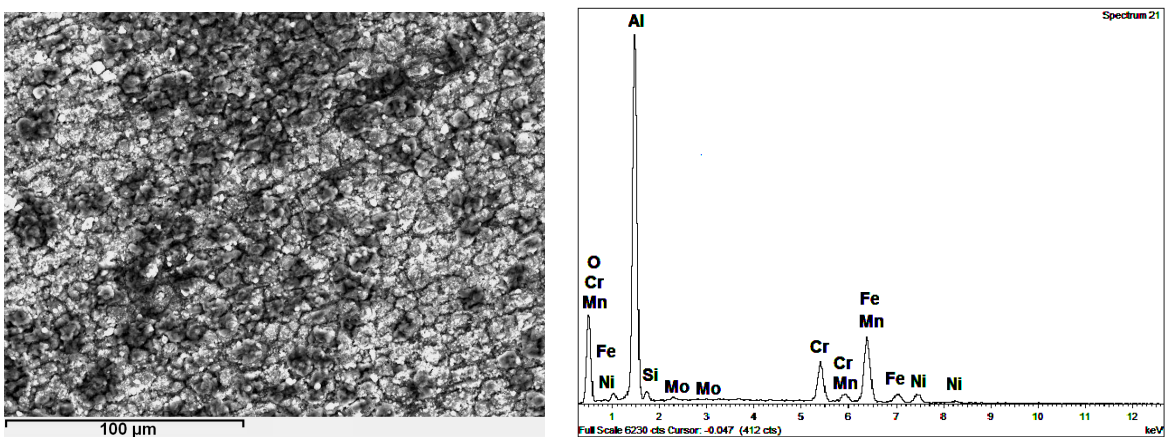
Durante la oxidación inicial, los elementos más activos que el hierro forman óxidos; como el aluminio es el elemento más reactivo, este será el primero en reaccionar con el oxígeno y formar Al_2O_3 , luego le sigue el cromo formando Cr_2O_3 , una vez se forme la capa continua de alúmina, el Cr_2O_3 se disuelve en la capa o se evapora, además la resistencia a la corrosión también depende del espesor de la capa (170, 175, 176). Los recubrimientos de aluminio son claramente muy protectores en oxidación a alta temperatura, cuando se compara con los substratos de los aceros inoxidable sin recubrimiento, ya que la velocidad de oxidación disminuye varios órdenes de magnitud, ya que no se forma el Fe_2O_3 y el Fe_3O_4 , además se evita que se forme el FeO debido a que tiene una escasa capacidad de protección (171, 177, 178).



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 600 horas.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 600 horas.

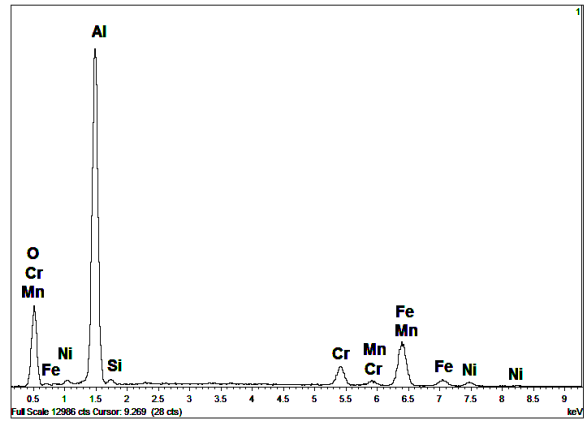
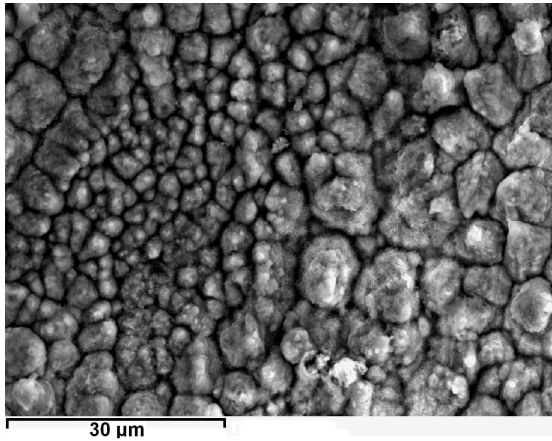


c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 600 horas.

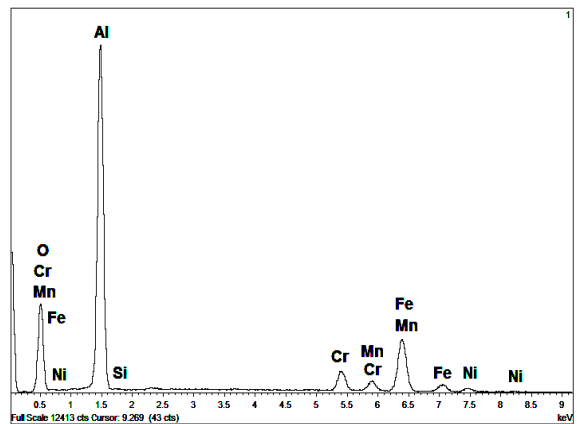
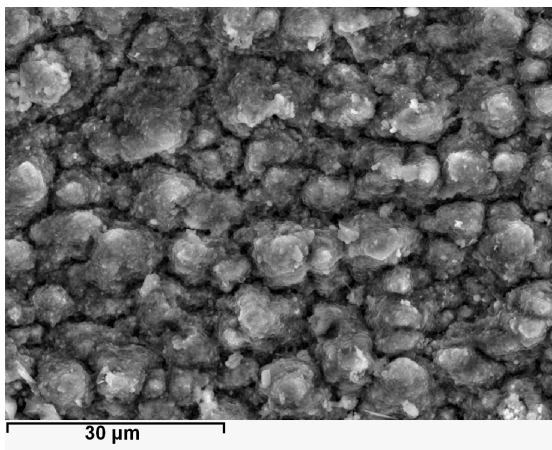
Figura 6.17. Imágenes superficiales de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y AISI 317, expuestos a 750°C y 600 horas.

En la figura 6.18, se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio oxidados en el loop de vapor a 700°C durante 600 horas, para los tres aceros inoxidables austeníticos y el gráfico de la composición química según el análisis EDAX. La composición superficial aproximada en porcentaje atómico para el acero AISI 304 recubierto con aluminio después de 600 horas en el loop de vapor a 700°C es: O 24,2%, Al 32,5%, Fe 24,2%, Cr 8,1%, Ni 5,1%, y Mo 0,5%; para el acero AISI 316 recubierto con aluminio es: O 30,7%, Al 42%, Fe 18,6%, Cr 5,4%, Si 1,4%, Ni 2,4%, Mn 0,8% y Mo 0,18% y para el acero AISI 317 recubierto con aluminio es O 25,7%, Al 38,7%, Fe 23,6%, Cr 6,5%, Si 0,8%, Ni 2,1%, Mn 1,3% y Mo 1,4%. También se puede decir que el Al_2O_3 es el óxido predominante para los tres aceros, ya que los elementos en mayor cantidad son el aluminio y el oxígeno.

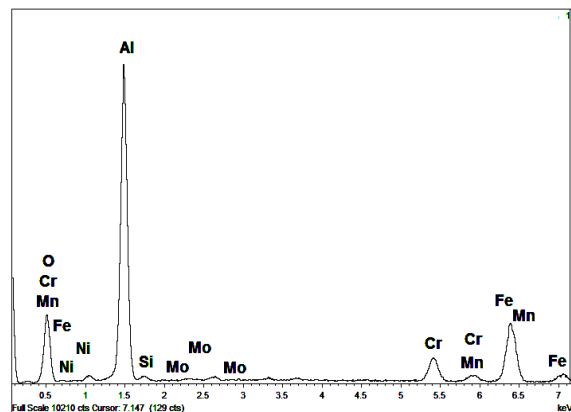
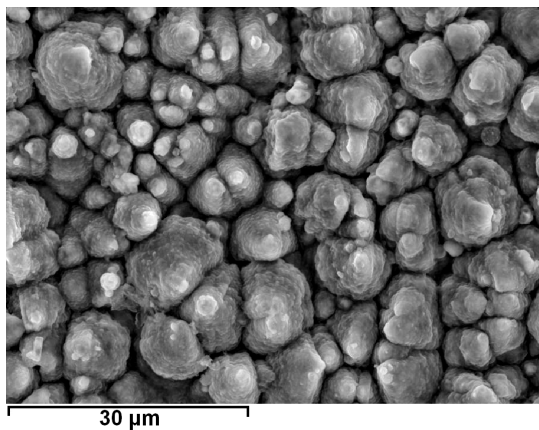
Se observa que al bajar la temperatura de oxidación en vapor de agua de 750°C a 700°C, se disminuye el porcentaje de oxígeno en la superficie y aumenta en una cantidad apreciable el hierro y el aluminio. El cromo, el níquel y el manganeso aumentan levemente su contenido superficial, con la disminución de la temperatura y este leve aumento estaría relacionado con la menor velocidad de oxidación y de volatilización de óxidos y/o hidróxidos. La forma superficial del recubrimiento no ha cambiado con el proceso corrosivo, ya que se observa la misma forma cónica que tenían los recubrimientos antes de ser expuestos a la oxidación en vapor de agua. El silicio aparece durante el proceso de oxidación, ya que los recubrimientos de aluminio contenían muy poco silicio y después de ser expuesto a la oxidación aumentó su contenido, aunque en porcentajes muy bajos. La oxidación de los recubrimientos de aluminio está determinada por el estado de la superficie, ya que puede haber más de un óxido presente en la capa superficial de óxido, además la velocidad de oxidación es limitada por la difusión a través de la capa superficial de óxido en crecimiento, pero esto puede cambiar cuando la velocidad de oxidación es alta (174).



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio y oxidado a 700°C durante 600 horas.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio y oxidado a 700°C durante 600 horas.



c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio y oxidado a 700°C durante 600 horas.

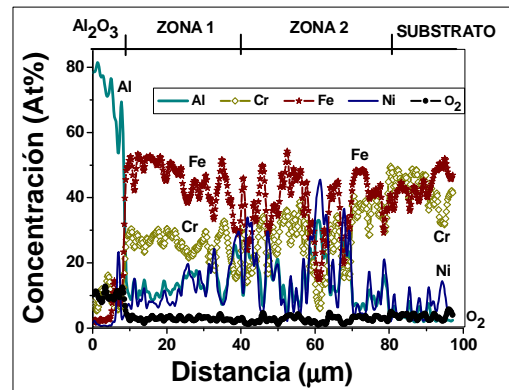
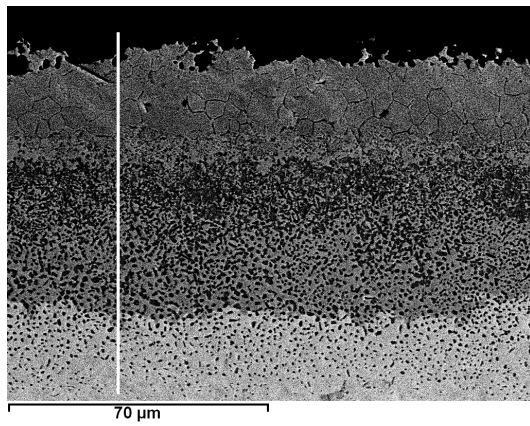
Figura 6.18. Imágenes superficiales de los recubrimientos de aluminio sobre los aceros inoxidables AISI 317, AISI 316 y AISI 304, expuestos a 700°C y 600 horas.

En la Figura 6.19, se observa el corte transversal para los recubrimientos de aluminio sobre los tres sustratos, después de ser expuestos a 750°C durante 600 horas, para ver como varía la composición del recubrimiento en función del espesor y qué óxidos se han formado. En la figura 6.19a, se encuentra el recubrimiento de aluminio oxidado sobre el acero AISI 304 y se observan cuatro zonas; la zona más externa de color negro de 10 μm aproximadamente, está compuesta principalmente por Al_2O_3 y $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, estos compuestos se detectaron por DRX y están de acuerdo con el análisis semicuantitativo superficial por EDAX. Le sigue una zona de color gris de 30 μm aproximadamente, que tiene varios compuestos como el FeAl , Fe_3Al , AlNi , $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{1.36}$ y $\text{AlFe}_{0.23}\text{Ni}_{0.77}$, en esta segunda zona se encuentra en mayor proporción los compuestos que tienen hierro y cromo. En la siguiente zona de 40 μm aproximadamente, están los mismos compuestos anteriores, pero en donde se aumenta el contenido de aluminio y níquel, aunque se disminuye el contenido de hierro y cromo, por tal motivo las zonas más oscuras corresponden a lugares con mayor contenido de aluminio y níquel. La cuarta zona es la más interna y está compuesta por el sustrato con pequeñas fases de AlNi , además del aluminio del revestimiento que ha difundido hacia el interior del sustrato. El cromo se puede incrustar en la red cristalina del FeAl y el Fe_3Al , formando pequeñas cantidades de $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})\text{Al}$ y el $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_3\text{Al}$ junto las fases de AlNi .

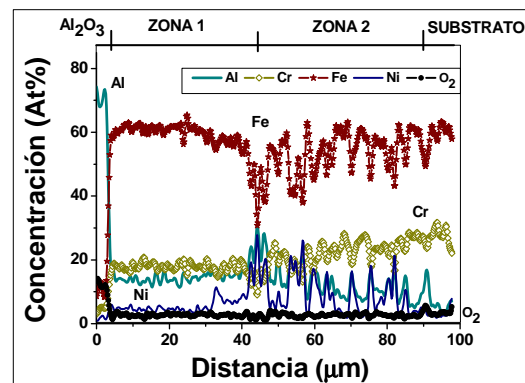
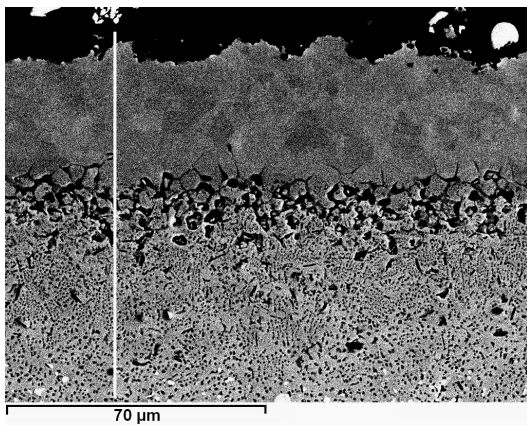
En la figura 6.19b, se muestra el recubrimiento de aluminio oxidado sobre el acero AISI 316 y también se observan cuatro zonas. Las dos primeras zonas son similares a la que se forma en el recubrimiento del acero AISI 304; y tienen 10 y 40 μm de espesor respectivamente; la tercera zona de 50 μm tiene en su composición FeAl , Fe_3Al , AlNi , $\text{Fe}_{0.52}\text{Cr}_{1.36}$ y $\text{AlFe}_{0.23}\text{Ni}_{0.77}$, además presenta muchas pequeñas zonas con fases de AlNi , junto con algunos poros que se forman por la inter difusión del cromo y el hierro hacia el exterior y del aluminio hacia el interior del sustrato, además de la condensación de vacancias debido al crecimiento de la capa de óxido por transporte de cationes (179, 180, 181).

En la figura 6.19c, se muestra el recubrimiento de aluminio oxidado sobre el acero AISI 317 con 75 μm de espesor y se observan cinco zonas. La zona exterior compuesta por principalmente por Al_2O_3 y $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, le sigue una zona de color gris que tiene varios compuestos como el FeAl , Fe_3Al , $\text{Fe}_{0,52}\text{Cr}_{1,36}$, $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$ y unas pocas zonas de AlNi , en la siguiente zona aumenta la cantidad de zonas con fases de AlNi , en la cuarta zona se forman las fases anteriores y el $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$ de color blanco, este compuesto se identificó por DRX y está de acuerdo con el análisis de EDAX y con los análisis de difracción de rayos X; la quinta zona es el sustrato.

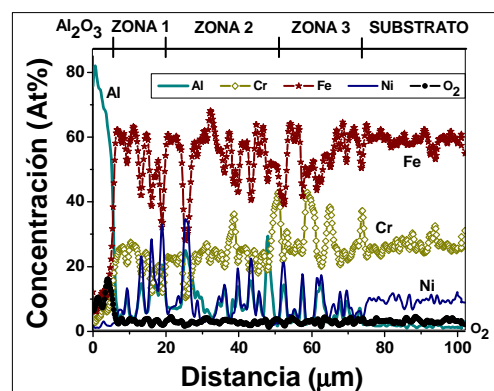
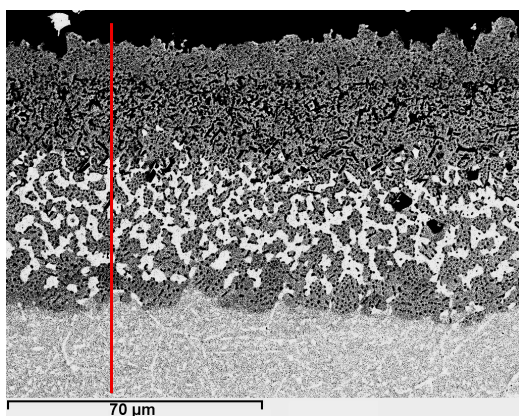
En las secciones transversales de estos recubrimientos de aluminio sobre los aceros inoxidable austeníticos no se observaron grietas, ni fallos del revestimiento, durante la oxidación en vapor, se formo principalmente alúmina sobre la superficie, la cual protegió al revestimiento de la oxidación en vapor y no permitió que se formaran grandes cantidades de óxidos de cromo o de hierro. Lo anterior permite concluir que el recubrimiento de aluminio tiene un efecto muy positivo sobre el sustrato de los aceros inoxidable austeníticos, ya que aumenta la resistencia a la oxidación en vapor de agua. También se observa como el hierro, el cromo y el níquel difunden desde el sustrato hasta la superficie del revestimiento de aluminio, lo que aumenta la resistencia a la oxidación en vapor de agua del revestimiento. El aluminio difunde hacia el interior del sustrato aumentando la zona de protección contra la oxidación, ya que se tiene una zona superficial de 70 μm aproximadamente de una aleación con un alto contenido en cromo, níquel y aluminio, que sirve como un depósito de estos elementos, siendo la velocidad de oxidación muy pequeña en comparación con la difusión del aluminio en el FeAl . La difusión hacia el interior del sustrato y la oxidación selectiva del aluminio puede dar lugar a una disminución significativa del contenido de aluminio en la superficie, siempre y cuando la capa sea muy delgada o el tiempo de oxidación sea muy grande, ya que para esta investigación se tiene una zona de protección de más de 70 μm después de 1000 horas a 750°C.



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 600 horas.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 600 horas.

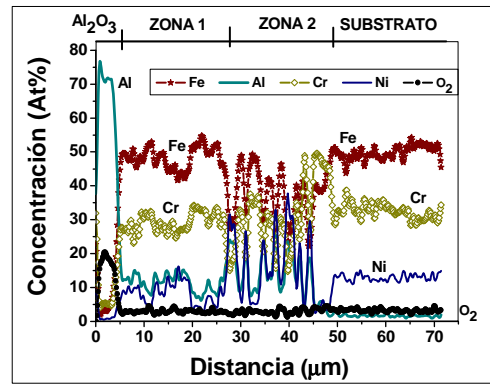
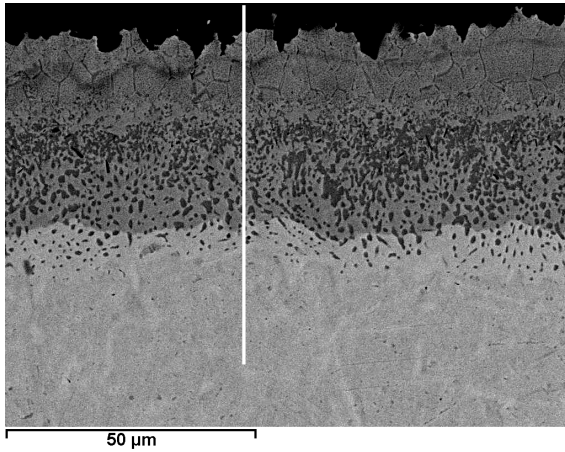


c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 600 horas.

