

# RECUBRIMIENTOS DEPOSITADOS POR CVD-FBR PARA PROTECCIÓN A ALTA TEMPERATURA

## COATINGS DEPOSITED BY CVD-FBR FOR PROTECTION AT HIGH TEMPERATURE

JOSE LUDDEY MARULANDA-AREVALO

*Ph.D. Profesor Universidad Tecnológica de Pereira, jlmarulanda@utp.edu.co*

SAUL CASTAÑEDA-QUINTANA

*Ph.D. Investigador Universidad Complutense de Madrid, sicastan@quim.ucm.es*

ADULJAY REMOLINA-MILLAN

*Ph.D. Profesor Universidad Pontificia Bolivariana-Seccional Bucaramanga., aduljay.remolina@upb.edu.co*

Recibido para revisar Abril 12 de 2013, aceptado Agosto 15 de 2013, versión final Agosto 21 de 2013

**RESUMEN:** La deposición química de vapor por lecho fluidizado (CVD-FBR) es una variante de la técnica de deposición química de vapor; que combina las ventajas de la activación térmica por calentamiento y el lecho fluidizado. Los recubrimientos mediante CVD-FBR son ampliamente investigados y usados debido a la necesidad de proteger superficialmente los componentes que operan a altas temperaturas, el cual ha aumentado perceptiblemente. Además, tiene la ventaja de ser una técnica de bajo costo, puede controlar con relativa facilidad la composición del material depositado, permitiendo realizar recubrimientos con una orientación preferente que permite la obtención de intercaras con propiedades anisotrópicas; estos son depositados a bajas temperaturas y a la presión atmosférica.

**PALABRAS CLAVE:** Deposición química de vapor por lecho fluidizado, recubrimientos, protección, oxidación, corrosión, alta temperatura.

**ABSTRACT:** The chemical vapor deposition by fluidized bed (CVD-FBR) is a variant of the chemical vapor deposition technique; which combines advantages of thermal activation by heating and the fluidized bed. The CVD-FBR coatings are widely researched and used because of the need to protect surface components that operate at high temperatures, which has increased significantly. It also has the advantage of being a low cost technique, the composition of the deposited material can be controlled easily, allowing making coatings with a preferential orientation that allows obtaining interfaces with anisotropic properties; these coatings are deposited at low temperatures and atmospheric pressure.

**KEYWORDS:** Chemical vapour deposition fluidized bed, coating, protection, high temperature, oxidation, corrosion.

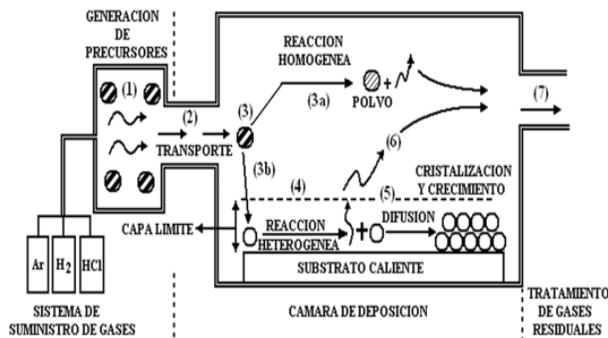
### 1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos pueden ser el medio más rentable para proteger la superficie del substrato contra el desgaste, corrosión y regulación térmica entre otras. La confiabilidad y la eficiencia de las capas hacen necesario que estos recubrimientos sean bien seleccionados y aplicados correctamente para su buen funcionamiento. Estos hacen aumentar la vida útil de las componentes de las máquinas e instalaciones, lo que permitiría ahorrar gran parte del consumo mundial de materiales (1). El análisis para la selección del revestimiento y el proceso de aplicación se deben tener en cuenta factores del costo y la eficiencia; a mediano y largo plazo. En el

mundo contemporáneo, en donde se busca una mayor competitividad, todos los ojos se vuelven hacia dos factores de extrema relevancia: la alta productividad y el bajo impacto ambiental (2). La ingeniería actual esta en una situación de constante desafío, debido a la diversidad de opciones con relación al empleo de los materiales y la competitividad industrial, lo que conlleva a una compleja situación, donde se deben unir características de desempeño a factores de costo y proceso en la elección de los materiales más adecuados en una aplicación específica (3).

Los recientes avances en las tecnologías de los recubrimientos permiten en la actualidad depositar

películas con grandes propiedades que hace unas décadas eran inalcanzables. Las técnicas como la Deposición Química de Vapor (CVD) y la Deposición Física de Vapor (PVD), son aquellas que han estado siempre en la vanguardia de estas novedades. Estas nos permiten grandes resultados al diseñar y combinar excelentes sistemas capa/substrato. Los revestimientos por deposición de vapor es un medio muy rentable para obtener recubrimientos de alta pureza, de buen control estequiométrico y atómico; muy necesario en los diseños de dispositivos de precisión, como los usados en la microelectrónica y optoelectrónica (4). En la figura 1, se observa un esquema de la secuencia de la deposición química de vapor.



**Figura 1.** Esquema de los pasos en la deposición química de vapor. (5)

La diferencia entre las distintas 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 convierte en vapor mediante calentamiento o bombardeo con partículas energéticas y técnicas de deposición química de vapor (CVD), en donde se parte de gases precursores que mediante reacción química en el interior de un reactor dan un producto que se condensa en forma de una película delgada sólida sobre el sustrato (6, 7, 8). Los subproductos resultantes de la reacción en forma de compuestos volátiles son removidos hacia el exterior del sistema por medio de un flujo constante de gas (Ar), que pasa a través de la cámara de reacción (9).