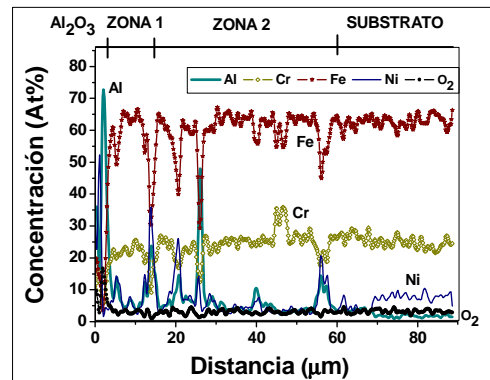
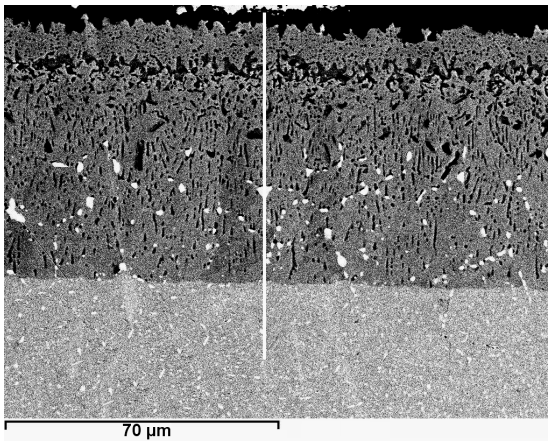
Figura 6.19. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio sobre los tres aceros oxidados a 750°C durante 600 horas en el loop de vapor.

En las figuras 6.20, se observan los cortes transversales para los recubrimientos de aluminio sobre los tres aceros inoxidables, después de ser expuestos en una atmósfera con 100% de vapor de agua a 750°C durante 1000 horas, para ver como varia la composición del recubrimiento en función del espesor y que óxidos se han formado y de esta forma compararla con la figura 6.18. Se podría decir que las fases presentes en estas dos figuras son las mismas y que sólo han cambiado el grosor de la zona de protección que comprende, el recubrimiento más la zona de difusión, ya que esta zona de protección es aproximadamente de 70 μm para los tres aceros recubiertos con aluminio y expuesto en el loop de vapor de agua a 750°C durante 600 horas de la figura 6.18 y para los aceros de la figura 6.19, que han sido expuestos durante 1000 horas son de 60 μm para los aceros AISI 304 y AISI 316 y de 80 μm para el acero AISI 317.

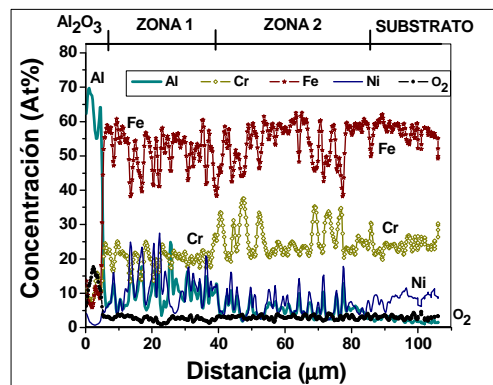
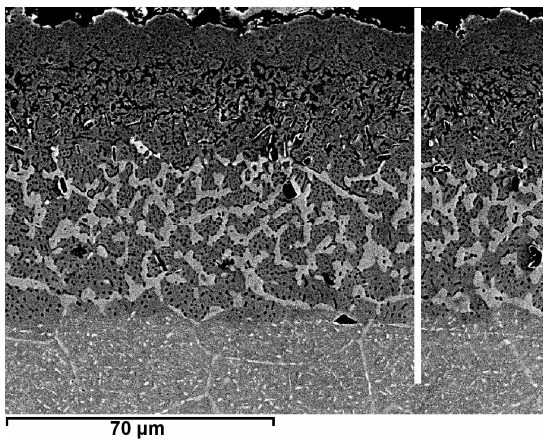
En la figura 6.21 se muestran los recubrimientos de aluminio sobre los tres aceros inoxidables oxidados a 700°C durante 1000 horas en el loop de vapor y se observan las mismas fases que los aceros recubiertos con aluminio y oxidados en el loop de vapor a 750°C, pero el grosor de la zona de protección disminuye ya que es aproximadamente de 35 μm para el acero AISI 304; 45 μm para el acero AISI 316 y 60 μm para el acero AISI 317. Además los recubrimientos oxidados en el loop de vapor a 700°C contienen más aluminio que los recubrimientos oxidados a 750°C. Lo anterior se debe a que los procesos de difusión y las reacciones de oxidación son más lentos.



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 1000 horas.

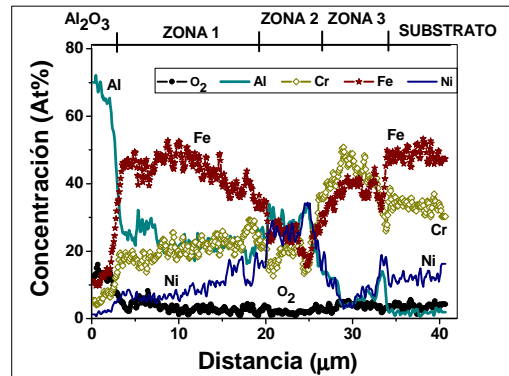
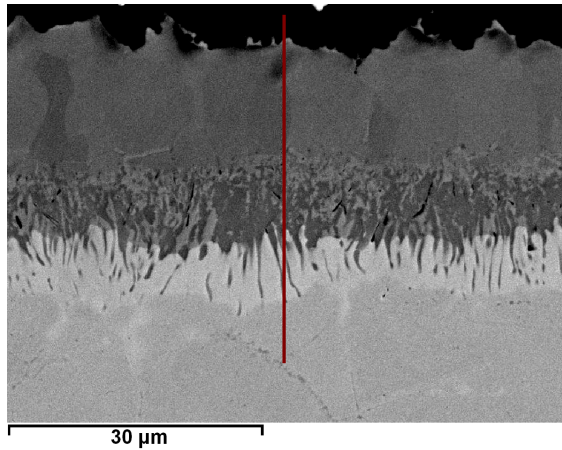


b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 1000 horas.

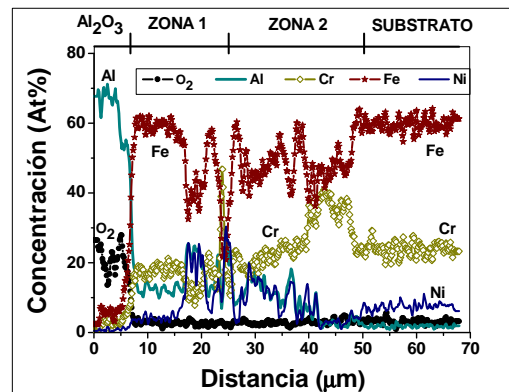
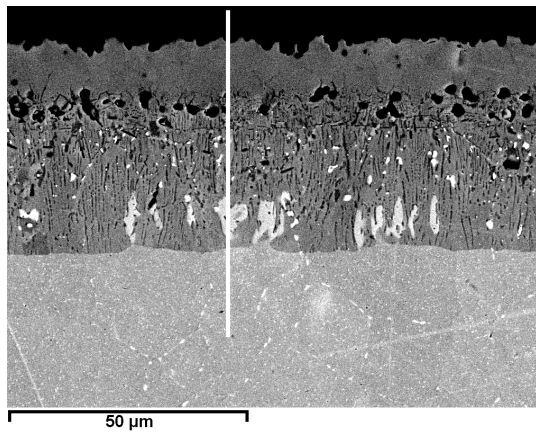


c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio y oxidado a 750°C durante 1000 horas.

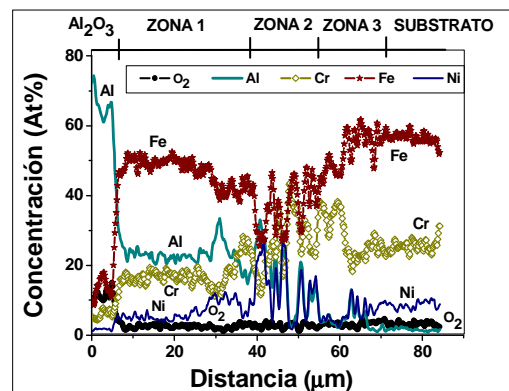
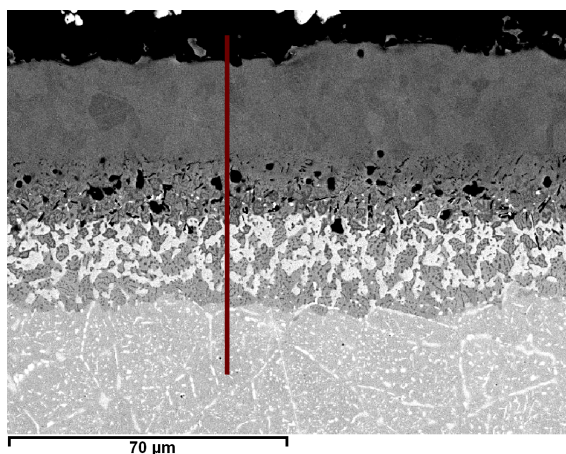
Figura 6.20. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio sobre los tres aceros oxidados a 750°C durante 1000 horas en el loop de vapor.



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio y oxidado a 700°C durante 1000 horas.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio y oxidado a 700°C durante 1000 horas.



c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio y oxidado a 700°C durante 1000 horas.

Figura 6.21. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio sobre los tres aceros oxidados a 700°C durante 1000 horas en el loop de vapor.

Aquí se discutirá el posible mecanismo de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio; ya que el aluminio del recubrimiento reaccionan con el vapor de agua y generan una capa superficial de alúmina que actúa como barrera de difusión evitando o disminuyendo la difusión del Fe, Ni y Cr hacia la superficie, lo cual disminuye la pérdida de estos elementos por reacción con el vapor de agua para formar hidróxidos, lo anterior hace que se aumente el contenido del cromo y níquel en la interfase revestimiento - sustrato. Además a medida que pasa el tiempo, el revestimiento difunde hacia el sustrato y se aumenta la zona de protección. La difusión hacia el interior del sustrato y la oxidación superficial del aluminio generan una disminución significativa del contenido de aluminio en el recubrimiento, lo anterior puede disminuir el nivel de protección del recubrimiento, siempre y cuando la capa sea muy delgada o el tiempo de oxidación sea muy grande, aunque para esta investigación se tiene una zona de protección de más de 70 μm después de ser oxidado por 1000 horas a 750°C.

La capa superficial de óxidos después de 1000 horas de exposición está formada por $(\text{Fe}_{0,6} \text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y en mayor proporción por Al_2O_3 , además desaparecieron el FeAl_2 , Fe_2Al_5 , $\text{Al}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,02}$, AlNi_3 y Fe_2AlCr , y se formaron el Fe_3Al , $\text{Fe}_{0,52}\text{Cr}_{1,36}$, $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$, AlNi , estos compuestos tienen una buena tenacidad, alta resistencia al desgaste y a la oxidación (136,182, 183). Además cuando el vapor de agua alcance por difusión la superficie del recubrimiento del acero, este estará enriquecido en cromo y níquel, los cuales reaccionarán con el vapor de agua y formarán alúmina junto con óxidos mixtos de hierro y cromo del tipo FeCr_2O_4 y $(\text{Fe}_{0,6} \text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, los cuales son adherentes y poco permeables a los medios agresivos, características muy importantes para que sean protectores contra la corrosión. También se observa el efecto Kirkendal, ya que hay numerosos poros generados en la interfase sustrato- recubrimiento antes de ser oxidado, esto es ocasionado por la inter difusión del aluminio hacia el interior y el hierro y cromo hacia el exterior. En la figura 6.22, se muestra el

esquema del posible mecanismo del proceso de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio.

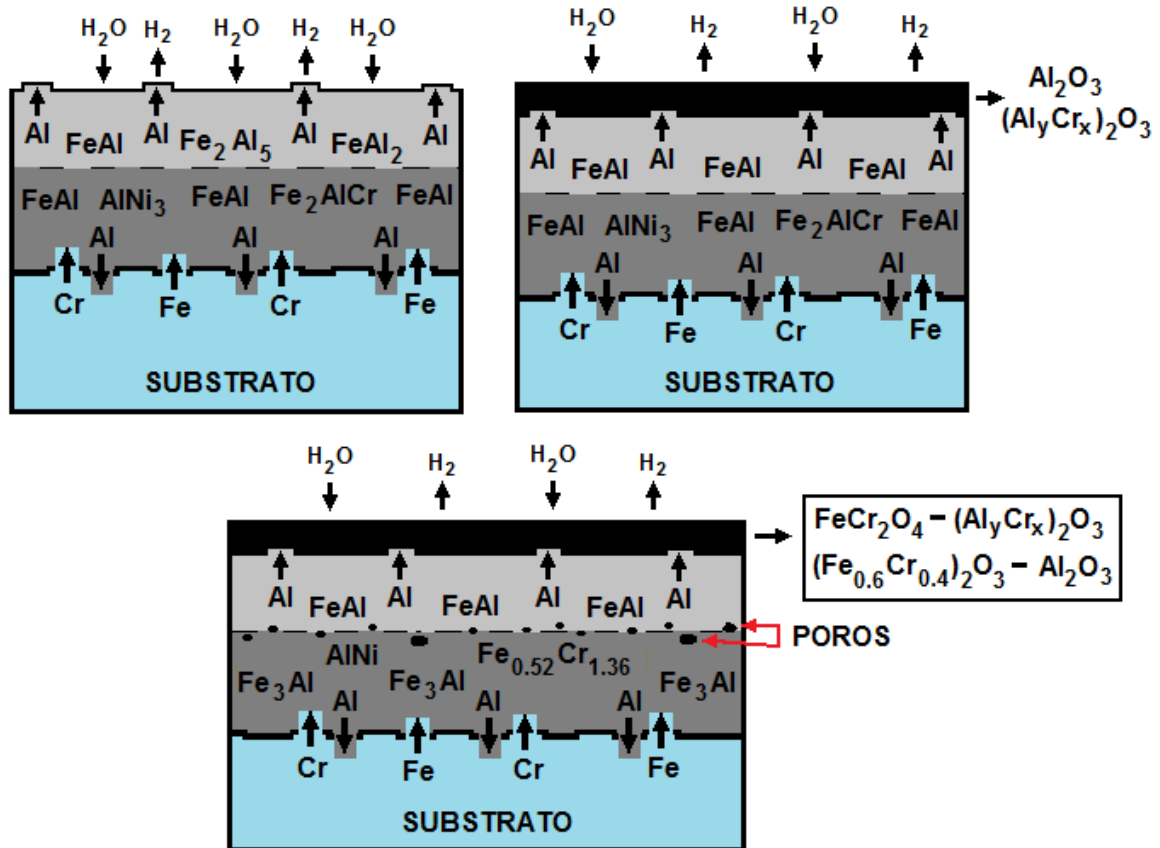


Figura 6.22. Esquema del proceso de oxidación de los recubrimientos de aluminio sobre aceros inoxidables austeníticos en una atmósfera de 100% vapor de agua.

6.2.2.1.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio por difracción de rayos X (DRX)

Se identificaron las fases presentes en los recubrimientos de aluminio depositados por FBCVD y oxidados en el loop de vapor, por medio de la difracción de rayos X (DRX) en incidencia normal y en incidencia rasante sobre los tres aceros inoxidables austeníticos. En las figuras 6.23, 6.24, 6.25 y 6.26

están los principales picos de las fases encontradas en los recubrimientos oxidados, para los tres aceros inoxidable austeníticos. En estas figuras se han identificado el FeAl , Fe_3Al , $\text{Fe}_{0,52}\text{Cr}_{1,36}$, $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$, AlNi , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 . Estos compuestos están presentes en los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en el loop de vapor.

Los recubrimientos de aluminio sobre los sustratos de los aceros inoxidable austeníticos se transformaron durante la oxidación en vapor a 750°C , ya que desapareció el FeAl_2 , Fe_2Al_5 , $\text{Al}_{0,99}\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,02}$, AlNi_3 y Fe_2AlCr , y se formó el Fe_3Al , $\text{Fe}_{0,52}\text{Cr}_{1,36}$, $\text{AlFe}_{0,23}\text{Ni}_{0,77}$, AlNi , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , estos compuestos tienen una buena tenacidad, alta resistencia al desgaste y a la oxidación (136,182, 183). El Fe_3Al es el único compuesto que está en el recubrimiento después del tratamiento térmico y continúa después de ser oxidado durante 1000 horas a 750°C . El $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , están en la parte exterior del revestimiento y son los responsables de detener el proceso de oxidación. Los recubrimientos de aluminio mejoran la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidable austeníticos y los hacen muy interesantes para futuras aplicaciones en condiciones súper críticas de oxidación en vapor (175, 184, 185).

En la figura 6.23 se observa el análisis de difracción de rayos X en incidencia normal, para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 750°C , durante 600 horas. En los tres aceros inoxidable austeníticos se encuentran las mismas fases y las intensidades de las fases no varían mucho, por lo que se podría decir que están en proporciones muy similares y que los espesores de capa son similares, lo cual se pudo comprobar en los cortes transversales.

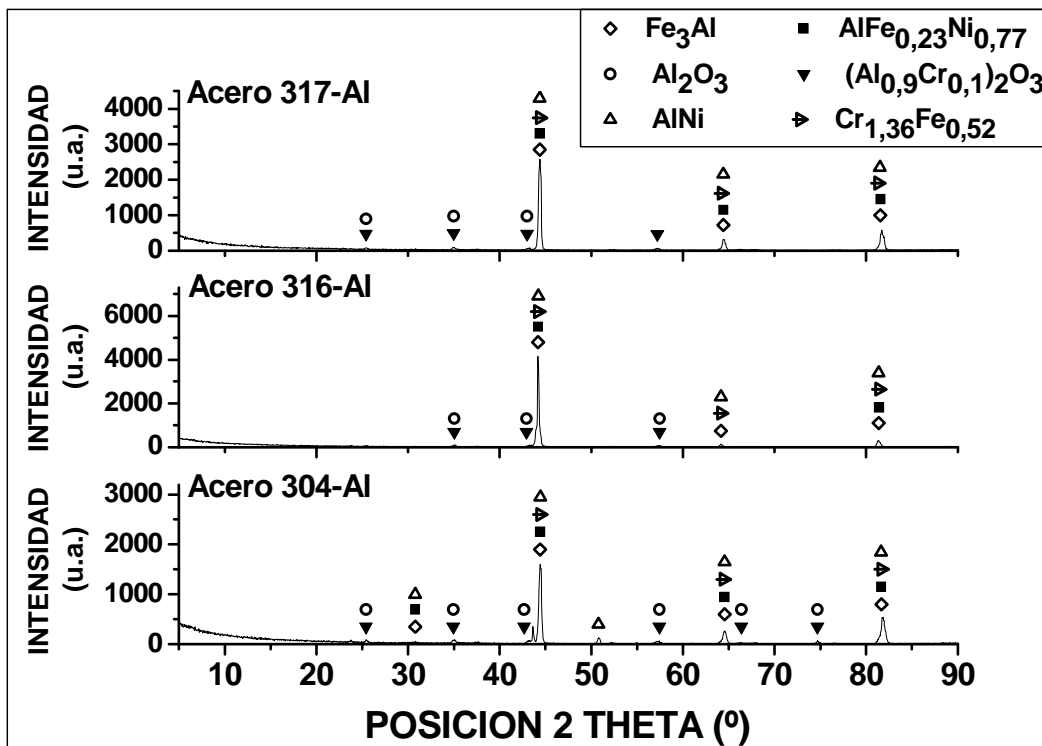
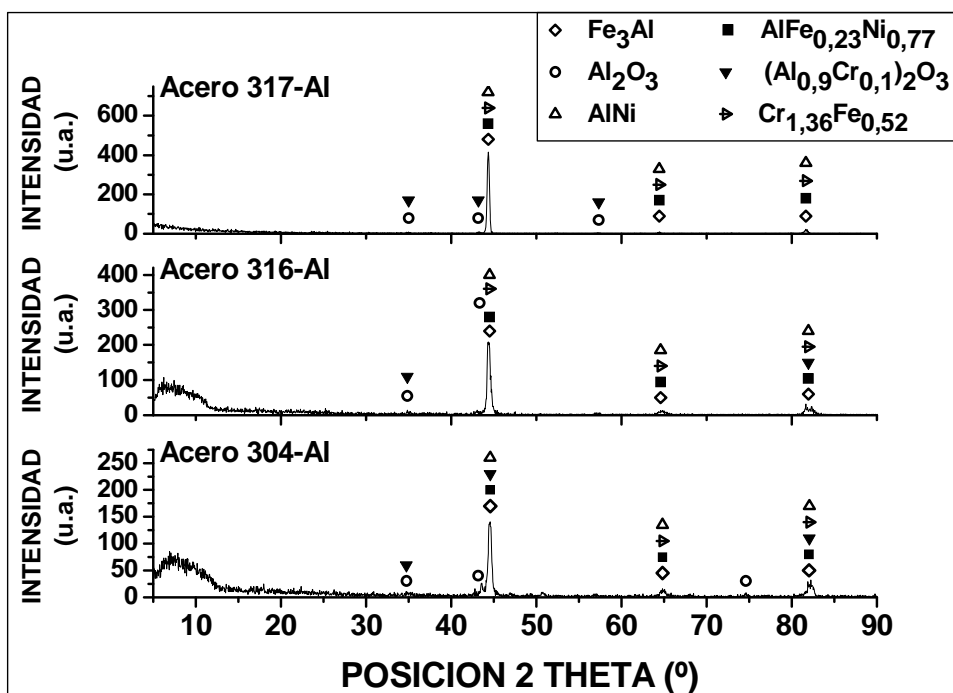
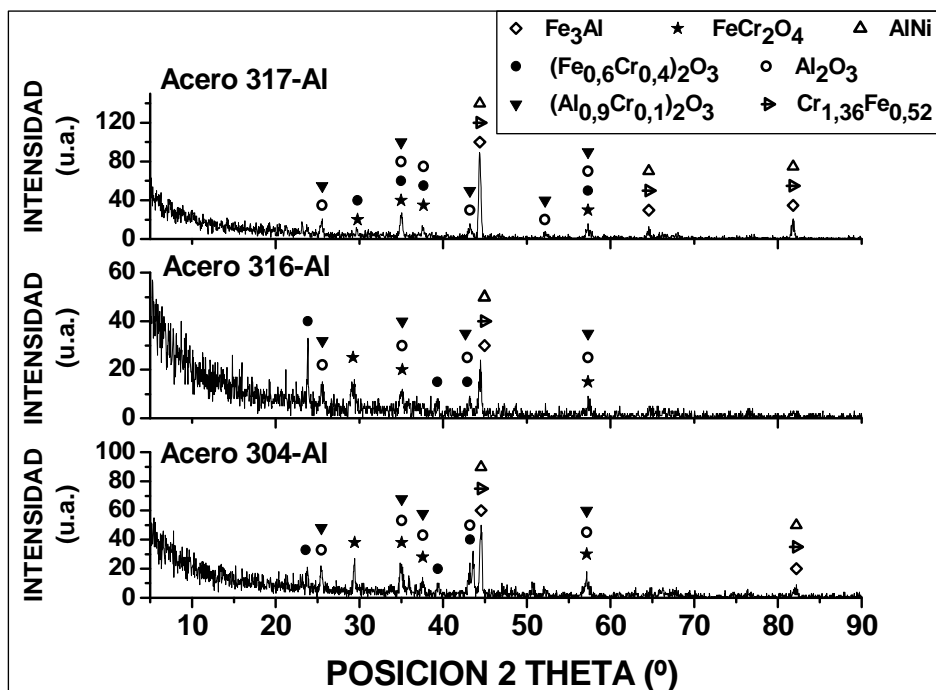


Figura 6.23. Análisis de difracción de rayos X en incidencia normal, para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 750°C, durante 600 horas.