Las reacciones químicas de los gases precursores reactantes son activadas a una temperatura elegida por

intermedio de calentamiento; luz, plasma y radiación electromagnética entre otros, para formar el producto sólido y estable (recubrimiento). Las reacciones de la deposición química se pueden clasificar en homogéneas y heterogéneas, según donde sea producida la reacción; cuando ocurre en la fase gaseosa es llamada reacción homogénea. Esta forma partículas de diámetro muy pequeño; de algunas decenas o centenas de nanómetros, depositados por efecto de la gravedad sobre el sustrato y en otras zonas del reactor e incluso a lo largo de las líneas de evacuación. Por ser muy pequeñas pueden ser arrastradas por los gases de salida y si ocurre en contacto con la superficie del sustrato que se pretende recubrir es heterogénea, y dan lugar a la película o capa sobre el sustrato.

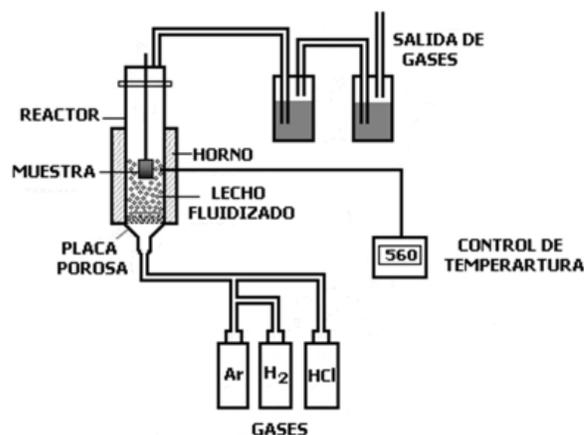
Un aspecto importante de las reacciones de CVD es la necesidad de activar los gases precursores para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación; presión y temperatura, la velocidad de reacción suele ser baja, siendo el método empleado en la activación lo que diferencia los distintos tipos de deposición química de vapor; como la activación por temperatura, por plasma, por radiación electromagnética entre otras. Aunque en la mayoría de los casos se deben tener en cuenta la contribución de la temperatura para conseguir la activación total de los reactivos (9, 10).

## 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, aumentando la 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; lográndose 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 (11-13). Mediante la deposición por CVD-FBR se pueden recubrir piezas de grandes áreas, "in-situ", lo que significa una ventaja desde el punto de vista económico.

El proceso de CVD-FBR utiliza un horno y un reactor en lecho fluidificado; donde se encuentra una mezcla de polvos de varios materiales, uno metálico usado como donador, un óxido estable como relleno y un gas activador o una sal, los cuales son mezclados y fluidificados por un flujo constante de gas inerte (Ar). El material donador; consiste en un metal en polvo o masteralloy, de mismo diámetro de partícula y que generalmente es utilizado del tipo del elemento que se cubrirá. El activador; generalmente es un haluro de hidrógeno (HCl) gaseoso o una sal de haluro, que juntamente con los polvos metálicos hacen la reacción química en el reactor y de ella resulta las especies gaseosas o vapores del elemento que se cubrirá (precursores gaseosos). El óxido de relleno; generalmente en polvo ( $Al_2O_3$  o  $SiO_2$ ), sirve como el agente de fluidificación principal y evita la sinterización de los polvos metálicos. El gas de fluidificación puede ser un gas inerte (Ar) o mezclas de gases inerte con gases reactivos ( $H_2$ ,  $CH_4$ , etc.). Este proceso se puede aplicar para la formación de diversos tipos de capas, (carburos, nitruros o carbonitruros.). La tecnología de CVD-FBR puede llevar a un proceso flexible del tratamiento superficial, combinando la adaptabilidad con costos operativos relativamente bajos (14).

En el CVD-FBR, la influencia que tiene la difusión gaseosa en la velocidad de deposición es baja 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 la gama del nanómetro (15, 16). La deposición química en fase vapor por lecho fluidizado, ha sido usada para realizar tratamientos superficiales de fibras, partículas, polvos y además se puede aplicar a una gran variedad de sistemas capa/substrato (16). 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. (17-20). La investigación actual está dirigida hacia la protección de polvos y materiales metálicos frente al desgaste, corrosión y oxidación a altas temperaturas. En la figura 2, se observa un esquema de la deposición química de vapor de lecho fluidizado.



**Figura 2.** Esquema de la deposición química de vapor por lecho fluidizado. (21)

El proceso CVD-FBR es un método interesante de producir materiales ultra puros, compuestos y de sinterizar catalizadores. Así como, la 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 microestructura y la calidad de la superficie requerida.
- \* Los costos de montaje y operación son relativamente bajos.
- \* Rápido ajuste de la atmosfera del horno para las condiciones requeridas.
- \* Una alta y uniforme transferencia de calor.
- \* Capas uniformes.

Mientras, 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 las propiedades mecánicas. Además en el CVD convencional puede ocurrir el agotamiento de los reactantes en la deposición, que conllevaría a la obtención de capas delgadas heterogéneas con el espesor muy variable y al contrario los depósitos por CVD-FBR a una temperatura menor de 600 °C, se consiguen los depósitos finos, muy uniformes y de buena adherencia. En la técnica CVD-FBR se mantiene el material a recubrir (substrato) en el interior del lecho fluidizado al contacto del gas que contiene

los gases reactivos del proceso, que reaccionan con la parte activa del lecho fluidizado, generando los precursores gaseosos del proceso y ellas son las especies responsables de la deposición sobre la superficie del sustrato. Esta forma de deposición nos permite la conservación de la microestructura y las propiedades mecánicas del material (22-24).