En la figura 6.24 se observa el análisis de difracción de rayos X en incidencia normal y rasante, para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 750°C, durante 1000 horas. En esta figura se observa que algunas fases que se encuentra en el ensayo de DRX en incidencia rasante no están presentes en el ensayo de incidencia normal y viceversa, además las intensidades de las fases son diferentes para ambos ensayos. Lo anterior fue el motivo de realizar el ensayo de difracción de rayos X en incidencia rasante y normal, ya que de esta forma se puede corroborar la formación de alguna fase, que de otra manera no sería posible identificarla. En el ensayo de DRX en incidencia rasante tienen poca penetración, pero aparecen claramente los óxidos presentes en la superficie, mientras que el ensayo de DRX normal tiene una mayor penetración, pero la intensidad de los óxidos superficiales es pequeña.



a) Incidencia normal.

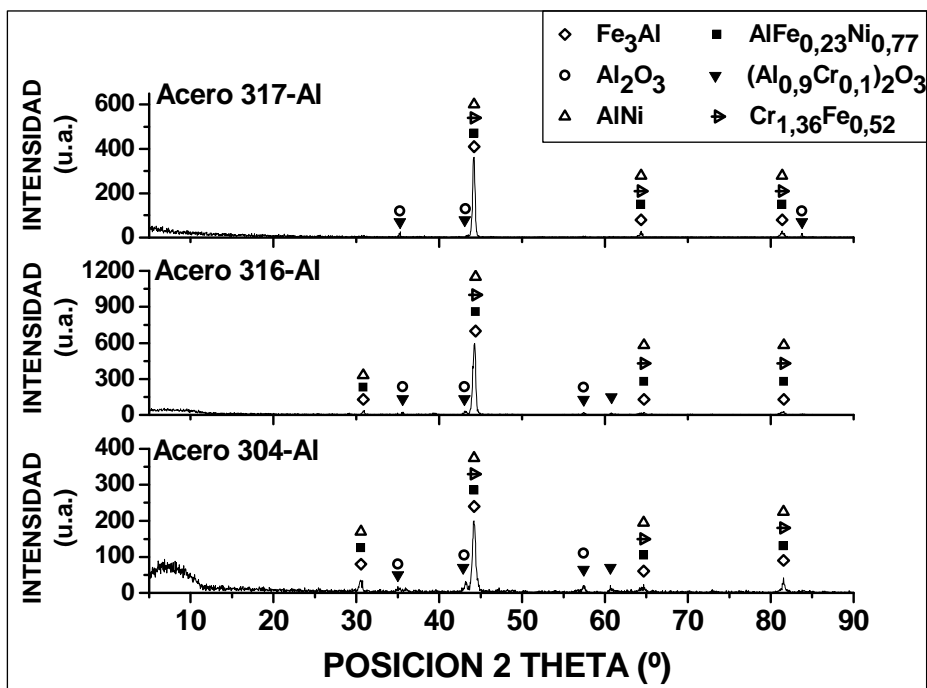


b) Incidencia rasante.

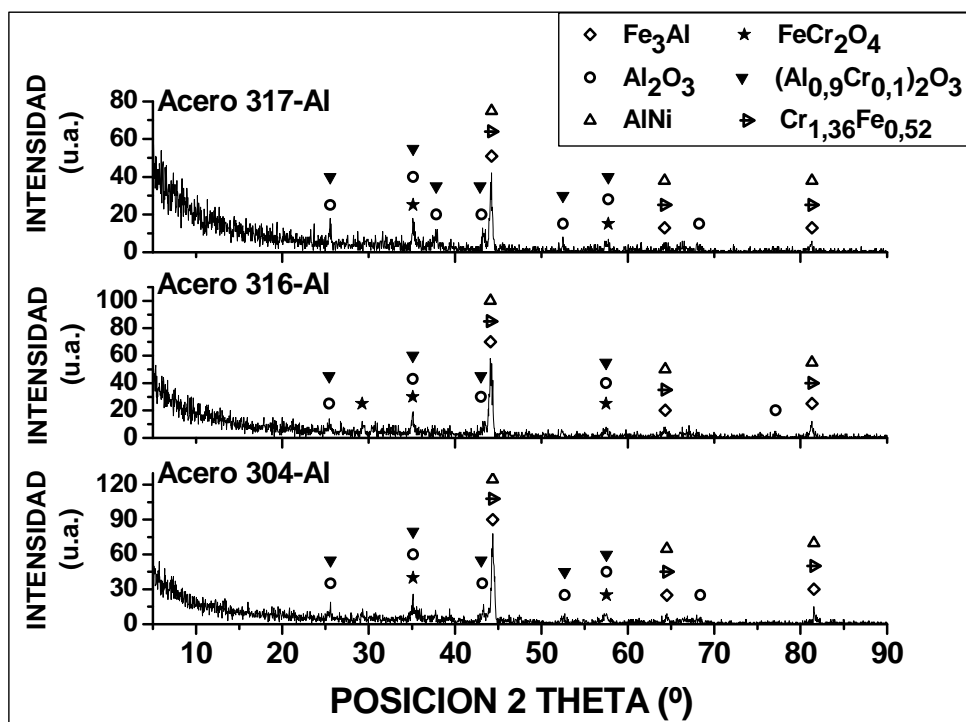
Figura 6.24. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 750°C, durante 1000 horas.

En los análisis de difracción de rayos X en incidencia rasante y normal para los tres aceros recubiertos con aluminio, se observa que se forma una capa superficial de óxidos conformada por $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y en mayor proporción por Al_2O_3 . En las primeras etapas de la oxidación se forma una capa superficial de alúmina, que con el paso del tiempo permite que se formen óxidos de cromo que se mezclan con la alúmina para formar el $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y después del paso de un tiempo mayor aparecen los óxidos ricos en cromo y óxidos de hierro como el $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ y el FeCr_2O_4 .

El tiempo de formación de estas fases es diferente para los tres sustratos recubiertos con aluminio, ya que en el acero AISI 316 se forman primero, luego en el acero AISI 317 y por último en el acero AISI 304. El proceso de oxidación en vapor de agua para 700°C y 750°C son muy similares, a través del tiempo de exposición en este ambiente, por lo que se podría decir que el mecanismo de ataque es el mismo para las dos temperaturas, aunque ocurre a una velocidad más lenta a 700°C , ya que los procesos de difusión en el sustrato y en la capa de aluminio son más lentos, al igual que la reacción de formación de los óxidos. En las figuras 6.25 y 6.26 están los análisis de difracción de rayos X, para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 700°C , durante 600 y 1000 horas.

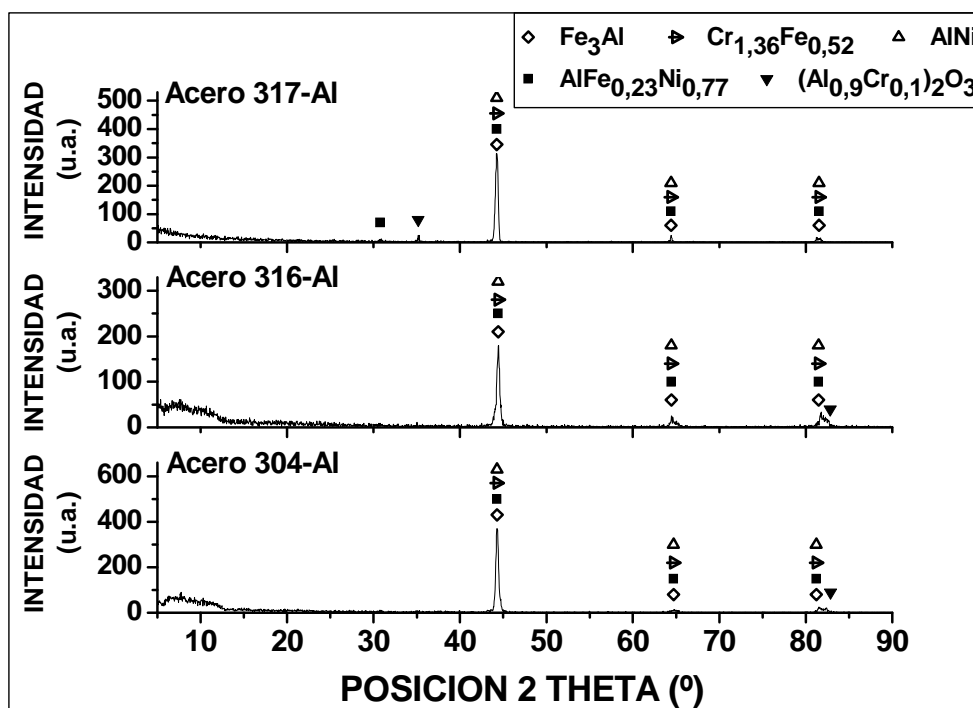


a) Incidencia normal.

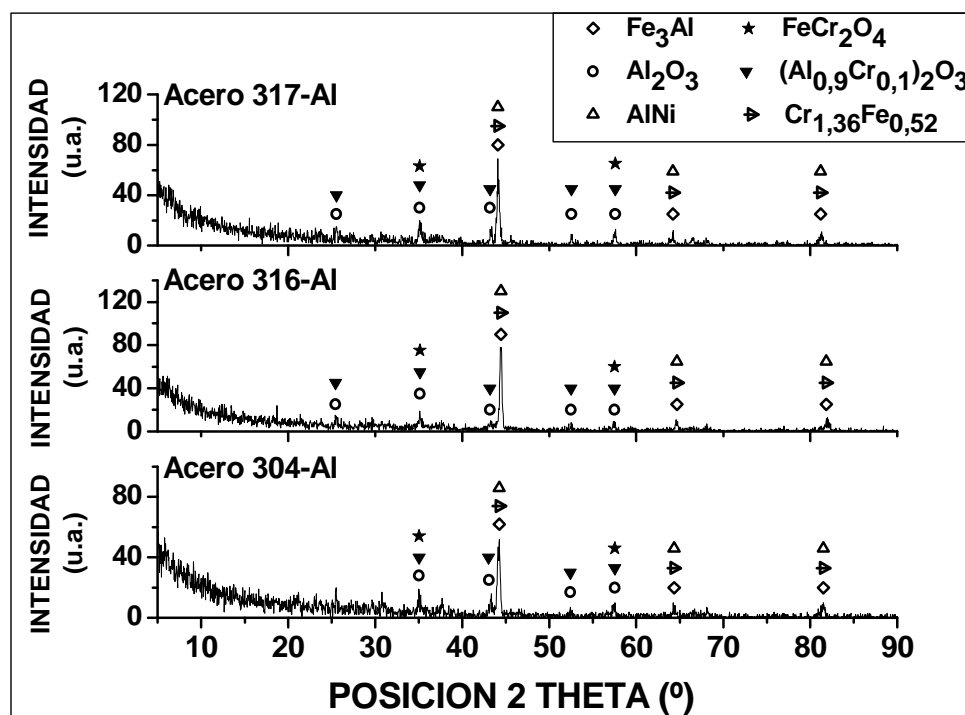


b) Incidencia rasante.

Figura 6.25. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 700°C, durante 600 horas.



a) Incidencia normal.



b) Incidencia rasante.

Figura 6.26. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros recubiertos con aluminio y oxidados en vapor de agua a 700°C, durante 1000 horas.

6.3 Oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros AISI 304, AISI 316 y AISI 317

Ahora se analizará el comportamiento de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros inoxidable austeníticos después de ser expuestos en el loop de vapor de agua a 700 y 750°C. Recientes estudios han demostrado que los recubrimientos co-depositados aluminio-silicio proporcionan una mayor resistencia a la oxidación a alta temperatura, en comparación con los recubrimientos de aluminio (187, 188, 189). Para conocer mejor el comportamiento de estos recubrimientos de aluminio-silicio sobre estos aceros inoxidable austeníticos se realizó una simulación termodinámica para comparar los resultados de la simulación con los datos que se obtenían en la oxidación en el loop de vapor de agua.

6.3.1. Simulación termodinámica de la oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros inoxidable

Se realizó la simulación termodinámica del proceso de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio para conocer las posibles fases sólidas y gaseosas que se podrían formar entre 500 y 850°C en presencia de un ambiente con 100% vapor de agua y una atmósfera de presión. En la figura 6.27 se observan las fases sólidas que se pueden formar durante la oxidación en vapor del recubrimiento de aluminio-silicio. Sólo es necesario una simulación termodinámica para los tres aceros, ya que tienen un recubrimiento con una composición muy similar, lo cual genera las mismas fases en cantidades casi iguales en las tres simulaciones termodinámicas para los tres substratos.

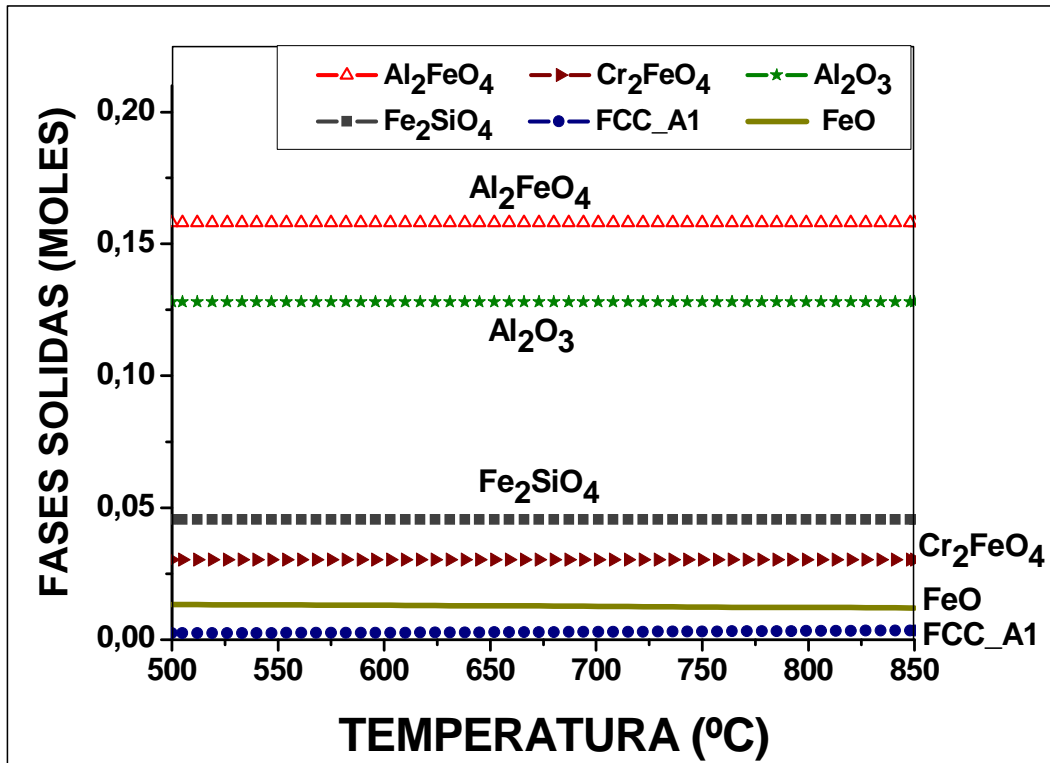


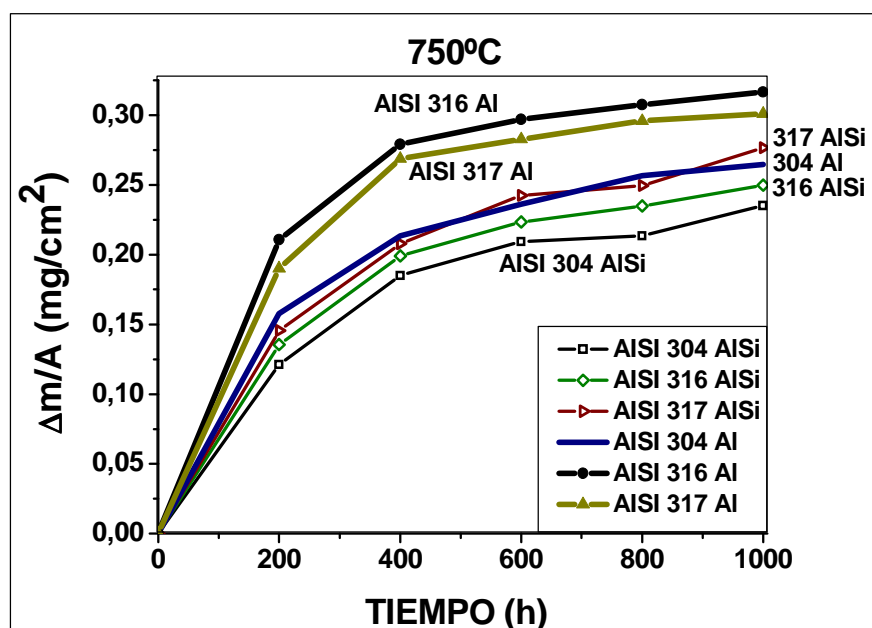
Figura 6.27. Simulación termodinámica de las fases sólidas de la oxidación en vapor para los aceros inoxidables austeníticos recubiertos con aluminio-silicio.

En la figura 6.27 se observa que todas las fases presentan estabilidad para formarse en todo el rango de temperatura estudiado y la fase que está en menor proporción es el FCC_A1 que tiene una composición de $\text{Fe}_{0,27}\text{Al}_{0,13}\text{Ni}_{0,58}$ y con unas pequeñas trazas de O_2 , Cr y N_2 . El FeO se puede formar en pequeñas cantidades. El Cr_2FeO_4 se puede formar en mayor cantidad que las dos fases anteriores. La fayalita Fe_2SiO_4 se forma en cantidades superiores a las tres fases anteriores y es superada por la alúmina Al_2O_3 como también por el Al_2FeO_4 que es la fase que está en mayor proporción.

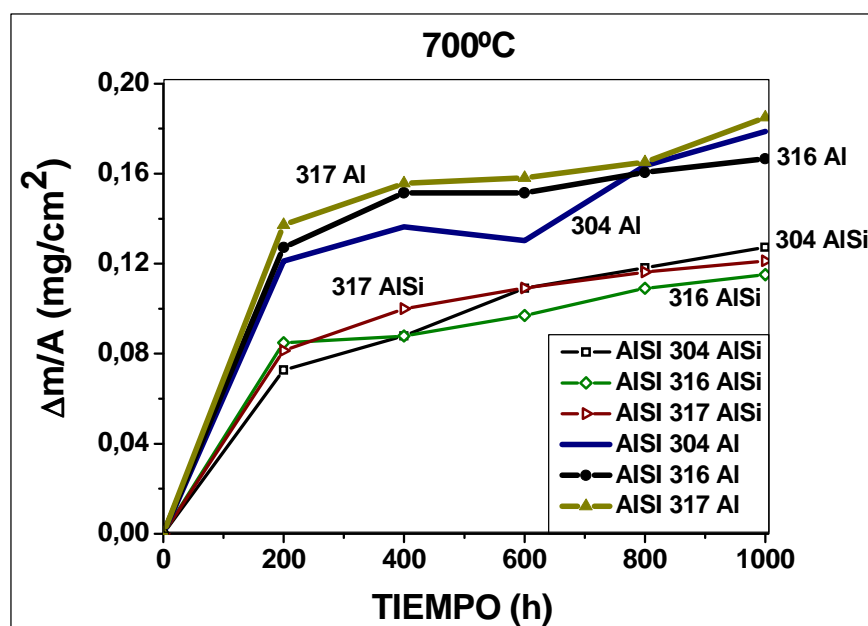
6.3.2. Ensayos de oxidación en vapor de agua de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros AISI 317, AISI 316 y AISI 304

Se ha explicado que en los recubrimientos de aluminio, la presencia de cierto nivel de silicio por medio de la co-deposición aluminio-silicio disminuye el espesor de estos recubrimientos, pero los recubrimientos aluminio-silicio mejoran la resistencia a la oxidación a alta temperatura en comparación con los recubrimientos de aluminio (190, 191). Los recubrimientos de aluminio-silicio tienen una buena resistencia a la oxidación, ya que forman una capa superficial de Al_2O_3 con pequeñas cantidades de óxidos de silicio, que lo protege del ataque corrosivo.

Las probetas se expusieron a 750°C en un loop de vapor, con un 100% de vapor de agua, para valorar el grado de protección que ofrecen estos recubrimientos cuando son sometidos a condiciones supercríticas de temperatura en un ambiente agresivo. Los aceros con recubrimiento ganaron poco peso durante las mil horas de exposición y son iguales o un poco más resistentes a la oxidación que los recubrimientos de aluminio, los cuales son casi inmunes a la oxidación en vapor de agua en comparación con los sustratos sin recubrimiento. Cuando empieza el ataque corrosivo los aceros recubiertos con aluminio-silicio ganaron masa a una velocidad similar a los recubrimientos de aluminio y luego ganan poca masa. Este comportamiento es similar en los dos tipos de recubrimientos (Aluminio y Aluminio-silicio), ya que forman una capa superficial de alúmina con óxidos ricos en cromo y níquel, que protege al recubrimiento y al sustrato del ataque corrosivo. Los recubrimientos aluminio-silicio sobre los tres aceros presentan una oxidación de tipo logarítmica como se observa en la figura 6.28a, donde se ha representado la ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 750°C , para los recubrimientos de aluminio y los recubrimientos de aluminio-silicio.



a) Temperatura de exposición 750°C.



b) Temperatura de exposición 700°C.

Figura 6.28. Ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 750°C y 700°C, para los tres substratos recubiertos con aluminio y aluminio-silicio.

Se realizó otro ensayo de oxidación con 100% de vapor de agua a 700°C para analizar el comportamiento a una temperatura más baja y se observó que la ganancia de masa de los recubrimientos es inferior que a 750°C, pero tienen el mismo comportamiento logarítmico de ganancia de masa, con lo cual se puede suponer que tienen el mismo mecanismo de ataque, pero con una cinética más baja, debido a que la difusión de los elementos de aleación y la del aluminio es más lenta, además al disminuir 50°C no hay grandes cambios significativos en las fases que se forman y en ambos casos se genera una capa superficial de alúmina que protege al sustrato de la oxidación en vapor de agua. En la figura 6.28b, se observa la ganancia de masa frente al tiempo de exposición a 700°C, para los tres aceros recubiertos de aluminio-silicio y aluminio. Los recubrimientos de aluminio-silicio tienen un mejor comportamiento frente a la oxidación en vapor de agua, que los recubrimientos de aluminio, ya que la ganancia de masa es menor, aunque los dos recubrimientos presentan una ganancia de masa de tipo logarítmica y los hace ideales para proteger a los sustratos contra la oxidación en vapor de agua, ya que mejoran alrededor de 100 veces la resistencia a la oxidación.

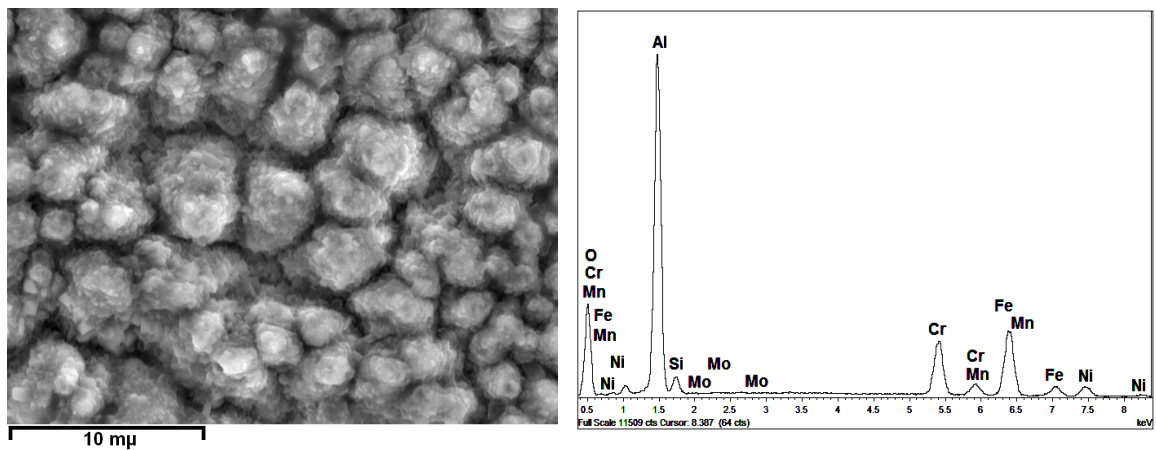
6.3.2.1. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio oxidados en el loop de vapor

Se analizó la morfología de los recubrimientos de aluminio-silicio después de ser oxidados en el loop de vapor, por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La composición se estudió mediante EDAX y la estructura mediante difracción de rayos X (XRD) en los modos $\theta - 2\theta$ y ángulo rasante, la cual fue realizada usando una radiación con ánodo de cobre ($\text{Cu}_{k\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$). Se escogieron los recubrimientos que se hicieron a 560°C y con un tiempo de exposición de 60 minutos, ya que eran los recubrimientos que presentaban las mejores características y serían los que podrían presentar una mayor protección del sustrato.

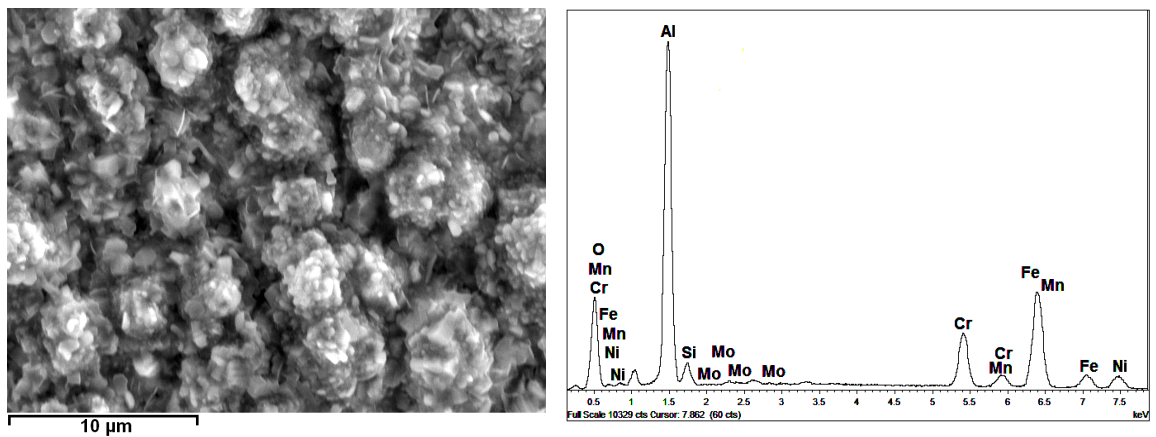
6.3.2.1.1. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se estudió la morfología de los recubrimientos de aluminio-silicio después de ser oxidados en el loop de vapor, por medio de la técnica SEM, para evaluar sus características y el efecto de la oxidación en vapor sobre el revestimiento aluminio-silicio en los tres aceros inoxidable austeníticos, ya que se ha demostrado que la adición de silicio en la capa de aluminio, mediante la técnica de co-deposición puede mejorar aún más la resistencia a la oxidación a alta temperatura de los recubrimientos de aluminio (188, 192). En estudios anteriores han detectado mayor cantidad de silicio cerca de la superficie del recubrimiento, lo que sugiere que el Fe_2Si podría estar ubicado allí (193, 194). Además el silicio puede formar una capa de sílice que reduce la velocidad de oxidación (195, 196).

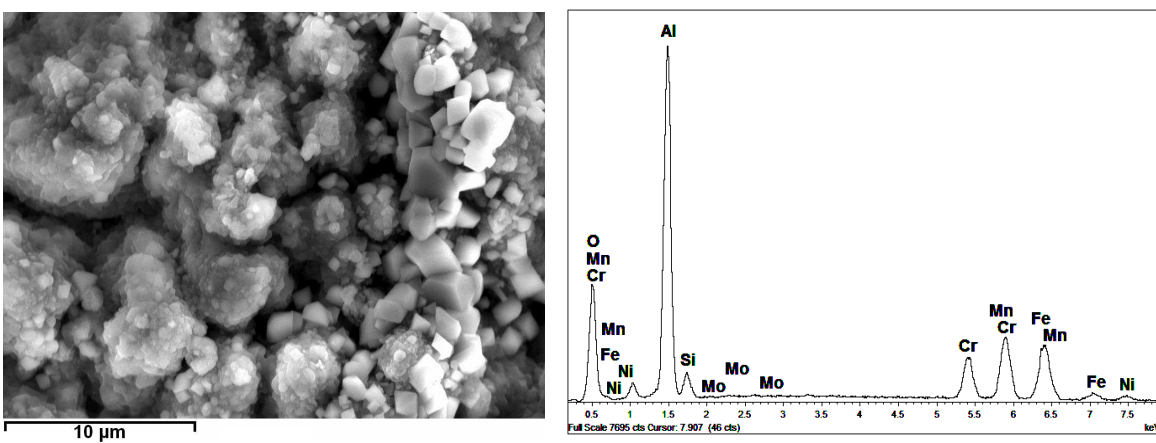
En la figura 6.29 se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio-silicio oxidados en el loop de vapor a 750°C durante 600 horas, para los tres aceros inoxidable austeníticos y el gráfico de la composición química según el análisis EDAX. La composición superficial aproximada en porcentaje atómico para el acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio después de 600 horas en el loop de vapor a 750°C es: O 38,0%, Al 26,16%, Si 3,90%, Cr 9,82%, Fe 17,23%, Ni 3,76%, Mn 0,91% y Mo 0,22%; para el acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio es: O 36,75%, Al 25,18%, Si 4,36%, Cr 8,17%, Fe 19,65%, Ni 4,15%, Mn 1,08% y Mo 0,66%; y para el acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio es O 37,36%, Al 26,65%, Si 5,08%, Cr 9,96%, Fe 13,03%, Ni 4,5%, Mn 2,61% y Mo 0,81%. Se puede decir que el Al_2O_3 es el óxido predominante para los tres aceros, ya que los elementos en mayor cantidad son el aluminio y el oxígeno. La alúmina se podría formar en un 50% según el porcentaje de los elementos en óxidos.



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 600 horas



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 600 horas

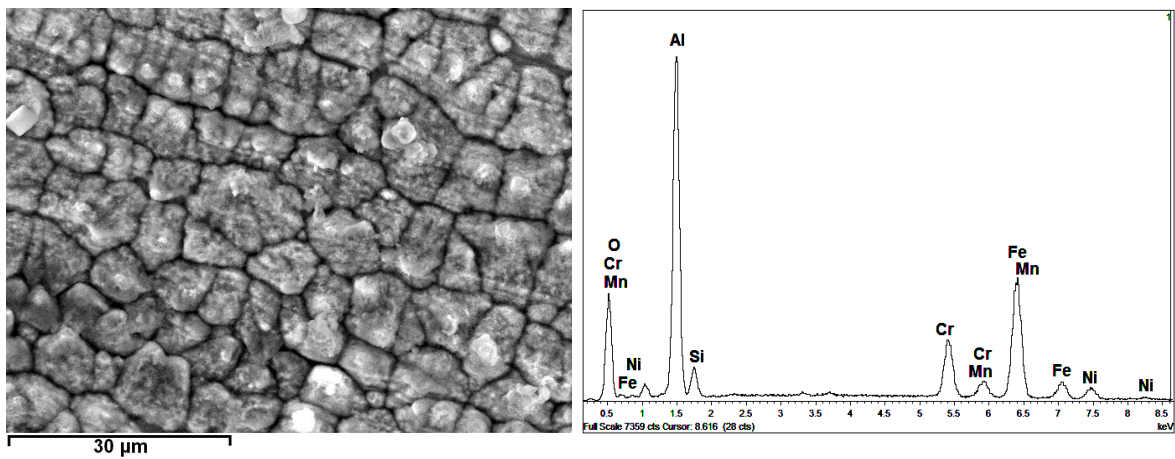


c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 600 horas

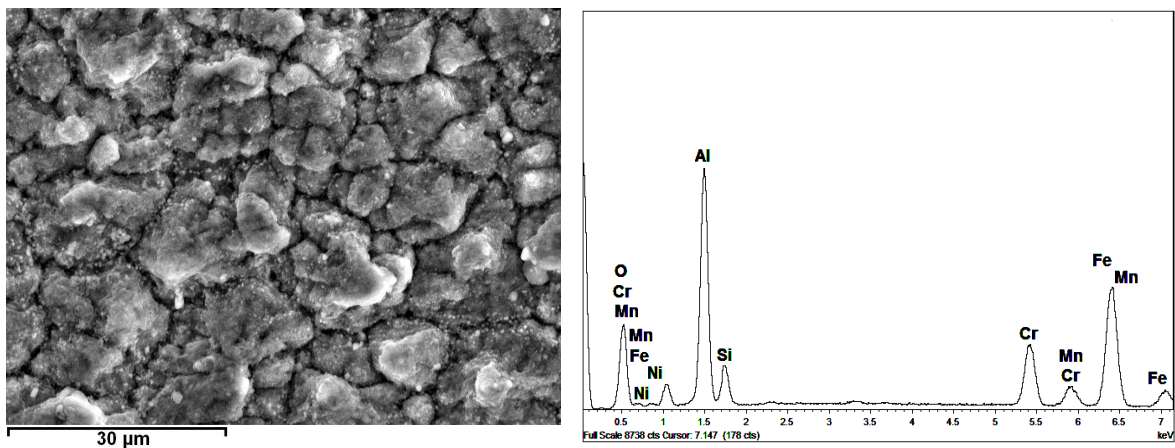
Figura 6.29. Imágenes superficiales de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y AISI 317, expuestos a 750°C y 600 horas.

En la figura 6.30 se observa la superficie de los recubrimientos de aluminio-silicio oxidados en el loop de vapor a 700°C durante 1000 horas, para los tres aceros inoxidables y el gráfico de la composición química según el análisis EDAX. La composición superficial aproximada en porcentaje atómico para el acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio después de 1000 horas es: O 34,86%, Al 20,58%, Fe 23,59%, Si 2,44%, Cr 10,27%, Ni 6,95%, y Mn 1,32%; para el acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio es: O 34,63%, Al 18,68%, Fe 27,12%, Si 3,57%, Cr 9,41%, Ni 2,4%, Mn 0,8% y Mo 0,18% y para el acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio es: O 34,86%, Al 22,62%, Fe 27,08%, Si 2,2%, Cr 8,1%, Ni 3,73%, Mn 0,7% y Mo 0,75%. También el Al_2O_3 es el óxido predominante para los tres aceros.

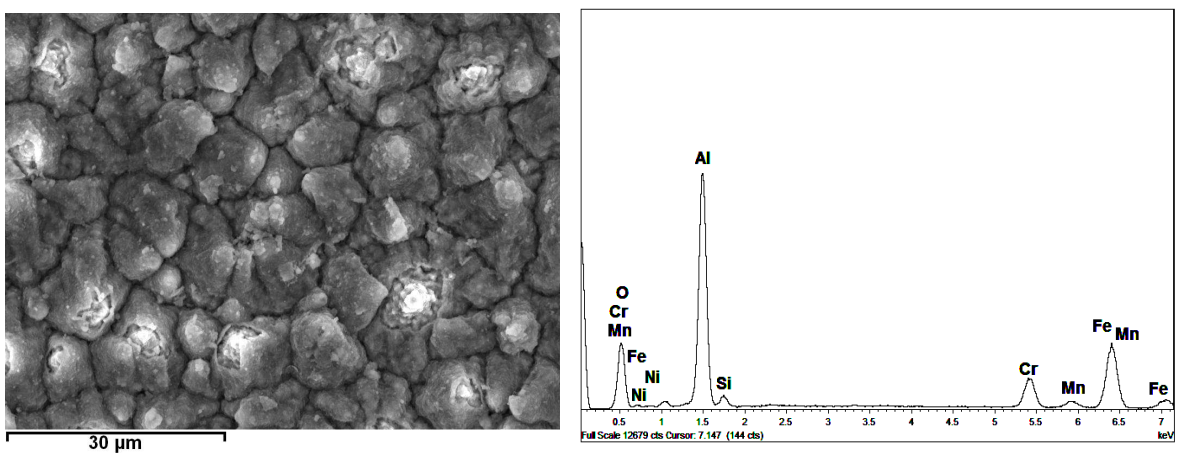
Se observa que al bajar la temperatura de oxidación en vapor de agua de 750°C a 700°C y aumentar el tiempo de 600 horas a 1000 horas, se mantiene el porcentaje de oxígeno en valores muy cercanos, ya que para los recubrimientos expuestos a 750°C, la cantidad de oxígeno está en 38% aproximadamente, mientras que para los recubrimientos expuestos a 700°C está en 34%; cuando el recubrimiento está expuesto a 750°C se tiene mayores contenidos de hierro en la superficie. Los demás elementos se mantienen en valores muy similares para las temperaturas de exposición en el loop de vapor. La forma superficial del recubrimiento no ha cambiado con el proceso corrosivo, ya que se observa la misma forma cónica que tenían los recubrimientos antes de ser expuestos a la oxidación en vapor de agua. En el recubrimiento oxidado se encuentra el silicio en porcentajes un poco inferiores a los recubrimientos sin oxidar, ya que el silicio del sustrato difunde hacia el exterior y compensa el silicio que se está consumiendo en el proceso corrosivo. El aluminio disminuye su contenido apreciablemente, ya que una parte de este elemento difunde hacia el interior del sustrato y otra se consume en el proceso corrosivo.



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 700°C por 1000 h.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 700°C por 1000 h.