Las partículas dentro del reactor de CVD-FBR se suspenden, debido al equilibrio causado por la gravedad y la fuerza de fricción de la interacción entre la fase gaseosa y la fase sólida de las partículas (25). En ese instante 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 (fase dispersa) se comporta como un fluido, de ahí el origen del término “fluidización”. Al conjunto de partículas sólidas finamente divididas que se levantan y se agitan por medio de una corriente ascendente de fluido se le denomina “lecho fluidizado” (26, 27). 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 velocidades bajas a través del lecho, éste no produce movimiento significativo entre las partículas sólidas, pero si la velocidad incrementa gradualmente el flujo llega un punto crítico donde las partículas son agitadas y levantadas a cierta altura y en éste movimiento se le conoce con el nombre de fluidización (28).

Para mejorar el diseño y los procedimientos del escalado a nivel industrial del CVD-FBR se debe aumentar la comprensión de los fenómenos que relacionan la interacción eficaz gas-partícula (fuerzas de fricción), las interacciones 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 la deposición de los sistemas de lecho fluidizados se pueden atribuir a una combinación entre 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 colaboradores (1996), fueron los primeros en investigar el efecto de las propiedades de la colisión de la partícula en el comportamiento de la fluidificación. Ellos encontraron que incluso las

partículas levemente inelásticas podrían dar lugar a las estructuras heterogéneas, debido a la disipación de la energía que sufren las partículas durante las colisiones entre ellas, atribuyendo que las partículas implicadas tienden a agruparse, formando regiones densas al lado de las regiones diluidas (es decir burbujas), esto hace obtener depósitos pocos densos en los sustratos, con muchas irregularidades y de poca homogeneidad. Estas observaciones fueron confirmadas por estudios de Goldschmidt y colaboradores (2002). Otros atribuyeron que las fluctuaciones de la caída de presión a través de un lecho fluidizado están directamente relacionadas con el movimiento de las burbujas y de los sólidos dentro del lecho (Clark y otros, 1991) (19, 20, 29).

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), distribución de las partículas, de la geometría del reactor, geometría del lecho, del tipo de distribución del gas y la velocidad de fluidización (27). Las partículas finas pueden aglomerarse fácilmente causando un aumento del tamaño eficaz de la partícula en el proceso de fluidificación. Generalmente las aglomeraciones cambian con el tiempo, muchas veces las formadas se rompen y luego se regeneran hasta tamaños de 500  $\mu\text{m}$ . Los fenómenos de aglomeración, por un bypass y por un canalizado causan irregulares de caídas de presión del lecho fluidizado. Existen dos métodos para mejorar la calidad de la fluidificación de las partículas finas; el primer método consiste en aplicar fuerzas externas como: vibración y campos magnéticos al lecho fluidizado, y el segundo método consiste en alterar las propiedades intrínsecas de las partículas, con la modificación de las características de la superficie de la partícula o mezclarlas con otras partículas que tienen diversos tamaños y/o otras formas. Por ende, para obtener buenos resultados en la deposición de CVD-FBR, hay que mantener una fluidización ligera de las partículas finas, un estable y constante lecho fluidizado por los flujos de las especies gaseosas (17, 30-33).

Antes de realizar los recubrimientos por CVD-FBR, se debe realizar un estudio hidrodinámico de las partículas a temperatura ambiente en la columna del reactor, para identificar las mejores condiciones de fluidificación, que proporcionen el mejor contacto entre los sólidos y el gas. Además, para mantener óptimas las condiciones

de fluidización de los polvos se deben investigar las influencias del estado inicial de la compactación del polvo, la porosidad del distribuidor, el peso inicial de los polvos del lecho, la velocidad inicial del gas (velocidad máxima aplicada para construir las curvas de la caída de presión). La granulometría original se puede preservar para todas las partículas a excepción de las que están presentes cerca del distribuidor, donde el gas reactivo fresco entra y causa la aglomeración de partículas. Cuando se alcanza el caudal mínimo de la fluidización ( $Q_{mf}$ ), la pérdida de presión tiene su máximo valor. Si el caudal es aumentado, llegara el momento en el cual se produce el régimen turbulento, en el cual se observa una reducción crítica de la presión y el arrastre de las partículas. El intervalo óptimo para obtener un buen régimen de fluidización está comprendido entre el caudal mínimo de fluidización y el caudal donde comienza el arrastre de las partículas sólidas (34-38).

### 3. RECUBRIMIENTOS APLICADOS POR CVD-FBR.

Recientemente se han propuestos diferentes tipos de reactores de lecho fluidizado para los revestimientos por CVD de partículas ultra finas. La principal desventaja de éste sistema de deposición química por lecho fluidizado es encontrar un buen diseño del distribuidor del gas, el cual está asociado inevitablemente con la gradual deposición de los sólidos y con la generación de aglomerados, debido a la frecuencia del movimiento relativo del lecho. El adecuado diseño de la geometría del reactor nos asegura un eficiente contacto entre el gas y el sólido. Además, de asegurar la uniformidad en el movimiento de las partículas del sólido, muy importante para la obtención de buenos revestimientos (39).

El sistema diseñado por Sanjuro, fue uno de los aportes más significativos en estos tipos de deposición CVD, colaboró en el desarrollo del sistema en cuanto los precursores de haluros metálicos generados en el mismo reactor, al reducir por  $H_2$  la reacción del HCl con las partículas metálicas del lecho, mejorando la adsorción y deposición sobre el sustrato. De tal manera que se logró obtener una buena transferencia de masa y del calor, permitiéndose mejorar la uniformidad de las capas.

#### 3.1. Recubrimientos de Aluminio.

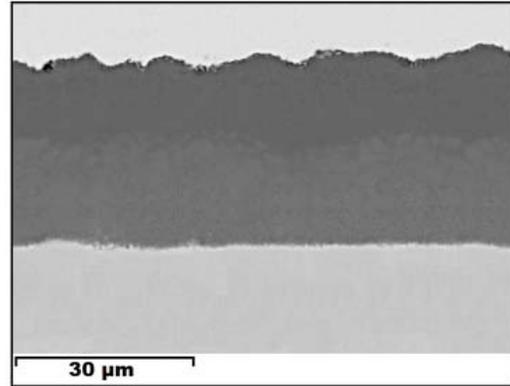
Los recubrimientos de aluminio mediante CVD-FBR son ampliamente usados debido a la necesidad de proteger superficialmente los componentes que operan a altas temperaturas, los cuales han tenido que ser aumentados perceptiblemente, ya que durante la exposición del acero en ambientes con sulfuro y oxígeno se forman óxidos y sulfuros perjudiciales en su superficie. Estas capas de mala adherencia durante el ciclo térmico se agrietan y se rompen, exponiendo la superficie del sustrato al ambiente. Se conoce de hace años la propiedad inherente del aluminio para formar capas u óxidos estables como la alúmina ( $Al_2O_3$ ). Estas capas están adaptadas al enriquecimiento superficial de los componentes del acero, que actúan en los ambientes agresivos a alta temperatura y en atmósferas que contienen oxígeno. La capa protectora de alúmina tiene excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad química a la alta temperatura. Cuando un metal o elementos de un recubrimiento a una determinada temperatura reaccionan y se difunden en el sustrato a una considerable profundidad; las capas difundidas esencialmente funcionan como aleaciones superficiales con distintos gradientes de composición, resultando la composición de una costosa superaleación en la superficie (22, 40, 41).

En la deposición por CVD-FBR, el donador (Al) reacciona con los vapores producidos de la disociación del activador HCl, dando por resultado la formación de vapores de los precursores de cloruro de aluminio ( $Al_xCl$ ). Los cloruros de aluminio a una determinada temperatura forman la capa de aluminio en la superficie del sustrato; este recubrimiento compuesto por dos fases; una externa de FeAl y otra fase interior de  $Fe_3Al$  (22, 42). Otros investigadores han estudiado las reacciones del lecho de Al y los gases activadores HCl +  $H_2$  en el rango de temperaturas entre 127 y 627 °C, donde fue instalado *in-situ* un espectrómetro de masa para obtener información del proceso del crecimiento de la capa de Al mediante el sistema de CVD-FBR. Por los resultados obtenidos, se pudo comprobar que los gases precursores formados eran  $Al_3Cl$  y el AlCl, con unos valores de presión parcial muy similares a otros trabajos teóricos; como los obtenidos con la simulación termodinámica por Thermo-calc para un rango de temperaturas entre 337–623 °C. Además, experimentalmente fue comprobado que el AlCl era

el precursor más importante en el mecanismo de formación de la capa de Al (34, 43).

El uso de compuestos intermetálicos de Ni, Al también son usados para protección de las turbinas de las secciones calientes del motor. Como sabemos estas partes se construyen de superaleaciones de níquel, que son atacadas principalmente por la oxidación a alta temperatura y algunos fenómenos de corrosión en caliente. El uso del aluminio como un elemento de aleación en las capas es un modo eficaz de aumentar ésta resistencia a la corrosión de estas piezas. Inicialmente el crecimiento de la capa protectora ocurre por difusión interna de sus elementos Al-Ni, 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 estados finales, la difusión exterior del Ni domina la formación de la capa. Voudoris-Christoglou y colaboradores, elaboraron un modelo para el proceso de deposición de Al por CVD-FBR sobre Ni y Fe; basándose en la hipótesis de que la muestra se encontraba en equilibrio termodinámico con el polvo donador. El modelo se basó en las ecuaciones de difusión y de 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 del modelo fueron verificados experimentalmente con buenos resultados (42, 44, 45).

Pérez y colaboradores, han trabajado en la obtención de recubrimientos de Al a temperaturas inferiores a 600 °C mediante CVD-FBR, utilizando un lecho formado por aluminio en polvo, lecho fluidizado con Ar y donde fue usado como activador una mezcla de HCl/H<sub>2</sub>. Los ensayos de deposición fueron realizados entre 500 y 600 °C. Estos fueron realizados sobre diferentes tipos de sustratos; como por ejemplo; aceros ferríticos, inoxidable y súper aleaciones base Ni. En el sistema se lograron recubrimientos muy homogéneos, formados por los compuestos intermetálico Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> y FeAl<sub>3</sub>. En las deposiciones de las aleaciones de Fe-Ni, se encontraron en los depósitos las fases importantes de Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> y NiAl (43, 46-54). En la figura 3, mostramos el corte transversal del recubrimiento de aluminio depositado por CVD-FBR sobre un acero inoxidable austenítico.