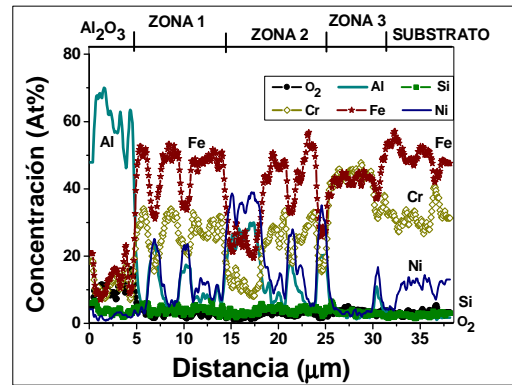
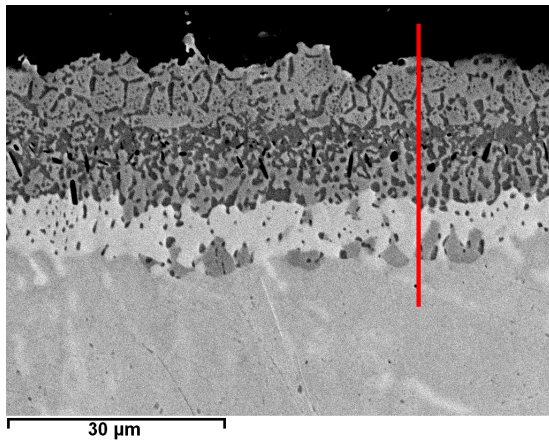


c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 700°C por 1000 h.

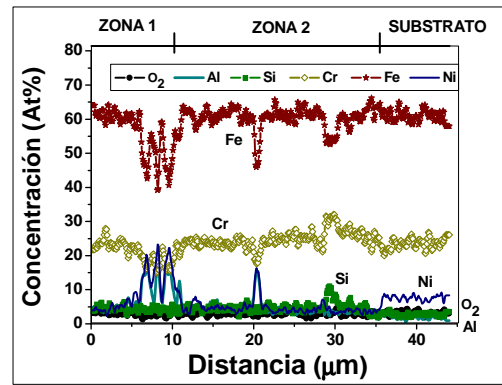
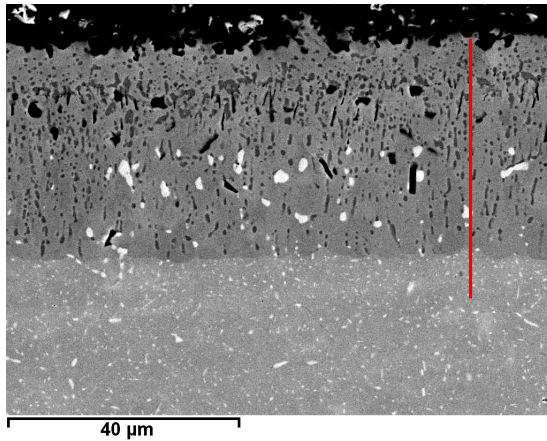
Figura 6.30. Imágenes superficiales de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros inoxidables AISI 304, AISI 316 y AISI 317 a 700°C y 1000 horas.

En la Figura 6.31 se observa el corte transversal para los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres sustratos, después de ser expuestos a 750°C durante 600 horas, para ver como varía la composición del recubrimiento en función del espesor y que óxidos se han formado. El silicio está en mayor proporción en la superficie para los tres recubrimientos aluminio-silicio, igual como se había observado durante la deposición de los recubrimientos; esto se puede deber a la baja solubilidad del silicio en los intermetálicos de aluminio (188). En la figura 6.31a, está el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 304 y oxidado, el cual tiene cuatro zonas. La zona más externa de color negro está compuesta por Al_2O_3 , FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{2.45}\text{Si}_{0.55}\text{O}_4$ y $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, siendo la alúmina el óxido que está en mayor proporción; estos compuestos están de acuerdo con el análisis superficial por EDAX; los óxidos anteriores son muy protectores y adherentes lo cual incrementa la resistencia a la oxidación; le sigue una zona de color gris que tiene varios compuestos como el Fe_3Al , AlNi y $\text{Cr}_{1.36}\text{Fe}_{0.52}$, en esta segunda zona se encuentran fases de color gris oscuro que están compuestas mayoritariamente por AlNi , además presenta algunos agujeros de color negro que se forman por el efecto Kirkendall. La siguiente zona es la más interna y está compuesta por el aluminio del revestimiento que ha difundido hacia el sustrato y el Fe, Cr, Ni que difunden hacia el revestimiento y forman una zona clara formada mayoritariamente de $\text{Cr}_{1.36}\text{Fe}_{0.52}$ y zonas grises con alto contenido de AlNi .

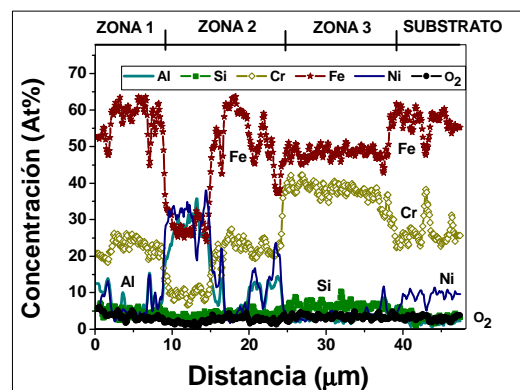
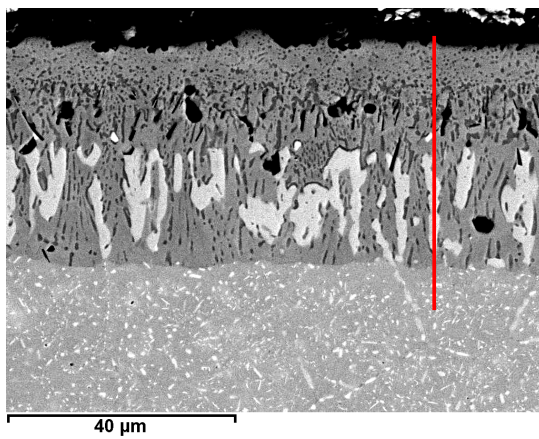
En la figura 6.31b, se encuentra el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 316 y oxidado a 750°C por 600 horas y se observan tres zonas. La primera zona es similar a la que se forma en el recubrimiento del acero AISI 304, la cual está compuesta de óxidos muy protectores; la segunda zona está compuesta por Fe_3Al , AlNi y $\text{Cr}_{1.36}\text{Fe}_{0.52}$ con muchas pequeñas zonas de fases de AlNi y algunas zonas de color blanco compuesta por $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$, (se corroboró por DRX) además tiene algunos poros de color negro que se forman por la interdifusión del cromo, níquel y el hierro hacia el exterior y del aluminio hacia el interior del sustrato. La tercera zona corresponde al sustrato con pequeñas zonas de fases ricas en cromo, níquel y molibdeno.



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 600 horas.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 600 horas.

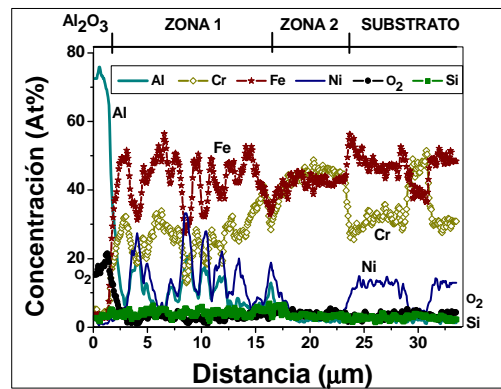
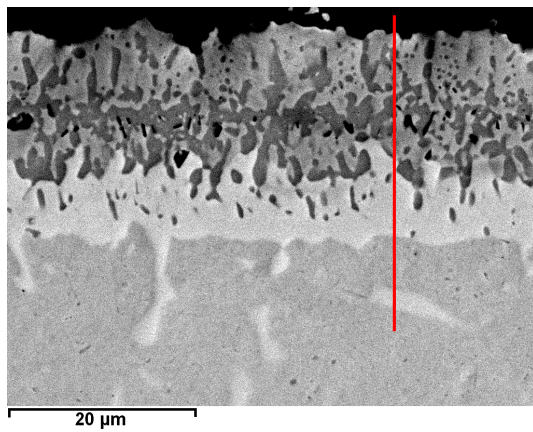


c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 600 horas.

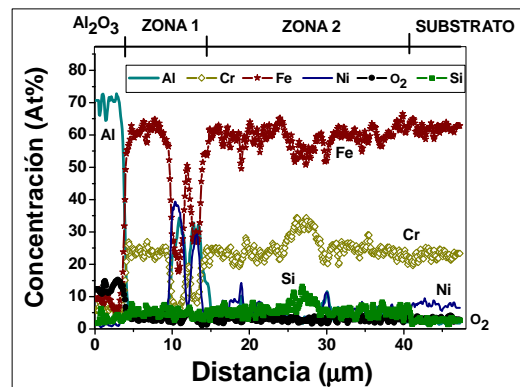
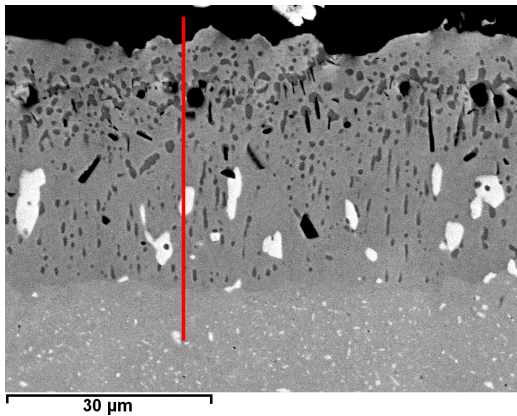
Figura 6.31. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros oxidados a 750°C durante 600 horas en el loop de vapor.

En la figura 6.31c, se muestra el recubrimiento aluminio-silicio sobre el acero AISI 317 y se observan cuatro zonas. La zona exterior es similar a la que se forma en los recubrimientos de los aceros AISI 304 y AISI 316, le sigue una zona de color gris que tiene varios compuestos como el Fe_3Al , AlNi y $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, con algunas zonas grises oscuras con grandes cantidades de AlNi . También tiene algunos poros (de color negro) que se forman por la inter difusión del cromo, níquel y el hierro hacia el exterior y del aluminio hacia el interior del substrato. La tercera zona está compuesta por las mismas fases anteriores pero en menor cantidad, además se forma el $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$ de color blanco en mayor cantidad que en el recubrimiento aluminio-silicio del acero AISI 316, este compuesto se identificó con ayuda de los análisis de difracción de rayos X y está de acuerdo con los análisis de EDAX. La cuarta zona es la del substrato con pequeñas zonas de fases ricas en cromo, níquel y molibdeno de forma similar que en el acero AISI 316.

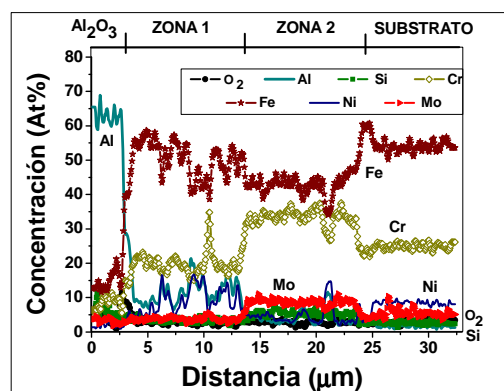
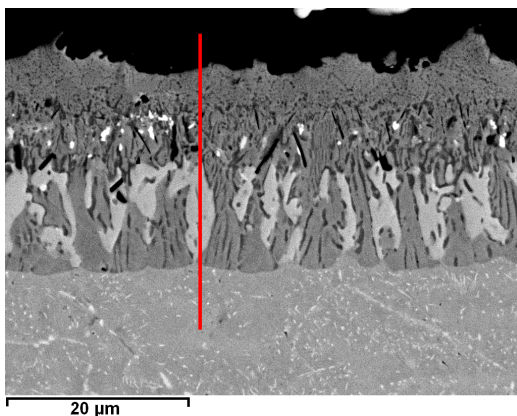
En la figura 6.32 se observa el corte transversal de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros oxidados a 750°C durante 1000 horas en el loop de vapor. Las zonas que se muestran en esta figura son similares a las encontradas en la figura 6.31 y están en proporciones muy similares, con lo cual, se podría decir que el ataque corrosivo ha sido muy bajo y se ha conservado la morfología, ya que la capa de alúmina superficial disminuye drásticamente la velocidad de oxidación del substrato. En el acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio es el que representa el mayor cambio, ya que se observa un aumento de la zona (de color blanco) que está compuesta mayoritariamente de $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{32}\text{Mo}_7\text{Ni}_7$. Los recubrimientos de aluminio-silicio tienen una excelente resistencia a la oxidación en comparación con los substratos de los aceros inoxidable sin recubrir y presentan un mejor desempeño que los recubrimientos de aluminio, por las diferentes fases que se forman, las cuales dependen de la temperatura y el tiempo de exposición en el ambiente agresivo, ya que la transformación de una fase a otra, es el resultado combinado de factores termodinámicos y cinéticos (197).



a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 1000 h.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 1000 h.

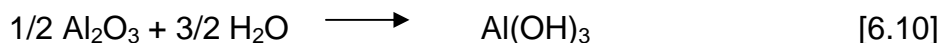
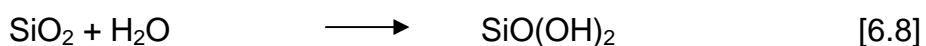
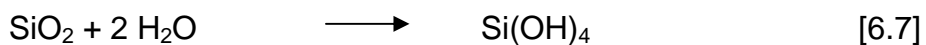


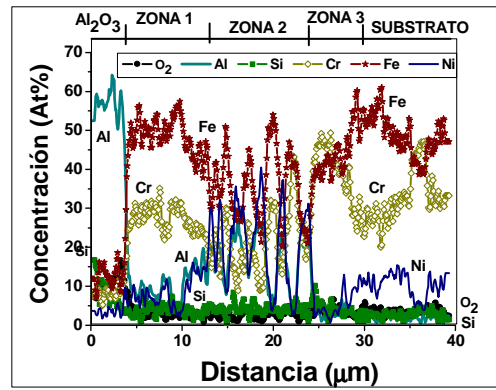
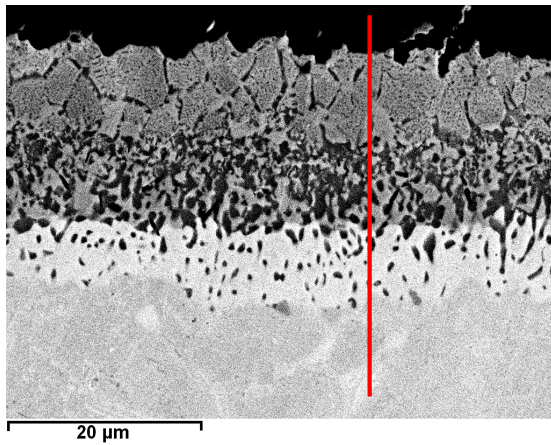
c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 750°C por 1000 h.

Figura 6.32. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros oxidados a 750°C durante 1000 horas en el loop de vapor.

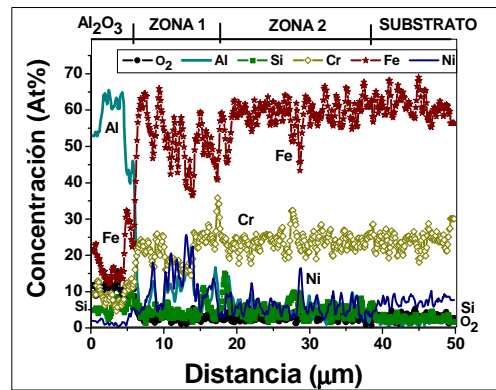
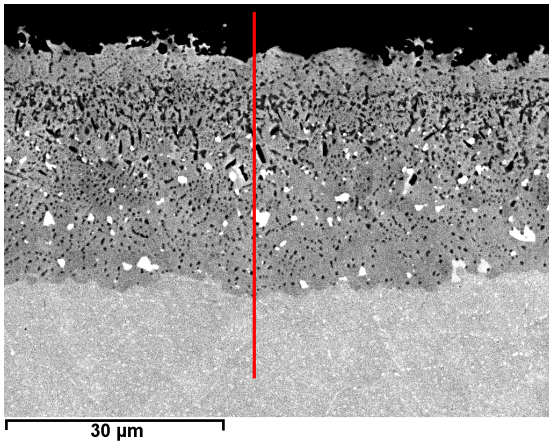
En la figura 6.33 se observa el corte transversal de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros inoxidable austeníticos oxidados a 700°C durante 1000 horas en el loop de vapor. Las zonas que se muestran en esta figura son similares a las encontradas en la figuras 6.31 y 6.32, aunque en menor espesor, ya que la difusión de los elementos de aleación del acero y la velocidad de corrosión son más bajas. Las fases formadas durante el proceso de oxidación en vapor de agua, corrobora la ganancia de masa de estos revestimientos aluminio-silicio, ya que forman una capa superficial de óxidos protectores que impide o disminuyen la reacción del aluminio, cromo, hierro y níquel, además a 700°C la difusión de estos elementos es menor y por esto el espesor del recubrimiento crece menos que a 750°C, pero a su vez, se reducen los vacíos generados por el efecto Kirkendall; lo anterior permite que debajo de estos óxidos protectores que se formaron a 700°C estén el Al, Cr, Fe y Ni en mayor cantidad.

La velocidad global de desgaste del metal es una función de la velocidad de crecimiento parabólico del óxido y la velocidad lineal de volatilización de los óxidos (198). Opila mostró que las velocidades de evaporación de los óxidos están en el siguiente orden: $\text{Al(OH)}_3 < \text{Si(OH)}_4 < \text{CrO}_2(\text{OH})_2$. Además la volatilidad de los tres óxidos técnicamente más importantes en hidróxidos se dan por las siguientes reacciones:(199, 200)

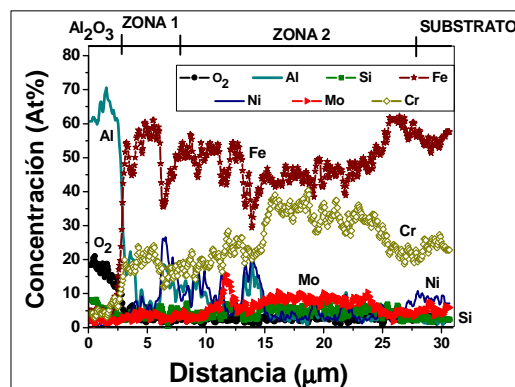
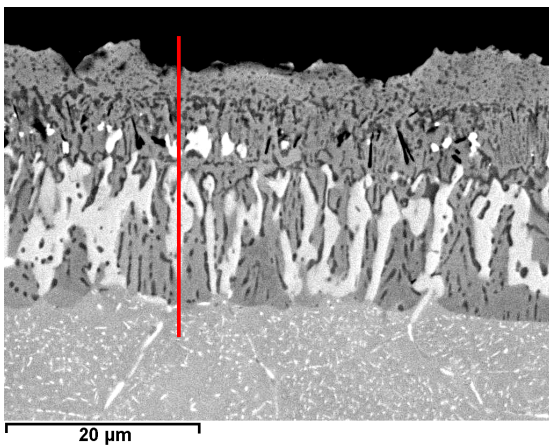




a) Acero AISI 304 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 700°C por 1000 h.



b) Acero AISI 316 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 700°C por 1000 h.



c) Acero AISI 317 recubierto con aluminio-silicio y oxidado a 700°C por 1000 h.

Figura 6.33. Corte transversal de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los tres aceros oxidados a 700°C durante 1000 horas en el loop de vapor.

En todos los recubrimientos de aluminio-silicio no se observaron grietas, ni fallos o desprendimientos, aunque se observan algunos vacíos generados por el efecto Kirkendall. Estos revestimientos soportaron muy bien el ataque corrosivo en el loop de vapor durante las 1000 horas de exposición tanto a 700°C como a 750°C, ya que generaron una capa superficial de alúmina con pequeñas cantidades de óxidos de silicio y cromo, junto con algunas trazas de óxidos de hierro y níquel. Además se pudo constatar que durante el ataque corrosivo no se formaron nódulos de Fe_3O_2 , Fe_3O_4 y FeO , los cuales son muy poco protectores y permiten que el ataque corrosivo continúe o se acelere, por tal razón se trata de evitar que aparezcan estos óxidos. Estos recubrimientos aluminio-silicio pueden mejorar la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los sustratos más de 100 veces, lo cual los hace ser una buena alternativa para proteger a los aceros en condiciones súper críticas en futuras aplicaciones en centrales eléctricas (201, 202).