**Figura 3.** Corte transversal del recubrimiento de aluminio depositado sobre un acero inoxidable austenítico.

Huang Fu, preparo un compuesto que consistía en una matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una segunda fase usada como refuerzo de partículas de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Este compuesto Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> demostró propiedades mecánicas superiores a las de la fase de la matriz, debido al alto módulo de Young del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y una excepcional capacidad para resistir la erosión hasta 1000 °C de temperatura. Además, fue utilizada la cromita (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como otras partículas de segunda fase para mejorar las propiedades físicas del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pues al combinar la alúmina y la cromita, se pudo obtener la estructura cristalina del corindón, estructura que se formó por solución sólida sustitutiva en todo el rango de temperatura. La inquietud de la adición de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue realizado para aumentar la dureza, la resistencia a la tensión y la resistencia de choque térmico del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (41)

### 3.2. Recubrimientos de Silicio.

Durante los últimos años, la industria fotovoltaica solar ha experimentado una expansión fuerte debido a las características casi inagotable, limpia y renovable de la energía solar. En este trabajo se explica el aumento significativo de esta mencionada tecnología, en la demanda de las celdas solares basadas en silicio policristalino. El proceso de deposición de Si por CVD-FBR, usando al silano (SiH<sub>4</sub>) como el precursor de este sistema de CVD, representa una de las tecnologías más interesantes para producir paneles solares de gran eficiencia fotovoltaica. Aunque, un desafío importante es controlar el proceso del crecimiento de la capa. La importante comprensión de los fenómenos físicos y químicos implicados en la deposición de silicio guarda una estrecha relación con los resultados. Por otra parte, uno de los principales obstáculos para el uso a gran

escala de esta tecnología es el escalado en la producción industrial. El gas silano, es un importante precursor que ha sido ampliamente estudiado por muchos investigadores; quienes han reportado resultados de la reacción química y la cinética de su deposición (55, 56).

Sanjuro y colaboradores, han logrado obtener recubrimientos por CVD-FBR de Si sobre algunos aceros, donde han utilizando un lecho de Si, fluidizado con Ar (g) y como gas activador el HCl(g). Estos recubrimientos fueron depositados en tiempos muy cortos a una temperatura en el rango de 400 a 750 °C. A temperatura entre 400 y 500 °C fueron obtenidas adherentes capas y de espesor menor a 1 µm. Entre 500 y 600 °C, con los tiempos de deposición entre 10 y 60 min fueron conseguidos recubrimientos formados principalmente por Fe<sub>3</sub>Si, de un espesor entre 1 y 10 µm. Para temperaturas entre 650 y 750 °C, las capas estaban formadas por dos fases; una interior formada por Fe<sub>3</sub>Si y otra exterior formada por FeSi. Las capas de espesor entre 20 y 30 µm se desprendían fácilmente del sustrato, debido a la mala adherencia que presentaron (34).

Pérez y colaboradores, depositaron mediante CVD-FBR recubrimientos de silicio sobre el acero inoxidable AISI 304 y algunos aceros ferríticos. Los depósitos fueron realizados a bajas temperaturas, donde el lecho de polvo de Si fue fluidizado con Ar y la mezcla de gases HCl y H<sub>2</sub> fue usado como activador. Ellos observaron varias fases en los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 304; unas fases o siliciuros de gran adherencia y ricas en hierro: Fe<sub>3</sub>Si y el Fe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, y otras ricas en silicio de mala adherencia: FeSi y FeSi<sub>2</sub>. Además, encontraron que la composición y el espesor de los recubrimientos dependían del tiempo y de la temperatura de deposición. Ellos concluyeron que la temperatura óptima de deposición se encontraba entre 450 y 500 °C. A tiempos largos de deposición a veces a los depósitos se les agotaba el Si o de lo contrario en los recubrimientos se formaban las fases de mala adherencia y ricas en silicio, hasta que finalmente se podían encontrar capas acanaladas que fácilmente se rompían o un sustrato sin recubrimiento. Para los recubrimientos de Si en los aceros ferríticos, se obtienen los mejores resultados a 520 °C. Además, para otros recubrimiento depositados por CVD-FBR, por ejemplo para los recubrimientos de silicio y nitruro de silicio sobre acero inoxidable AISI 316; se

obtuvieron las mejores capas con 30 %at. de silicio a una temperatura de 500 °C y 30 min de deposición. En este sistema, se usó un doble lecho formado por uno fijo de silicio para generar los precursores y otro inerte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que fue fluidizado con Ar y saturado con SiCl<sub>4</sub> (57-62). Cuando fue depositado Al-Si sobre el acero AISI 304, el recubrimiento fue compuesto principalmente de la fase intermetálica Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, donde el Si fue incorporado dentro de la estructura de este compuesto intermetálico. (43, 60, 63).