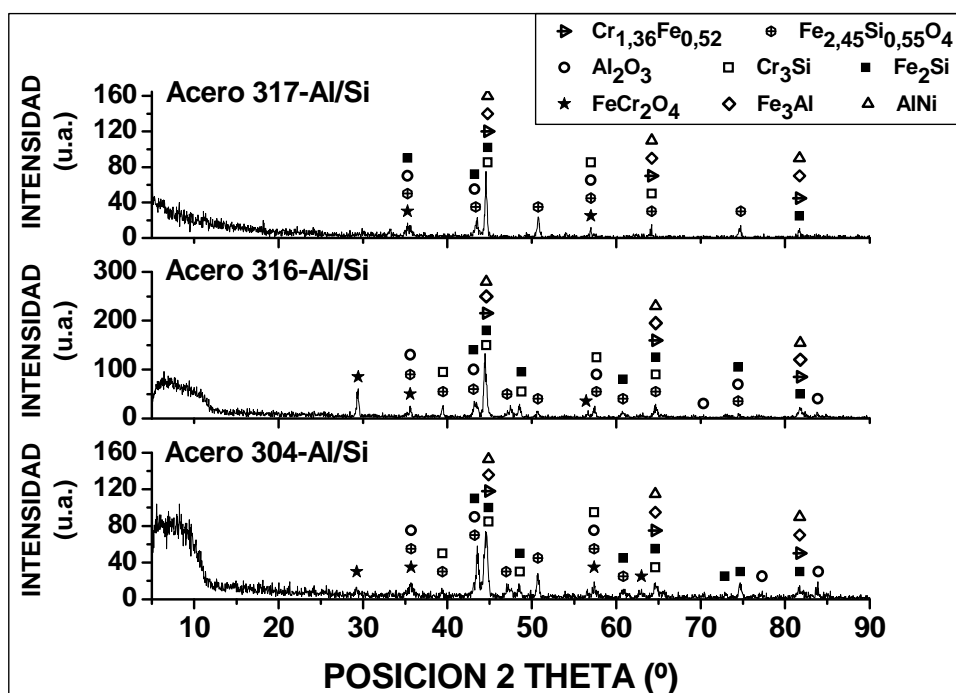
6.3.2.1.2. Caracterización de los recubrimientos de aluminio-silicio por difracción de rayos X (DRX)

Se identificaron las fases presentes en los recubrimientos de aluminio-silicio depositados por FBCVD y oxidados en el loop de vapor, por medio de la difracción de rayos X (DRX) en incidencia normal y en incidencia rasante sobre los tres aceros inoxidable austeníticos. En las figuras 6.34, 6.35, 6.36 y 6.37 están los principales picos de las fases encontradas en los recubrimientos oxidados, para los tres aceros inoxidable austeníticos. En estas figuras se han identificado el Fe_3Al , $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, AlNi , Fe_2Si , Cr_3Si , $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$, FeCr_2O_4 , $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$, $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 . Estas fases están presentes en los tres aceros recubiertos con aluminio-silicio en diferentes proporciones, después de ser oxidados en el loop de vapor. Las fases presentes en los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los sustratos de los aceros inoxidable austeníticos se transformaron durante la oxidación en vapor, ya que desapareció el FeAl_2 , FeAl ,

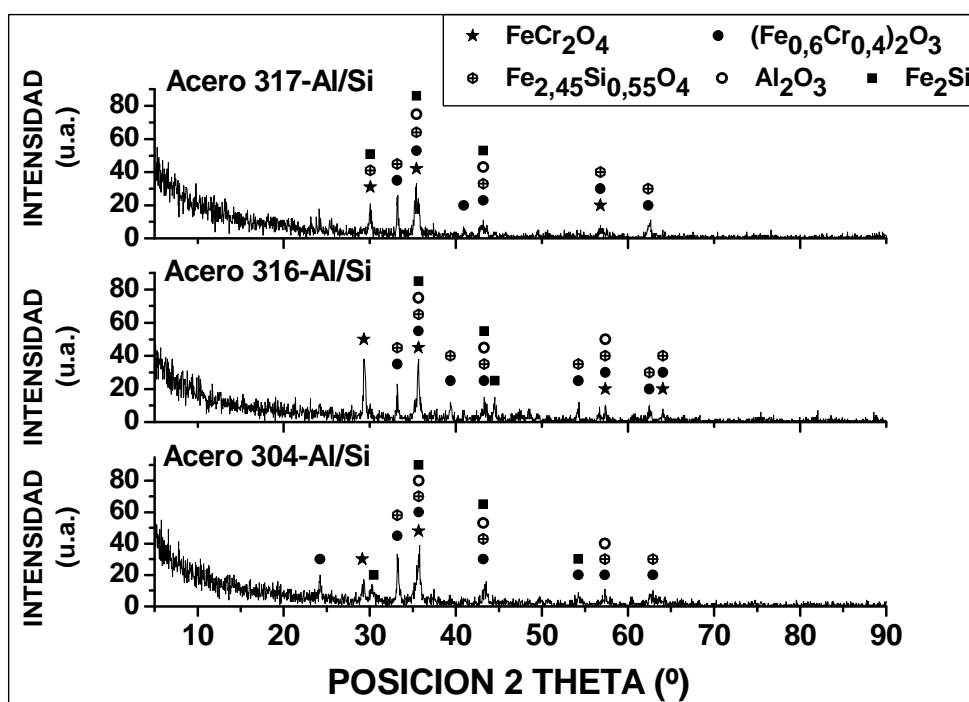
Al_5FeNi , Al_2FeSi , y AlCrFe_2 , y se formó el Fe_3Al , $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, Fe_2Si , $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$, AlNi , FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , estos compuestos tienen una buena tenacidad, alta resistencia al desgaste y a la oxidación (136,179, 183).

El Fe_3Al y el Cr_3Si son los únicos compuestos que están en el recubrimiento después del tratamiento térmico y continúa después de ser oxidados por 1000 horas a 750°C . El $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , están en la parte superior del revestimiento y son los responsables de detener el proceso de oxidación. Los recubrimientos de aluminio-silicio mejoran la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidable austeníticos y los hacen muy interesantes para aplicaciones futuras a alta temperatura en condiciones súper críticas de oxidación en vapor (200, 201).

En la figura 6.34 se observa el análisis de difracción de rayos X en incidencia normal y rasante, para los tres aceros recubiertos con aluminio-silicio y oxidados en vapor de agua a 750°C , durante 1000 horas. En los tres aceros inoxidable austeníticos se encuentran las mismas fases y las intensidades de las fases no varían mucho, por lo que se podría decir que están en proporciones similares y que los espesores de capa son similares, lo cual se pudo comprobar en los cortes transversales. Además en el ensayo de DRX en incidencia rasante resaltan los óxidos que se formaron en la superficie del revestimiento como el $\text{Fe}_{2,45}\text{Si}_{0,55}\text{O}_4$, FeCr_2O_4 , $(\text{Al}_{0,9}\text{Cr}_{0,1})_2\text{O}_3$ y el Al_2O_3 , mientras que en el ensayo de DRX en incidencia normal resaltan los compuestos del recubrimiento y el sustrato como el Fe_3Al , $\text{Cr}_{1,36}\text{Fe}_{0,52}$, Fe_2Si , y el AlNi , por lo anterior, es muy importante hacer el ensayo de difracción de rayos X de las dos formas.



a) Incidencia normal.

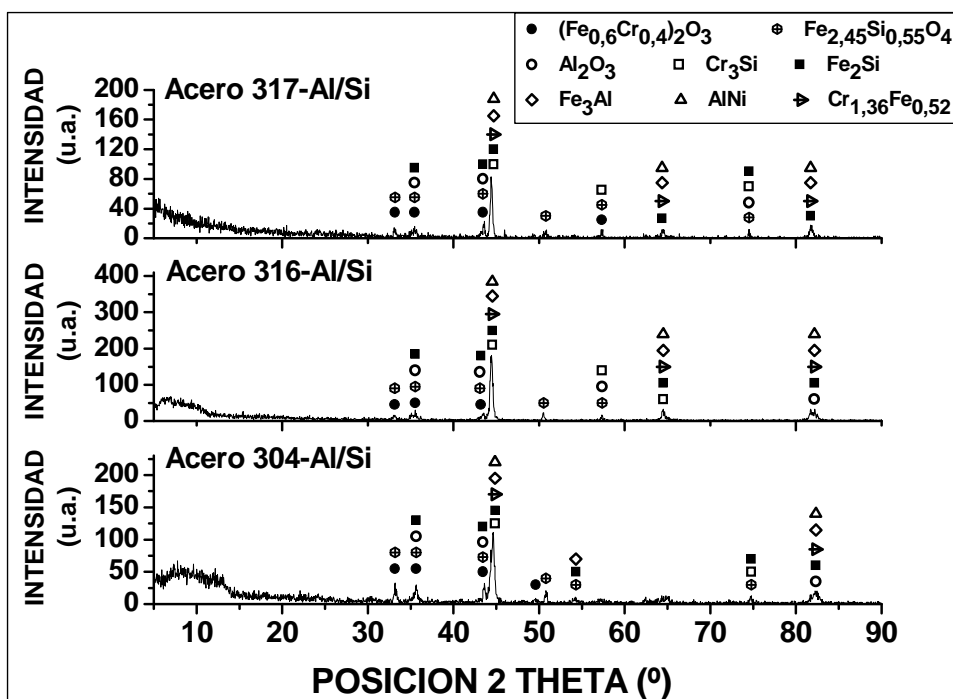


b) Incidencia rasante.

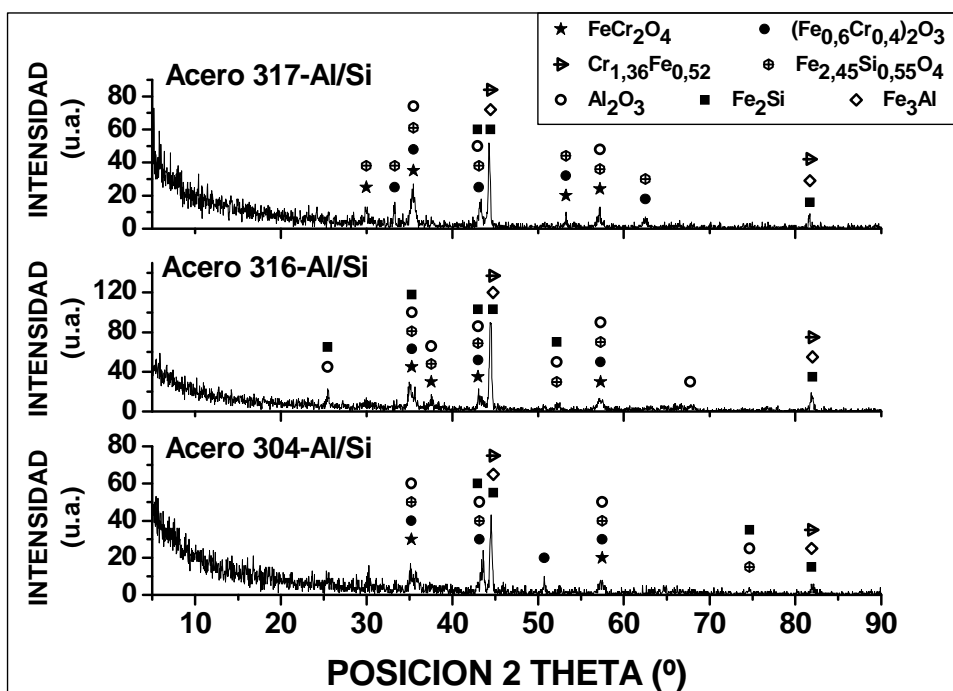
Figura 6.34. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros recubiertos con aluminio-silicio y oxidados en vapor de agua a 750°C, durante 1000 horas.

Los ensayos de difracción de rayos X que se hicieron a los recubrimientos aluminio-silicio oxidados a 750°C durante 600 horas en el loop de vapor de agua que se muestran en la figura 6.35, son similares a los presentados en la figura 6.34, ya que presentan los mismos compuestos, lo único que cambia son las intensidades de las fases presentes y es muy útil para corroborar la manera como se forman las fases durante el proceso corrosivo. Lo anterior también ocurre para los recubrimientos oxidados a 700°C en el loop de vapor durante 600 y 1000 horas, los cuales son presentados en la figuras 6.36 y 6.37.

La oxidación implica varios procesos que ocurren de forma secuencial o al mismo tiempo, que son la adsorción de los oxidantes y las especies iónicas que están involucradas durante el crecimiento del óxido, la disociación y la difusión de los cationes y/o aniones a través de la capa de óxido en crecimiento (202). También se deben considerar otros procesos de transporte que no sean la difusión por red, como la difusión por límites de grano o difusión molecular, los cuales pueden controlar o contribuir al crecimiento del óxido, ya que estos se pueden modificar por la presencia de agua. Después de las reacciones de adsorción y disociación, se debe considerar la oxidación y el transporte del oxidante. Además si las velocidades de oxidación aumentan es evidente que el transporte de los oxidantes también aumente. Los dos principales mecanismos han sido identificados; en primer lugar, la difusión molecular a través de grietas y poros y en segundo lugar el transporte por red, además para que este último aumente es necesario un incremento de la concentración de defectos de red (203, 204). Por otro lado, el aumento de la velocidad de difusión de cationes puede conducir a la formación de poros en la capa de óxido, mediante un proceso de condensación de vacancias. La presencia de estos poros da lugar a un nuevo mecanismo para el crecimiento de las capas de óxido en ambientes húmedos (205).

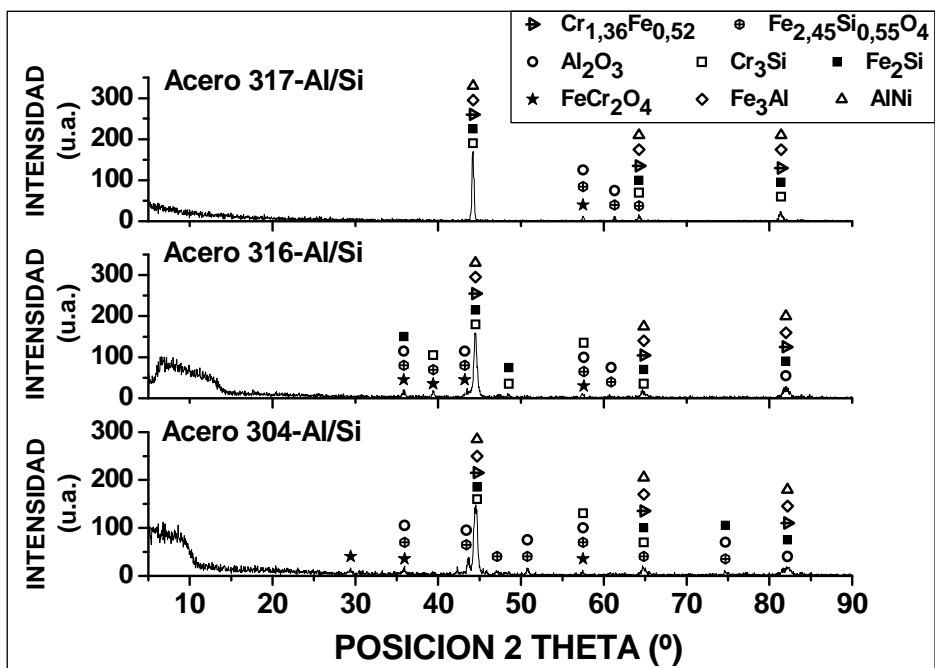


a) Incidencia normal.

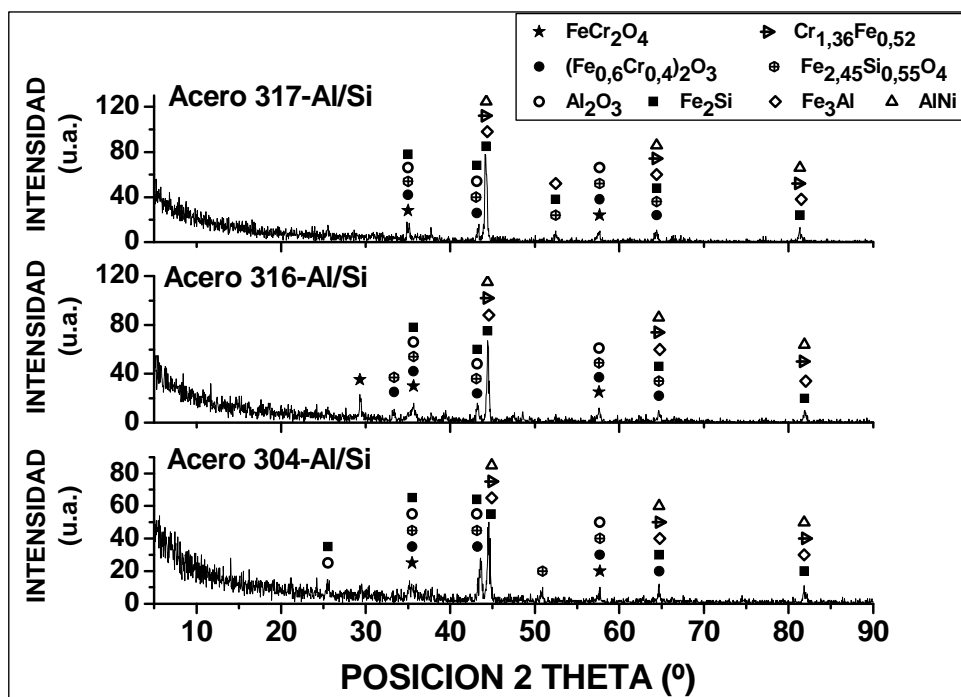


b) Incidencia rasante.

Figura 6.35. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros recubiertos con aluminio-silicio y oxidados en vapor de agua a 750°C, durante 600 horas.



a) Incidencia normal.



b) Incidencia rasante.

Figura 6.36. Análisis de difracción de rayos X para los tres aceros recubiertos con aluminio-silicio y oxidados en vapor de agua a 700°C, durante 600 horas.

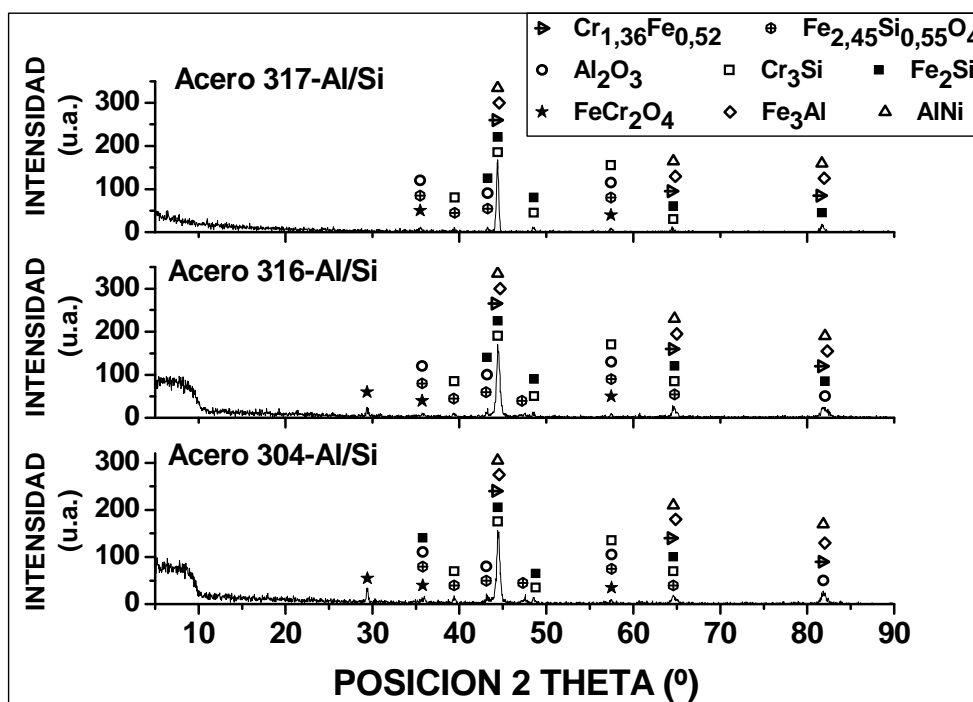


Figura 6.37. Análisis de difracción de rayos X en incidencia normal para los tres aceros recubiertos con aluminio-silicio y oxidados en vapor de agua a 700°C, durante 1000 horas.

La simulación termodinámica de las fases sólidas que se forman cuando se oxidan en vapor de agua los substratos, los recubrimientos de aluminio y los recubrimientos de aluminio-silicio están de acuerdo con los datos obtenidos en los resultados experimentales, ya que se identificaron algunas fases similares y otras iguales por medio del SEM/EDS y DRX, a las que se predijo por medio de la simulación termodinámica. Además el vapor de agua tiene un efecto importante sobre la velocidad de oxidación de las aleaciones de cromo y esto es más marcado para las aleaciones de base hierro (224).

Durante el proceso de oxidación en vapor de agua de los substratos de los aceros AISI 316 y AISI 317 se forman en los dos aceros una capa externa con una mezcla de óxidos ricos en hierro como el Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y el FeO y otra capa

interna rica en óxidos de cromo de $(Cr_xFe_y)_2O_3$, $(Fe,Cr,Mn)_3O_4$, Ni_6MnO_8 , Cr_2NiO_4 . En el acero AISI 304 se forma principalmente la capa interna de óxidos ricos en cromo, con pequeñas cantidades de óxidos de manganeso y níquel junto a mínimas cantidades de óxidos ricos en hierro. Lo anterior hizo que los dos primeros aceros perdieran grandes cantidades de peso, ya que estas capas se formaron y crecieron hasta que se desprendieron y el proceso corrosivo continuó, mientras que en el acero AISI 304 la capa de óxido ricos en cromo que se formó, protegió la substrato y ganó poco peso en comparación con los aceros AISI 316 y AISI 317. En estos tres aceros recubiertos con aluminio o con aluminio-silicio se formó una capa de óxido formada principalmente por Al_2O_3 que protege al substrato y no deja que se formen grandes cantidades de óxidos ricos en cromo o hierro, por lo tanto la ganancia de masa en función del tiempo de los aceros inoxidable recubiertos es muy baja en comparación con los aceros inoxidable sin recubrir.

De acuerdo a estos resultados, se puede concluir que el revestimiento de aluminio o aluminio-silicio, generan una capa de alúmina que actúa como barrera de difusión evitando o disminuyendo la difusión del Fe, Ni y el Cr hacia la superficie. Esto permite que el cromo, el níquel y el hierro no reaccionen con el vapor de agua del ambiente y se aumente el contenido del cromo y níquel en la interfase revestimiento y substrato. A medida que pasa el tiempo, el revestimiento se difunde con el substrato y se aumenta la zona de protección. Además cuando las especies iónicas del vapor de agua alcance por difusión la superficie del recubrimiento del acero, este estará enriquecido en cromo y níquel, los cuales reaccionaran con las especies iónicas del vapor de agua y formará alúmina junto con óxidos mixtos de hierro y cromo del tipo $FeCr_2O_4$ y $(Fe_{0,6}Cr_{0,4})_2O_3$, los cuales son adherentes y poco permeables a los medios agresivos, características muy importantes para que sean protectores contra la corrosión (225). En la figura 6.36, se observa un esquema de la forma como se protegen los recubrimientos de aluminio frente a la oxidación en vapor de agua en condiciones súper críticas de temperatura (43, 92, 226).

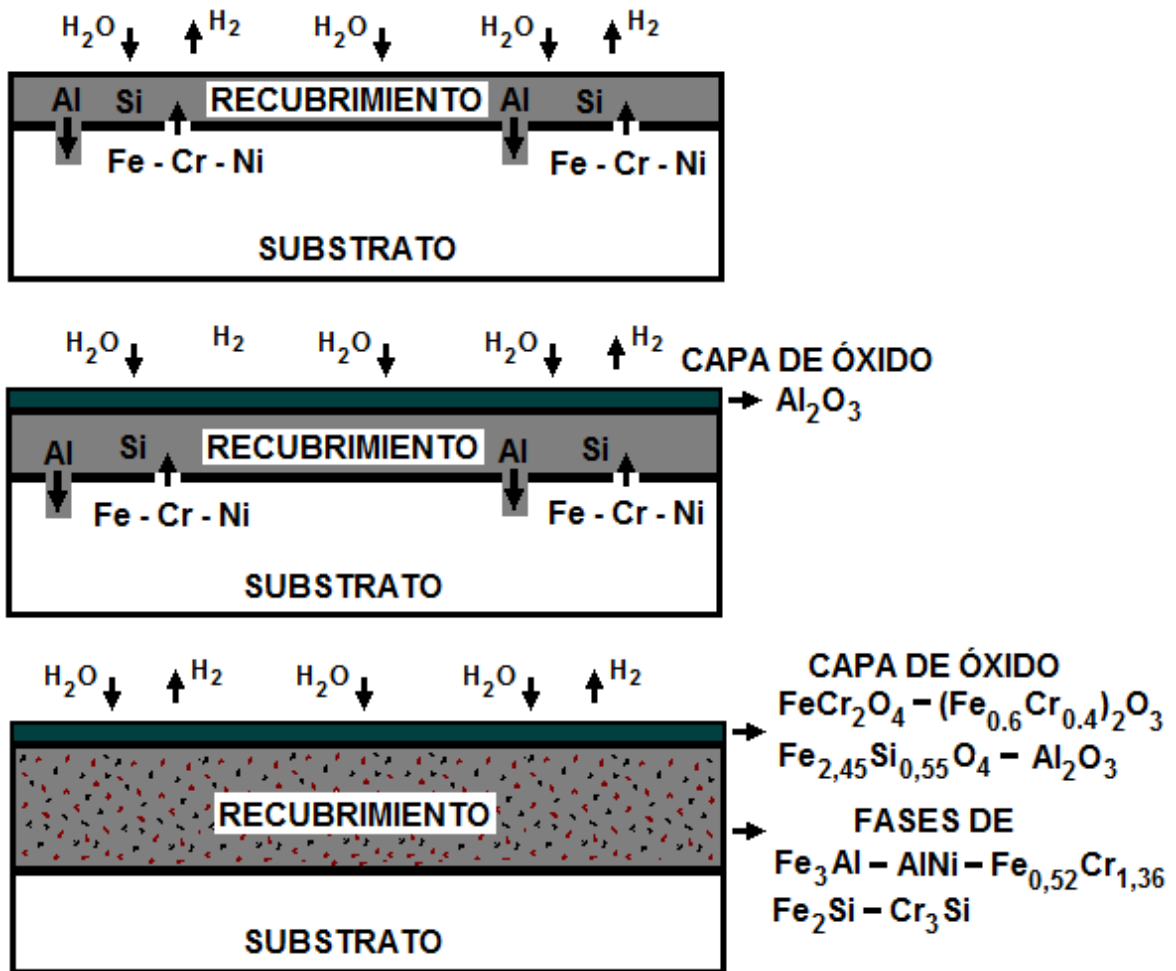


Figura 6.38. Esquema de protección de los recubrimientos de aluminio-silicio sobre los aceros oxidados en el loop de vapor.

El sustrato que mejor resiste la oxidación en vapor de agua es el acero AISI 304, ya que genera una capa de óxido rica en cromo que evita o disminuye la entrada del vapor de agua al sustrato para que reaccione y se formen óxidos de hierro. El acero AISI 316 es el que peor se comportó, ya que durante las primeras horas de oxidación forma una capa externa rica en óxidos de hierro que es poroso, poco adherente y frágil. Este acero forma dos capas una externa rica en óxidos de hierro y otra interna rica en óxidos de cromo y ambas crecen a velocidad constante, ya que la primera capa no sirve de protección. El acero AISI 317 tiene un comportamiento intermedio entre los dos aceros anteriores.

Los resultados demostraron que los recubrimientos de aluminio y aluminio-silicio tienen un efecto benéfico en la protección de los tres aceros inoxidable austeníticos en condiciones de oxidación en vapor de agua a temperaturas súper críticas de 700 y 750°C, ya que estos recubrimientos redujeron la velocidad de corrosión en más de 100 veces, debido a que forman una capa de óxido protector (Alúmina); lo anterior hace de estos recubrimientos una buena alternativa para proteger los aceros en condiciones súper críticas en futuras aplicaciones en centrales térmicas, las cuales podrán aumentar sus temperaturas de operación conllevando a un aumento en la eficiencia térmica.

7. CONCLUSIONES

- Se optimizaron las condiciones de deposición de Temperatura - Tiempo - Flujo de gases precursores, en los recubrimientos de Al y Al-Si por FBCVD a temperaturas por debajo de 600°C, la cual no afecta la micro estructura de los aceros inoxidable austeníticos, además se obtuvieron espesores mayores a 30 μm en los recubrimientos de aluminio y espesores mayores a 15 μm en los recubrimientos de aluminio-silicio. Estos espesores representan casi tres veces el espesor alcanzado en trabajos anteriores en aceros ferríticos, los cuales tienen una mayor difusión del aluminio; aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que los aceros austeníticos.

- La temperatura y el flujo de los gases precursores están directamente relacionados con la cinética de formación de los recubrimientos, en donde la temperatura de deposición de los recubrimientos no debe pasar de 600°C, ya que se empiezan a clorinar los revestimientos y no se logran obtener buenas capas, además el tiempo de deposición, en los espesores de los recubrimientos tiene un comportamiento Gaussiano. En este trabajo se alcanzaron los mayores espesores para el recubrimiento de aluminio a 580°C por 90 minutos con una relación de gases de entrada de 61% de argón, 37,1% de hidrógeno y 1,9 % de ácido clorhídrico, con un lecho de 90% alúmina y 10% de aluminio; para los recubrimientos aluminio-silicio se lograron los mayores espesores a 540°C, por 60 minutos y con una relación de gases activos de 50% de argón, 46,83% de hidrógeno y 3,17 % de ácido clorhídrico, con un lecho de 2,5g de aluminio, 7,5g de silicio y 90g de alúmina.

- El crecimiento de los recubrimientos depende de los parámetros del proceso y su crecimiento sigue una tendencia lineal, en donde el control de la deposición del recubrimiento se da por medio del proceso reacción - difusión, además se corroboró que el silicio en los recubrimientos aluminio-

silicio reduce el crecimiento de las capas de aluminio, ya que el silicio se incorpora en la estructura del Fe_2Al_5 lo que dificulta el proceso de interdifusión del hierro y el aluminio, produciendo una disminución mayor al 50% en el espesor de la capa.

- El estudio termodinámico a través de la simulación con el programa Thermo-Calc permitió un mejor ajuste de las condiciones experimentales de la deposición y una mejor comprensión de los fenómenos involucrados en la generación de los precursores gaseosos y la deposición de los recubrimientos. Además se determinó que los haluros que tienen mayor incidencia en la formación del revestimiento de aluminio son el AlCl , AlClH_2 , AlCl_2 , AlCl_2H , siendo el AlCl y el AlClH_2 las especies de mayor incidencia en la formación del recubrimiento de aluminio. El AlCl_3 es la especie que tiene mayor presión parcial, pero tiene una alta estabilidad química, ya que tiene valores muy negativos de energía libre de Gibbs para su formación, por tal motivo esta especie contribuye muy poco en la deposición de aluminio atómico.

- El estudio termodinámico de la deposición de los recubrimientos de aluminio-silicio determinó que los haluros que tienen mayor incidencia en la deposición del aluminio son el AlCl , AlClH_2 , AlCl_2 , AlCl_2H , siendo el AlCl_2H y el AlCl las especies de mayor incidencia en deposición del aluminio atómico y el ClH_3Si es el principal precursor que deposita silicio en el recubrimiento y tiene una ligera tendencia de disminuir con la temperatura.

- Los tres sustratos sin recubrimiento se comportaron de forma diferente, ya que el acero AISI 304 tuvo un buen comportamiento y ganó poca masa, mientras que los sustratos de los aceros AISI 316 y AISI 317 tuvieron un mal comportamiento, ya que perdieron mucho peso en comparación al

acero AISI 304. En el acero AISI 316 se produce la mayor pérdida de peso, ya que la capa de óxidos ricos en hierro (Fe_2O_3 y Fe_3O_4) que se forma en las primeras horas crece rápidamente y se cae dejando al sustrato descubierto al ataque corrosivo y de esta forma el proceso corrosivo continua, el acero AISI 317 tiene un comportamiento intermedio entre el acero AISI 304 y el acero AISI 316.

- Los recubrimientos de aluminio pueden aumentar la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidables austeníticos en más de 80 veces, ya que generan una capa superficial protectora de óxidos de aluminio, que es compacta y adherente, la cual favorece la formación de fases ricas en cromo, níquel debajo del recubrimiento; además el aluminio del recubrimiento se consume en dos formas, una parte se consume para formar la capa superficial de alúmina y la otra parte difunde dentro del sustrato durante la oxidación.
- Los recubrimientos de aluminio-silicio tienen un espesor menor en un 50% que los recubrimientos de aluminio y aun así, pueden aumentar la resistencia a la oxidación en vapor de agua de los aceros inoxidables austeníticos en más de 100 veces, ya que generan una capa superficial de óxidos de aluminio, con pequeñas cantidades de óxidos de silicio que aumentan el grado de protección de los recubrimientos de aluminio, ya que el silicio disminuye la difusión del aluminio hacia el sustrato.
- Los procesos de oxidación en vapor de agua para 700°C y 750°C son muy similares, a través del tiempo de exposición en este ambiente, por lo que se podría decir que el mecanismo de ataque es similar para las dos temperaturas, aunque ocurre a una velocidad más lenta a 700°C , ya que

los procesos de difusión en el sustrato y en la capa de aluminio son más lentos, al igual que la reacción de formación de los óxidos.

- Los resultados obtenidos en esta investigación hacen un importante aporte al desarrollo de los tratamientos superficiales de los aceros inoxidables austeníticos, para protegerlos de la oxidación en vapor de agua en condiciones súper críticas de temperatura, ya que mejora notablemente la resistencia a la oxidación; lo anterior ayudara a dar un paso adelante para incrementar las temperaturas de operación de las centrales térmicas para aumentar la eficiencia y disminuir la emisión de gases contaminantes.

8. BIBLIOGRAFIA

1. R. Trevisan, C. Lima. *Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes*. Editorial Artliber. Sao Paulo – Brasil. 2002.
2. J. Marulanda, A. zapata, E. Izaza. *Scientia et Technica*. Nº 34. Mayo 2007. Pag. 237-242.
3. D. Yonekura, J. Chittenden, P. Dearnley. *Wear*. 259. (2005). Pag.779–788.
4. S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson. *Wear*. 246. (2000). Pag. 20–33.
5. T. Burakowki, T. Wierzchon. *Surface Engineering of Metals - Principles, Equipment and Technologies*. USA 1999.
6. L. Pochet, P. Howard, S. Safaie. *Surface and Coating Technology*. (1997). Pag. 70-75.
7. J. Ávila, J. Genesca. *Mas allá de la herrumbre I*. Fondo de cultura económica. México. 2001.
8. R. Rapp. *Hot corrosion of materials*. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 62, No. 1, Pag. 113-122, 1990.
9. S. Dryepontd, Y. Zhang, B. Pint. *Surface and Coating Technology*. (2006). Pag. 3880-3884.
10. F. Pérez, M. Hierro, et al. *Intermetallics*. 14. (2006). Pag. 811-817.
11. S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson. *Wear* 246. (2000). Pag. 20–33.
12. J. Ávila, J. Genesca. *Más allá de la herrumbre II. La lucha contra la corrosión*. Fondo de cultura económica. México. 1995.
13. M. Günthner, T. Kraus, A. Dierdorf. *Journal of the European Ceramic Society*. 29 (2009). Pag. 2061–2068.
14. B. Formanek, K. Szymanski, B. Szczucka-Lasot, A. Włodarczyk. *Journal of Materials Processing Technology*. (2005) Pag. 850–855.
15. M.F. Stroosnijder. *Surface and Coatings Technology*. (1998). Pag. 196-201.

16. K. Holmberg, A. Matthews, H. Ronkainen. Tribology International. Vol. 31, N° 1–3. (1998). Pag. 107–120.
17. K. Holmberg, H. Ronkainen, A. Matthews. Ceramics International 26. (2000). Pag. 787-795.
18. G. Goward. Surface and Coatings Technology. (1998). Pag. 73–79.
19. M. Kutz. Mechanical Engineers Handbook. Manufacturing and Management. Third Edition. Volume 3. USA. 2006.
20. L. Dobrzański, D. Pakuła, M. Soković, J. Kopač. Journal of Materials Processing Technology. Volume 175, June 2006. Pag. 179-185.
21. J. Abella. Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Consejo superior de investigaciones científicas CSIC. 2003.
22. H. Pierson. ASM Handbook. Vol. 13. Corrosion. ASM International, USA, (1987). Pag. 456-458.
23. A. Tracton. Coatings Technology Handbook. Third Edition. USA. 2006.
24. B. Navins, P. Panjan, I. Milošev. Surface and Coatings Technology, 116. (1999). Pag. 476–487.
25. E. Lugscheider, C. Barimani, C. Wolff, S. Guerreiro, G. Doepper. Surface and Coatings Technology, 87. (1996). Pag. 177-183.
26. Mattox D. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing. Noyes publications. (1998). Pag. 3.
27. S. Hogmark, S. Jacobson, M. Larsson. Wear. Volume 251, (2001). Pag. 861-867.
28. P. Harlin, P. Carlsson, U. Bexell, M. Olsson. Surface and Coatings Technology. 201. (2006). Pag. 4253–4259.

29. D. Arias. Producción y caracterización de recubrimientos de multicapas de TiN/ZrN por PAPVD por arco pulsado. Tesis de Magíster. Universidad Nacional de Colombia. 2003. Pag. 14- 15.
30. J. Avelar-Batista, E. Spain et al. Thin Solid Films. Volume 491, Issues 1-2, 22 November 2005, Pag. 177-183.
31. V. Smentkowski. Review. Trends in sputtering. Progress in Surface Science. 64 (2000) 1- 58.
32. K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, A.V. Zotov y M. Katayama. Surface Science. Alemania 2003.
33. C. Kleijn, R. Dorsman, K. Kuijlaars, M. Okkerse, H. van Santen. Journal of Crystal Growth. 303 (2007). 362–380.
34. L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, J. Trilleros, F. Pérez. Surface and Coatings Technology. 201 (2007). 7626–7634.
35. N. Bahlawane. Thin Solid Films. 394 (2001). Pag. 298-303.
36. M. Carpintero. Recubrimientos multicapa Al/Si depositados mediante CVD en lecho fluidizado para la protección de materiales que operan a elevada temperatura. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2005. España.
37. K. Choy. Chemical vapor deposition of coatings. Progress in Materials Science 48. (2003). Pag. 57–170.
38. J. Brossard, M. Hierro, L. Sánchez, F. Bolívar, F. Pérez. Surface and Coatings Technology. 201 (2006). 2475–2483.
39. L. Sánchez. Efecto de elementos reactivos en recubrimiento base aluminio de hierro mediante CVD para aplicaciones en turbinas de vapor supercríticas. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2007. España.

40. J. Nieto. Estudios de monitorización y control de materiales expuestos en atmósferas de incineradoras y combustión de biomasa. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2006. España.
41. Pearson, H.O. Handbook of chemical vapor deposition, ed. P. Ridge. 1987.
42. M.G. Hocking, Metallic and ceramic coatings, 1989.
43. F. Bolívar. Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de Al modificados con Si y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9 – 12Cr). Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2007. España.
44. Frank L. Y. Lam, Xijun Hu. Chemical Engineering Science 58. (2003). Pag. 687 – 695.
45. F. Pérez, F. Pedraza, M. Hierro, P. Hou. Surface and Coatings Technology. 133. (2000). Pag. 338-343.
46. F. Bolívar, F. Pérez, M. Hierro, J. Trilleros, L. Sánchez. Scientia et Technica. Volumen 36. 2007. Pag. 619-624
47. D. Chaliampalias, G. Vourlias, N. Pistofidis, E. Pavlidou, A. Stergiou, G. Stergioudis, E.K. Polychroniadis, D. Tsipas. Materials Letters 61. (2007). Pag. 223–226.
48. G. Angelopoulos, S. Kinkel, N. Voudouris. Surface and Coatings Technology 78. (1996). Pag. 72-77
49. F. Pérez, M. Hierro, J. Trilleros, M. Carpintero, L. Sánchez, F. Bolívar. Materials Chemistry and Physics. 97 (2006). Pag. 50–58.
50. J. Pérez-Mariano, J. Caro, C. Colominas. Surface and Coatings Technology. 201 (2006). Pag. 4021–4025.
51. L. Cadoret, N. Reuge, S. Pannala, M. Syamlal, C. Rossignol, J. Dexpert-Ghys, B. Caussat. Powder Technology 190 (2009). Pag. 185–191

52. S. Kouadri-Mostefa, P. Serp, M. Hémati, B. Caussat. Powder Technology 120 (2001). Pag. 82–87.
53. L. Cadoret, N. Reuge, S. Pannala, M. Syamlal, C. Coufort, B. Caussat. Surface and Coatings Technology 201 (2007). Pag. 8919–8923.
54. B. Caussat, M. Hémati and J. Couderc. Chemical Engineering Science. Vol. 50, No. 22. (1995). Pag. 3615-3624.
55. S. Tsipas, J. Brossard, F. Pérez. Surface and Coatings Technology. 201 (2007). Pag. 4489–4495.
56. Ch. Christoglou, N. Voudouris. Surface and Coatings Technology. 155 (2002). Pag. 51–58.
57. L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, J. Trilleros, F. Pérez. Surface and Coatings Technology. 201. (2007). Pag. 7626–7634.
58. F. Pérez, J. Lira-Olivares, M. Hierro, J. Tirado. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 25. (2005). Pag. 53-61.
59. S. Balaji, Juan Du, C. White, B. Ydstie. Powder Technology. 2009.
60. D. King, J. Spencer, X. Liang, L. Hakim, A. Weimer. Surface and Coatings Technology. 201 (2007). Pag. 9163–9171.
61. D. Tsipas, K. Anthimides, Y. Flitris. Journal of materials processing technology 134. (2003). Pag. 145-152.
62. D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann. USA. 1991.
63. N. Deen, M. Sint Annaland, M. Van der Hoef, J. Kuipers. Chemical Engineering Science 62 (2007). Pag. 28 – 44.
64. Jimin Kim, Gui Young. Powder Technology 166. (2006). Pag. 113–122.
65. F. Danafara, A. Fakhru'l-Razi, M. Salleha, D. Radiah. Chemical Engineering Journal 155. (2009). Pag. 37-48.