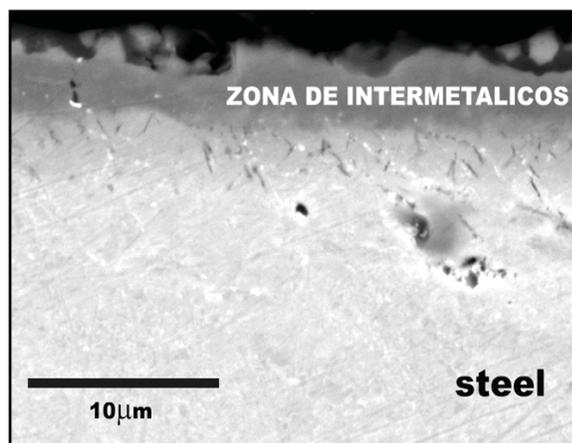
### 3.3. Recubrimientos de Aluminio-Manganeso

El Mn presenta un comportamiento contradictorio cuando es usado como elemento de aleación en los aceros. Este elemento en su composición permite aumentar la resistencia a la fluencia en caliente, sin embargo, el efecto producido por este elemento a veces es diferente porque favorece la formación de la austenita y mejora la tenacidad. La combinación de Al con otros elementos como el Cr y Mn han sido usados apreciablemente como materiales o recubrimientos protectores. En el caso de los recubrimientos depositados de Fe-Al con una cantidad de Mn sobre diversos aceros son realizados con la finalidad de formar intermetálicos que ayuden a mantener las propiedades mecánicas del sustrato y a la formación de óxidos protectores cuando son usados en la oxidación en vapor a alta temperatura (64-66). Algunos investigadores han utilizado los recubrimientos de Al-Mn sobre aceros ferríticos-martensíticos en la oxidación en vapor a alta temperatura (65). Durante su investigación ellos observaron, que estos elementos por difusión podían formar una espinela compuesta de aluminio, manganeso y oxígeno; Al<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, a parte de la formación de alúmina Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la cromita Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además, otros autores han reportado que los recubrimientos de Al-Mn-CVD-FBR sobre aceros inoxidables, durante la oxidación habían formado adicionalmente otras fases como la espinela Al<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> y los óxidos mixtos de hierro, manganeso y oxígeno; (Fe,Mn)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estos tipos de óxidos, intermetálicos y espinelas que fueron formadas durante la oxidación, son las que ayudan a evitar la pérdida del cromo del sustrato y de tal manera protegen del fenómeno de corrosión en vapor de agua (67).

E. N'Dah y colaboradores, presentaron los resultados sobre la investigación de los revestimientos de Al-Mn depositados por CVD-FBR sobre el acero P92. La

finalidad de la incorporación de Mn a los recubrimientos de Al sobre los aceros, fue el de promover la formación de una espinela de cromo-manganeso, que genera una capa muy protectora y que actúa contra la oxidación de vapor de agua a alta temperatura. Los recubrimientos fueron depositados a 580 °C durante 1.5 h y luego para promover la interdifusión de sus elementos fueron tratados a 700 °C en una atmósfera de Ar por 2 h.

Las condiciones del lecho utilizado fueron:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como lecho inerte, Al-Mn de lecho reactivo, ambos fluidizados por Ar y activados por los gases de  $\text{H}_2/\text{HCl}$ . Se obtuvieron depósitos Fe-Al hasta de 7  $\mu\text{m}$  de espesor. Fases de intermetálicos ricos en hierro ( $\text{Fe}_3\text{Al}$  y FeAl). Las muestras recubiertas y no recubiertas, fueron cíclicamente oxidadas en aire a 650 °C. El sustrato oxidado presentó las fases: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), la cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y la espinela mixta ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ). Mientras el acero recubierto con Al-Mn presentó la capa protectora de la alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las fases: FeAl,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y con pequeña cantidad de Mn disuelto en el FeAl. No observaron la espinela de Cr-Mn (68). En la figura 4, mostramos el corte transversal del recubrimiento de aluminio-manganeso depositado por CVD-FBR sobre un acero P92 y tratado térmicamente a 700 °C en Ar durante 2 h.



**Figura 4.** Corte transversal de recubrimiento Al-Mn por CVD-FBR en el acero P92 y tratado térmicamente a 700 °C con Ar durante 2 h.

#### 4. CONCLUSIONES

\* En la técnica de CVD se 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 y así alcanzar un producto con propiedades prefijadas. Sin embargo, en muchos casos es difícil fijar la estequiometría del compuesto, debido a que frecuentemente es imposible evitar que alguno de los subproductos de la reacción quede incluido en el depósito final.

- \* El proceso de deposición química de vapor en lecho fluidificado, es un sistema dinámico y complejo, donde la termodinámica, la cinética y los fenómenos de transporte son fundamentales en la deposición del vapor químico.
- \* En el recubrimiento se debe buscar la máxima compatibilidad entre el sustrato y el depósito. Debido a las características de la deposición del CVD-FBR, se pueden hacer recubrimientos con orientación preferente, que nos permite la obtención de propiedades anisotrópicas en las intercaras y por ello evitar los problemas vinculados a la incompatibilidad entre material base y capa protectora.
- \* Para mejorar el diseño y los procedimientos del escalado a nivel industrial de los sistemas de lecho fluidizado, es vital encontrar una mejor comprensión de los fenómenos de transporte, que relacionan 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.
- \* La principal desventaja de la deposición química por lecho fluidizado es la necesidad de encontrar un buen diseño del distribuidor del gas, quien esta inevitablemente asociado con la deposición gradual de sólidos y la generación de los aglomerados, que nos permita una constante frecuencia del movimiento relativo.
- \* El adecuado diseño de la geometría del reactor, nos asegura un eficiente contacto entre el gas y el sólido. Además, de permitirnos una gran uniformidad en el movimiento del sólido y la adecuada formación de los precursores que garanticen la obtención de buenos revestimientos.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- [1] Trevisan, R. y Lima, C., *Aspersao Termica Fundamentos E Aplicacoes*. Editorial Artliber. Brasil. 2002.
- [2] Marulanda, J., Zapata, A. and Izaza, E., *Scientia et Technica*. N° 34. pp. 237-242. 2007.
- [3] Hogmark, S., Jacobson, S. y Larsson, M., *Wear* 246. pp. 20–33. 2000.
- [4] Dobrzański, L., Pakuła, D., Soković, M. y Kopač, J., [Journal of Materials Processing Technology. Volume 175](#), pp. 179-185. 2006.
- [5] Choy, K., *Chemical vapour deposition of coatings*. *Progress in Materials Science* 48. 2003. pp. 57–170.
- [6] Abella, J., *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. CSIC. España. 2003.
- [7] Pierson, H., *ASM Handbook*. Vol. 13. *Corrosion*. ASM International, Materials Park, pp. 456-458. 1987.
- [8] Pochet, L., Howard, P. and Safaie, S., *Surface and Coating Technology*. pp. 70-75. 1997.
- [9] Oura, K., Lifshits, V., Saranin, A., Zotov, A. y Katayama, M., *Surface Science. An Introduccion*. Alemania 2003.
- [10] Kleijn, C., Dorsman, R., Kuijlaars, K., Okkerse, M. and Van Santen, M., *Journal of Crystal Growth*. 303. pp. 362-380. 2007.
- [11] Pérez, F., Pedraza, F., Hierro, M. and Hou, P. *Surface and Coatings Technology*. 133-134. pp. 338-343, 2000.
- [12] Bolívar, F., Pérez, F., Hierro, M., Trilleros, J. and Sánchez, L. *Scientia et Technica*. Volumen 36. pp. 619-624. 2007.
- [13] Chaliampalias, D., Vourlias, D., Pistofidis, N., Pavlidou, E., Stergiou, A. and Stergioudis, G., Polychroniadis, E. Tsipas, D. *Materials Letters* 61 pp. 223-226. 2007.
- [14] Angelopoulos, G., Kinkel, S. and Voudouris, N., *Surface and Coatings Technology* 78. pp. 72-77, 1996.
- [15] Pérez, F., Hierro, M., Trilleros, J., Carpintero, M., Sánchez, L. and Bolívar, F., *Materials Chemistry and Physics*. 97. pp. 50-58. 2006.
- [16] Pérez, J., Mariano, J. and Caro, Colominas, C., *Surface & Coatings Technology*. 201. pp. 4021-4025. 2006.
- [17] Cadoret, L., Reuge, N., Pannala, S., Syamlal, M. and Rossignol, C., Dexpert-Ghys, J. Coufort, C. Caussat, B. *Powder Technology* 190. pp. 185-191. 2009.
- [18] Kouadri-Mostefa, S., Serp, P., Hémati, M. and Caussat, B., *Powder Technology* 120. 82-87. 2001.
- [19] Cadoret, L., Reuge, N., Pannala, S., Syamlal, M., Coufort, C. and Caussat, B., *Surface & Coatings Technology* 201. pp. 8919-8923. 2007.
- [20] Caussat, B., Hemati, M. and Couderc, J., *Chemical Engineering Science*. Vol. 50(22), pp. 3615-3624, 1995.
- [21] Pérez, F., Lira-Olivares, J., Hierro, M. y Tirado, J., *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* 25. pp. 53-61. 2005.
- [22] Tsipas, S., Brossard, J. and Pérez, F., *Surface & Coatings Technology*. 201. 4489-4495. 2007.
- [23] Christoglou, Ch., Voudouris, N. and Angelopoulos, G., *Surface and Coatings Technology*. 155. pp. 51-58. 2002.
- [24] Sánchez, L., Bolívar, F., Hierro, M., Trilleros, J. and Pérez, F., *Surface & Coatings Technology*. 201. pp. 7626-7634. 2007.
- [25] Balaji, S., Juan Du, C., White, B. and Ydstie, E., *Powder Technology*. Volume 199. pp. 23-31. 2010.
- [26] King, D., Spencer, J., Liang, X., Hakim, L. and Weimer, A., *Surface & Coatings Technology*. 201. pp. 9163-9171. 2007
- [27] Tsipas, D., Anthimides, K. and Flitris, Y., *Journal of materials processing technology* 134. pp. 145-152. 2003.
- [28] Kunii, D. Levenspiel, O. *Fluidization Engineering*, 2<sup>nd</sup> Edition, Butterworth-Heinemann. USA. 1991.
- [29] Deen, N., Van Sint Annaland, M., Van der Hoef, M. Kuipers, J. *Chemical Engineering Science* 62. pp.28-44. 2007.
- [30] Kim, J. and Young, G., *Powder Technology* 166 pp. 113-122. 2006.
- [31] Danafara, F., Fakhru'l-Razi, A., Salleha, M. and Radiah, A. *Chemical Engineering Journal* 155. pp. 37-48. 2009.
- [32] Wang, Z., Kwauk, M. and Li, H., *Fluidization of fine particles*, *Chem. Eng. Sci.* 53. pp. 377–395. 1998.