- 66.Z. Wang, M. Kwauk, H. Li, Fluidization of fine particles, Chem. Eng. Sci. 53 (1998). Pag. 377–395.
- 67.M. Baerns, Effect of interparticle adhesive forces on fluidization of fine particles, Ind. Eng. Chem. Fundam. 5 (1966). Pag. 508–516.
- 68.P. Hernandez. Recubrimientos de silicio sobre aceros ASTM P92 y AISI 4340 mediante CVD en reactor de lecho fluidizado. Tesis de Máster. Universidad Complutense de Madrid. Julio 2009. Madrid.
- 69.B. Golman and K. Shinohara. Advance powder Technology. Vol. 10. (1996). Pag. 65-76.
- 70.J. Pérez-Mariano, K. Lau, A. Sanjurjo, J. Caro, D. Casellas, C. Colominas. Surface and Coatings Technology. 201 (2006). Pag. 2217–2225.
- 71.J. Pérez-Mariano, K. Lau, A. Sanjurjo, J. Caro, J.M. Prado, C. Colominas. Surface and Coatings Technology. 201 (2006). Pag. 2174–2180.
- 72.N. Anastassiou, C. Christoglou, G. Angelopoulos. Surface and Coatings Technology 204. (2010). Pag. 2240–2245.
- 73.Hao-Tung Lin, Sheng-Chang Wang, Jow-Lay Huang, Shin-Yun Chang. Journal of the European Ceramic Society 27 (2007). Pag. 4759–4765.
- 74.S. Kinkel, G. Angelopoulos, D. Papamantellos, W. Dahl. Steel Research. 66 (1995). Pag. 318–324.
75. N. Voudouris, Ch. Christoglou. Angelopoulos. Surface and Coatings Technology. 141. (2001). Pag. 275-282.
- 76.Ch. Christoglou, N. Voudouris, G. Angelopoulos, M. Pant, W. Dahl. Surface and Coatings Technology. 184 (2004). Pag. 149–155.
- 77.F. Pérez, M. Hierro, F. Pedraza, M. Carpintero, C. Gómez, R. Tarín. Surface and Coatings Technology. 145. (2001). Pag. 1-7.
- 78.F. Pérez, M. Hierro, F. Pedraza, C. Gómez, M. Carpintero, J. Trilleros. Surface and Coatings Technology. 122. (1999). Pag. 281–289.

- 79.F. Pedraza, C. Gómez, M. Carpintero, M. Hierro, F. Pérez. *Surface and Coatings Technology*. 190. (2005). Pag. 223– 230.
- 80.F. Pérez, M. Hierro, F. Pedraza, M. Carpintero. *Surface and Coatings Technology*. 120. (1999). Pag. 151–157.
- 81.F. Bolívar, L. Sánchez, S. Tsipas, M. Hierro, J. Trilleros, F. Pérez. *Surface and Coatings Technology*. 201. (2006). Pag. 3953–3958.
- 82.F. Pérez, F. Pedraza, M. Hierro, M. Carpintero, C. Gómez. *Surface and Coatings Technology*. 184. (2004). Pag. 47–54.
- 83.F. Pérez, M. Hierro, J. Trilleros, M. Carpintero, L. Sánchez, J. Brossard, F. Bolívar. *Intermetallics*. 14 (2006). Pag. 811–817.
- 84.F. Pérez, M. Hierro, M. Carpintero, F. Bolívar. *Surface and Coatings Technology*. 184. (2004). Pag. 361–369.
- 85.L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, F. Pérez. *Corrosion Science*. 50 (2008). Pag. 2318–2326.
- 86.L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, F. Pérez. *Intermetallics*. 16. (2008). Pag. 1161–1166.
- 87.L. Sánchez, F. Bolívar, M. Hierro, F. Pérez. *Thin Solid Films*. 517. (2009). Pag. 3292–3298.
- 88.F. Pedraza, C. Gómez, M. Carpintero, M. Hierro, F. Pérez. *Surface and Coatings Technology*. 190 (2005). Pag. 223– 230.
- 89.N. Reuge, L. Cadoret, B. Caussat. *Chemical Engineering Journal* 148. (2009). Pag. 506–516.
- 90.F. Pérez, M. Hierro, C. Carpintero, F. Pedraza, C. Gómez. *Surface and Coatings Technology*. 140. (2001). Pag. 93-98.
- 91.J. Pérez-Mariano, S. Borros, J. Picas, A. Forn, C. Colominas. *Surface and Coatings Technology*. 200. (2005). Pag. 1719 – 1723.

92. J. Pérez-Mariano, J. Elvira, F. Plana, C. Colominas. Surface and Coatings Technology. 200. (2006) Pag. 5606 – 5613.
93. F. Pérez, M. Hierro, M. Carpintero, C. Gómez, F. Pedraza. Surface and Coatings Technology. 160. (2002). Pag. 87–92.
94. E. Otero. Corrosión y Degradación de Materiales, ed. E. Síntesis. 1997.
95. R. W. Staehle. Lifetime Prediction of Materials in Environments. UHLIG'S CORROSION HANDBOOK. Second edition. USA. 2000.
96. Lai G. Y. High temperature corrosion of engineering alloys. ASM International. USA. 1990. Pag. 222-265.
97. Bradford, S. Fundamentals of corrosion in gases. ASM Handbook. Vol. 13. Corrosion. ASM International, USA, 1987.
98. Pierre R. Roberge. Handbook of Corrosion Engineering. McGraw-Hill. 1999.
99. Shreir, L.S. Jarmon, R.A. Burstein, G.T. CORROSION, Volumen 1. Metal/Environment Reactions, Third edition. 2000.
100. X. Gao, X. Wu, Z. Zhang, H. Guan, E. Han. Journal of Supercritical Fluids. 42 (2007). Pag. 157–163
101. Denny, A. Jones. Principles and prevention of corrosion. Second edition. Prentice - Hall International. USA. 1996.
102. Samuel A. Bradford. Electrochemistry and Corrosion Science. High Temperature Corrosion. Chapter 10. Springer USA. 2004.
103. Rapp, Robert. High temperature corrosion. The American Chemical Society. 1980. USA.
104. Stott, F. The protective action of oxide scales in gaseous environments at high temperature. Corrosion and Protection Centre. UK. Pag. 861-913.
105. Kofstad, Per. High temperature oxidation of metals. Central Institute of industrial research. USA. 1966.

106. N. Birks, G.H.M., E. Arnold, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, ed. P. LTS. 1983.
107. N. Othman, J. Zhang, D. Young. Corrosion Science. 51 (2009). Pag. 3039–3049.
108. A. Agüero, R. Muelas et al. Surface and Coating Technology. 2007. Pag. 6253-6260.
109. B. Pujilaksono, T. Jonsson, M. Halvarsson, J. Svensson, L. Johansson. Corrosion Science. 52 (2010). Pag. 1560–1569.
110. X. Peng, J. Yan, Y. Zhou, F. Wang. Acta Material. 53 (2005). Pag. 5079–5088
111. J. Zurek, E. Wessel, L. Niewolak, F. Schmitz, T. Kern, L. Singheiser. Corrosion Science. 46 (2004). Pag. 2301–2317.
112. Alina Agüero, José Luis Pérez. Recubrimientos protectores contra la oxidación por vapor para componentes de turbinas de vapor avanzadas. <http://www.inta.es/doc/otri/materiales/recubrimientosoxidacion/inta30-es.pdf>.
113. G. Meetham, M. Van de Voorde. Materials for high temperature engineering applications. Springer. 2000.
114. Thermocalc. (Foundation of computational thermodynamics, Stockholm (Sweden), 1995-2003).
115. Thushinsky L., Kovensky I., Plokhov Alexandr, Coated Metal. Springer, Ed. (2002). Pag. 438.
116. Standards Joint Committee on Powder Diffraction, JCPDS-ICDD. (1997).
117. M.T. Swihart. Journal Phys. Chem. Solids 66 (2005). Pag. 364.
118. M. Pons, C. Bernard, E. Blanquet, R. Madar. Thin Solid Films 365. (2000). Pag. 264.
119. G. Shao, P. Tsakirooulos. Mater. Sci. Eng., A Struct. Mater.: Prop. Microstruct. Process. 375–377 (2004). 556.
120. V. Kobayakov. Journal Material Science. 32 (1997). Pag. 4347.
121. S. Sotirchos, S. Nitodas. Journal Cryst. Growth 234. (2002). Pag. 569.

122. S. Nitodas, S. Sotirchos. *Journal Electrochem. Soc.* 149. (2002). Pag. 130-141
123. M.T. Swihart, L. Cathoire. *Journal Phys. Chemical.* 105. (2001). Pag. 264.
124. M. Swihart, L. Catoire, B. Legrand, C. Paillard, *Combust. Flame* 132 (2003).
125. L. Catoire, M.T. Swihart, *J. Electrochem. Soc.* 149 (5) (2002). C261.
126. J. John, G. Kale, S. Bharadwaj, R. Srinivasa, P. De. *Thin Solid Films* 466. (2004). Pag. 331.
127. J. John, R. Srinivasa, P. De, *Thin Solid Films* 466 (2004). Pag. 339.
128. Anderson J. O, Höglund T. U. L., *Calphad* 26. (2002). Pag. 273.
129. Iijima Y., Takamitsu I., Hirano K.I. *Journal of Materials science* 14, (1979). Pag. 474-479.
130. Dybkov V. I. *Journal of materials science letters* 13, (1994). Pag. 770-772.
131. John J, Srinivasa R, De P, *Thin solid films* 466(1), (2004). Pag. 339-346.
132. Akdeniz M. V., Mekhrabov A. O., *Acta Materialia* 46(4), (1998). Pag. 1185-1192.
133. Palm M., *Journal of Alloys and Compounds* 252, (1997). Pag. 192-200.
134. Barbier F., Manuelli D., Bouche K., *Scripta Materialia* 36(4), (1997). Pag. 425-431.
135. Standars Joint Committe on Powder Diffraction, JCPDS-ICDD. (1997).
136. Kobayashi S, Yakou T, *Materials science and engineering A* 338(1). (2002), Pag. 44-53
137. Dybkov I., *Journal of materials science letters* 13, (1994). Pag. 770-772.
138. A. Petit, M. Zeman. <http://retina.et.tudelft.nl/data/artwork/publication/679241359.pdf>.
139. A. Sanjurjo, S. Hettiarachi, K. Lau, B. Wood, P. Cox, Research Program. <http://onlinepubs.trb.org/onlinepubs/shrp/SHRP-C-622.pdf>
140. Mark T Swihar R. W. C., *J. Phys. Chem. A.* 102, (1998). Pag. 1542-1549.
141. S. Majumdar, I.G. Sharma, S. Raveendra, I. Samajdar, P. Bhargava *Materials Science and Engineering A* 492. (2008). Pag. 211–217.

142. S. Majumdar, P. Sengupta, G. Kale, I. Sharma. *Surface and Coatings Technology*. 200 (2006). Pag. 3713–3718.
143. N. Nguyen, R. Loo, M. Caymax. *Applied Surface Science* 254. (2008). Pag. 6072–6075.
144. J. Yoon, G. Kim, J. Byun, J. Lee. *Surface and Coatings Technology* 172. (2003). Pag. 65–71.
145. J. Yoon, G. Kim, J. Byun, J. Lee. *Surface and Coatings Technology* 172. (2003). Pag.176–183.
146. 00-038-1147. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
147. 00-001-1228. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
148. 00-034-0570. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
149. 00-045-0983. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
150. 00-047-1183. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
151. 00-042-1486. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
152. 00-047-1127. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
153. 03-065-3245. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
154. 03-065-0420. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
155. 00-051-0872. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
156. 01-075-2250. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
157. T. Maitra, S. Gupta. *Materials Characterization* 49(4), (2002). Pag. 293-311.
158. P. Surman, J. Castle. *Corrosion Science* 9. (1999). Pag. 771
159. J. Ehlers, D. Young, E. Smaardijk, A. Tyagi, H. Penkalla, L. Singheiser, W. Quadackers. *Corrosion Science* 48. (2006). Pag. 3428
160. H. Asteman, J. Svensson, L. Johansson. *Corrosion Science* 44. (2002). Pag. 2635–2649.
161. F. Pérez, S. Castañeda. *Surface and Coatings Technology* 201. (2007). Pag. 6239–6246.
162. S. Castañeda, F. Bolívar, F. Pérez. *Oxidation of metal*. 2010.
163. S. Cheng, S. Kuan, W. Tsai. *Corrosion Science* 48. (2006). Pag. 634–649.

164. X. Gao, X. Wu, Z. Zhang, H. Guan, E. Han. *Journal of Supercritical Fluids*. 42.(2007). Pag. 157–163.
165. A. Agüero, R. Muelas et al. *Surface and Coating Technology*. 2007. Pag. 6253-6260.
166. B. Pujilaksono, T. Jonsson, M. Halvarsson, J. Svensson, L. Johansson.. *Corrosion Science*. 52 (2010). Pag. 1560–1569.
167. Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J. Stevenson. *Solid State Ionics* 176. (2005). Pag. 1495 – 1503.
168. Surman L., Castle E., *Corrosion Science* 9, 771 (1969).
169. Ehlers J, Young DJ, Smaardijk EJ, Tyagi AK, Penkalla HJ, Singheiser L, et al. *Corrosion Science* 48. (2006). Pag. 3428–54.
170. H. Ding, Z. Dai, S.Skuiy, DavidHui. *Tribology International* 43 (2010). Pag. 868–87.
171. A. Paul, J. Odriozola. *Materials Science and Engineering A300* (2001) Pag. 22–33.
172. Y. Zhang, B. Pint, J. Haynes, P. Tortorelli. *Oxidation and Metal*. 62. (2004). Pag. 103–20.
173. M. Schoenitz, B. Patel, O. Agboh, E. Dreizin *Thermochimica Acta* 507. (2010). Pag. 115–122.
174. M. Martinez, B. Viguier, P. Maugis, J. Lacaze.. *Intermetallics* 14 (2006). Pag. 1214-1220.
175. W. Xu, X. Wu, X. Li, H. Tian. *Journal of Alloys and Compounds* 425. (2006). Pag. 302–306.
176. N. Babu, R. Balasubramaniam, A. Ghosh. *Corrosion Science* 43. (2001). Pag. 2239-2254.
177. V. Chapman, B. Welch, M. Skyllas-Kazacos. *Corrosion Science* 53. (2011). Pag. 2815–2825.
178. E. Huttunen-Saarivirta, F. Stott, V. Rohr, M. Schutze. *Wear* 261. (2006). Pag. 746–759.
179. A. Rahmel, J. Tobolski. *Corrosion Science* 5. (1965). Pag. 333–346.
180. C. Tuck, M. Odgers, K. Sachs. *Corrosion Science* 9. (1969). Pag. 271–285.

181. F. Michihisa, M. Shigeru, H. Shigenari, N. Toshio.. *Oxidation and Metal*. 55. (2001). Pag. 401–22.
182. G. Bamba, Y. Wouters, A. Galerie, G. Borchardt, S. Shimada, O. Heintz and S. Chevalier. *Scripta Materialia* 57. (2007). Pag. 671–674.
183. Smialek J. L., Auping J. V., *Oxidation of Metals* 57. (2002). Pag. 559-581.
184. R. Baligidad, Radhakrishna A. *Materials science and engineering A* 287(1), (2000). Pag. 17-24.
185. Indra Nasution, Angelito Velasco and Hee-joon Kim. *Journal of Crystal Growth* 311 (2009). Pag. 429–434.
186. A. Larson and S. Rупpi. *International journal of refractory metals and hard materials* 19. (2001). Pag. 515-522.
187. M. Kim, J. Jung. *Surface and Coatings Technology* 161. (2002). Pag 218–223.
188. E. Huttunen-Saarivirta, S. Kalidakis, F. Stott, F. Perez, T. Lepistö. *Wear* 267. (2009). Pag. 2223–2234.
189. T. Kircher, B. McMordie, A. McCarter. *Surface and Coatings Technology* 68. (1994). Pag. 32–37.
190. S. Han, H. Li, S. Wang, L. Jiang, X. Liu. *International Journal of hydrogen energy* 35. (2010). Pag. 2689-2693.
191. J. Perez-Mariano, J. Elvira, F. Plana, C. Colominas. *Surface and Coatings Technology* 200. (2006). Pag. 5606 – 5613.
192. E. Matykina*, R. Arrabal, P. Skeldon, G. Thompson. *Electrochimica Acta* 54. (2009). Pag. 6767–6778.
193. M. Akdeniz, A. Mekhrabov, T. Yilmaz. *Scripta Metall Mater*, 31. (1994). Pag. 1723.
194. F. Pérez, M. Hierro, M. Carpintero, C. Gómez, F. Pedraza. *Surface and Coatings Technology*. 160. (2002). Pag. 87–92.
195. T. Ishitsuka, Y. Inoue, H. Ogawa. *Oxidation and Metal*. 61. (2004). Pag. 125–142.
196. Y. Wouters, G. Bamba, A. Galerie, M. Mermoux, J. Petit. *Mater Science Forum* 2004. Pag.839–848.

197. G. Benamati, P. Buttol, A. Casagrande, C. Fazio. *Journal of Nuclear Materials* 230. (1996). Pag. 214–218.
198. F. Stein, M. Palm, G. Sauthoff. *Intermetallics* 13. (2005). Pag. 1275–1285.
199. Wei-Jen Cheng, Chaur-Jeng Wang. *Intermetallics* 19. (2011). Pag. 1455-1460.
200. S. Majumdera, I.G. Sharma, S. Raveendrab, I. Samajdarb and P. Bhargavab. *Materials Science and Engineering A* 492 (2008). 211–217.
201. L. Dumitrescu and F. Maury. *Surface and Coatings Technology* 125. (2000). Pag. 419–423.
202. S. Saunders, L. McCartney. *Mater Science Forum* 2006. 522–523. Pag. 119–28.
203. T. Norby, Protonic defects in oxides and their possible role in high temperature oxidation. *J Phys IV C9*. (1993). Pag. 99–106.
204. F. Kroger, H. Vink. *Solid State Phys – Adv Res Appl* 3. (1956). Pag. 307–435.
205. T. Bent, H. Gunnar, D. Wallinder. *Oxidation and Metal*, 55. (2001). Pag. 279–289.
206. 00-041-1224. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
207. 00-051-1394. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
208. 01-075-1862. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
209. 00-052-1140. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
210. 00-024-0512. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
211. 00-034-0412. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
212. 01-083-1259. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
213. 03-065-0431. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
214. 03-065-3006. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
215. 00-051-0872 @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
216. 01-075-2250. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
217. 01-072-0469. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.

218. 01-087-2334. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
219. 01-088-0109. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
220. 00-033-0397. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
221. 00-038-1479. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
222. 00-049-1295. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
223. 00-049-1170. @2001 JCPDS- International Centre for Diffraction Data.
224. D. Douglass, P. Kofstad, A. Rahmel, G. Wood. International workshop on high temperature oxidation. *Oxidation and Metal* 45. (1996). Pag. 529–45.
225. J. Shen, L. Zhou, T. Li. *Oxidation and Metal* 48. (1997). Pag. 347–56.
226. E. Huttunen-Saarivirta, S. Kalidakis, F. Stott, F. Perez, T. Lepistö. *Wear* 267. (2009). Pag. 2223–2234.