- [33] Baerns, M., Effect of interparticle adhesive forces on fluidization of fine particles, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 pp. 508–516. 1966.
- [34] Bolívar, F., Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2007. España.
- [35] Hernández, P., Tesis de Máster. Universidad Complutense de Madrid. 2009. España.
- [36] Angelopoulos, G., Kinkel, S. and Voudouris, N., *Surface and Coatings Technology* 78. pp. 72-77. 1996.
- [37] Pérez-Mariano, J., Lau, K., Sanjurjo, A., Caro, J., Casellas, D. and Colominas, C., *Surface & Coatings Technology*. 201. pp. 2217-2225. 2006.
- [38] Pérez-Mariano, J., Lau, K., Sanjurjo, A., Caro, J., Casellas, D., Prado, M. and Colominas, C., *Surface & Coatings Technology* 201. pp. 2174-2180. 2006.
- [39] Golman, B. and Shinohara, K., *Advance powder Technology*. Vol. 10. pp. 65-76. 1996.
- [40] Anastassiou, C. and Christoglou, Ch., Angelopoulos, G. *Surface & Coatings Technology* 204. pp. 2240-2245. 2010.
- [41] Hao-Tung, L., Sheng-Chang, W., Jow-Lay, H. and Shin-Yun, Ch., *Journal of the European Ceramic Society* 27. pp. 4759-4765. 2007.
- [42] Kinkel, S., Angelopoulos, G. and Papamantellos, G. Dahl, W. *Steel Research*. 66/67. pp. 318-324. 1995.
- [43] Marulanda, J., Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 2012. España.
- [44] Voudouris, N., Christoglou, Ch. and Angelopoulos, G., *Surface and Coatings Technology*. 141. pp. 275-282. 2001.
- [45] Christoglou, Ch., Voudouris, N. Angelopoulos, G. Pant, M. Dahl, W. *Surface and Coatings Technology*. 184. pp. 149-155. 2004.
- [46] Pérez, F., Hierro, M., Pedraza, F., Carpintero, M., Gómez, C. and Tarín, R. *Surface and Coatings Technology*. 145. pp. 1-7. 2001.
- [47] Pérez, F., Hierro, M., Pedraza, F., Gómez, C. and Carpintero, M. and Trilleros, J., *Surface and Coatings Technology*. 122. pp. 281-289. 1999.
- [48] Pedraza, F., Gómez, C., Carpintero, M., Hierro, M. and Pérez, F. *Surface & Coatings Technology*. 190. pp. 223– 230. 2005.
- [49] Pérez, F., Pedraza, F., Hierro, M., Carpintero, M. and Gómez, C., *Surface and Coatings Technology*. 184. pp. 47-54. 2004.
- [50] Pérez, F., Hierro, M., Carpintero, M. and Bolívar, F., *Surface and Coatings Technology*. 184. pp. 361-369. 2004.
- [51] Sánchez, L., Bolívar, F., Hierro, M. and Pérez, F., *Corrosion Science*. 50. pp. 2318-2326. 2008.
- [52] Sánchez, L., Bolívar, F., Hierro, M. and Pérez, F., *Intermetallics*. 16. pp. 1161-1166. 2008.
- [53] Pedraza, F., Gómez, C., Carpintero, M., Hierro, M. and Pérez, F., *Surface & Coatings Technology*. 190. pp. 223–230. 2005.
- [54] Castañeda, S., Bolívar, J. and Pérez, J., *Oxidation of Metals*, Vol. 74. pp. 61-78. 2010.
- [55] Li, J., Chen, G., Zhang, P. and Wang, W., *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Vol. 19, (Nº.5) pp. 747-753. 2011.
- [56] Reuge, N., Cadoret, L. and Caussat, B., *Chemical Engineering Journal* 148. pp. 506-516. 2009.
- [57] Pérez, F., Hierro, M., Carpintero, M., Pedraza, F. and Gómez, C., *Surface and Coatings Technology*. 140. pp. 93-98. 2001.
- [58] Pérez-Mariano, J., Barros, S., Picas, J., Forn, J. and Colominas, C., *Surface & Coatings Technology*. 200 pp. 1719-1723. 2005.
- [59] Pérez-Mariano, J., Elvira, J., Plana, F. and Colominas, C., *Surface & Coatings Technology*. 200. pp. 5606-5613. 2006.
- [60] Pérez, F., Hierro, M., Carpintero, M., Gómez, C. and Pedraza, F., *Surface and Coatings Technology*. 160. pp. 87-92. 2002.
- [61] Pérez, F., Hierro, M., Pedraza, F. and Carpintero, M. *Surface and Coatings Technology*. 120. pp. 151-157. 1999.
- [62] Bolívar, F., Sánchez, L., Tsipas, S., Hierro, M., Trilleros, J. and Pérez, F. *Surface & Coatings Technology*. 201. pp. 3953-3958. 2006.
- [63] Pérez, F., Hierro, M., Trilleros, J., Carpintero, C., Sánchez, L., Brossard, J. and Bolívar, F., *Intermetallics*. 14. pp. 811-817. 2006.
- [64] Zurek, J., L.N. Hierro, J. Piron-Abellan, L. Niewolak, L. Singheiser, W.J. Quadackers, and p. *trans tech*. Effect

of alloying additions in ferritic 9-12%Cr steels on the temperature dependence of the steam oxidation resistance. In 6th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials. 2004. Les Embiez, FRANCE.

[65]. Fry, A., Osgerby, S. and Wright, M., Oxidation of Alloys in Steam Environments – A Review, in NPL Report MATC(A)90. 2002.

[66]. Zhao, Y. and Fergus, J.W., ECS Transactions 16, pp. 57-64. 2008.

[67]. Pérez, F.J., Pedraza, F., Hierro, M.P. and Bonnet, G., Surf. & Coat. Technol. 153; 49-58. 2002.

[68]. N'Dah, E., Tsipas, S., Bolivar, F. J., Hierro, M. P. and Pérez, F. J., Oxid. Met. 69. pp. 77-94. 2008.