

Efecto de la incorporación de Hf en el crecimiento de los recubrimientos de Al sobre aceros ferrítico-martensíticos mediante CVD-FBR

Effect of Hf on the growth of Al coatings on-martensite ferritic by means of CVD-FBR steels

Francisco Javier Bolívar^{1,2}, Laura Sánchez¹, Maria Pilar Hierro¹, Francisco Javier Pérez*

¹Grupo de Investigación de Ingeniería de Superficies y Materiales Nanoestructurados Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, España

²Grupo de Corrosión y Protección Universidad de Antioquia. Apartado Aéreo 1226, Medellín, Colombia

(Recibido el 27 de agosto de 2009. Aceptado el 12 de abril de 2010)

Resumen

En las últimas décadas, ha habido un marcado interés por aumentar la temperatura y la presión de vapor en las plantas de generación de energía con el propósito de disminuir el consumo de combustibles. Así, se conseguiría reducir las emisiones de contaminantes tales como CO₂, SO₂ y NO_x. Para lograr estas mejoras, se requiere por un lado desarrollar nuevos aceros ferríticos-martensíticos con contenidos de Cr entre 9-12% y por otro lado, mediante la ingeniería de superficies, mejorar la resistencia a la oxidación de los ya existentes. En el presente trabajo se obtuvieron recubrimientos de Al y de Al-Hf y evaluó el efecto de la adición del Hf al lecho sobre el crecimiento de los recubrimientos de Al. Previamente a la obtención de los recubrimientos, se realizó un estudio termodinámico mediante el programa Themocalc y, de acuerdo a los resultados obtenidos, se depositaron las capas de Al y Al-Hf a tres temperaturas diferentes en el rango de 500 a 600 °C. Los recubrimientos fueron caracterizados mediante DRX y MEB/EDAX. De acuerdo con los resultados obtenidos se determinó que para ambos casos las capas estaban fundamentalmente formadas por los compuestos intermetálicos Fe₂Al₅ y FeAl₃.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 34 + 91 + 394 42 15, fax. : + 34 + 91 + 393 34 57, correo electrónico: fbolivar@udea.edu.co. (F. J. Bolívar)

----- *Palabras clave:* Compuestos intermetálicos, aceros ferrítico-martensíticos, CVD-FBR

Abstract

In recent decades, there has been a marked interest for increasing the temperature and vapor pressure in the power generation plants with the aim of reducing fuel consumption. So, there would be a reduction in the emissions of pollutants such as CO₂, SO₂ and NO_x. To achieve these improvements, it is required on one hand, to develop new ferritic-martensitic steels with Cr contents between 9-12% and on the other hand, to improve resistance against oxidation of the existing ones by using surface engineering. For this reason, the following work is intended to obtain Al and Al-Hf coatings and evaluate the effect of the addition of Hf to the bed on the growth of the coating of Al. In order to optimize the deposition process, a thermodynamic study was conducted using Themocalc program. Al and Al-Hf layers were deposited at three different temperatures in the range of 500 to 600 ° C. The coatings were subsequently characterized by DRX and SEM / EDS. According to the results, it was found that for both cases, the layers were mainly formed by intermetallic compounds Fe₂Al₅ and FeAl₃.

----- *Keywords:* Iron aluminides, based on FeAl; ferritic-martensitic steels Coatings, intermetallic; CVD-FBR

Introducción

La oxidación a elevadas temperaturas es uno de los tipos más importantes de corrosión o degradación de materiales e implica la reacción directa del metal o aleación con el oxígeno u otros medios agresivos, como por ejemplo el vapor de agua [1-3]. Este tipo de oxidación se encuentra en industrias tan importantes como: la aeroespacial, petroquímica, la industria del papel y las plantas de generación de energía entre otras. Por tanto, en estas industrias se requiere la utilización de materiales con una alta resistencia a la fluencia en caliente a elevadas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación. Estas características son muy difíciles de conseguir en un metal o aleación. Por esta razón se hace necesario que permitan mejorar la resistencia a la oxidación de los materiales metálicos estructurales que se encuentren expuestos a elevadas temperaturas.

Las plantas de generación de energía son consideradas como una de las industrias que presen-

tan mayores problemas por la oxidación a altas temperaturas. En los últimos 50 años se ha estado tratando de incrementar la eficiencia térmica de estas plantas de generación. Para lograr este propósito se requiere aumentar la temperatura y la presión de vapor. Estas mejoras en las condiciones de operación han sido la respuesta a las demandas sociales para proteger el medio ambiente y las fuentes de energía [4]. El desarrollo de las nuevas plantas de generación con alta eficiencia térmica y que operen a altas temperaturas y en atmósferas de vapor, requiere que los materiales usados para la construcción, sean mucho más resistentes, tengan un buen comportamiento a la fluencia, a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas. Algunos de estos problemas pueden ser solucionados con la ayuda de la ingeniería de superficies, la cual se ha convertido en una importante herramienta para el desarrollo de materiales recubiertos que cumplan con ambos requisitos: una alta resistencia mecánica y un buen comportamiento frente a la corrosión.

Se han desarrollado un gran número de técnicas con el propósito de obtener recubrimientos que permitan la formación de capas de óxidos protectores principalmente Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 . Algunas de estas técnicas son: cementación en caja, proyección por térmica (llama, plasma etc.), “pinturas de altos sólidos”, y modificación superficiales con láser [5]. Para mejorar el comportamiento en condiciones de vapor del acero P-91 se ha planteado este estudio, el cual está orientado al desarrollo de recubrimientos de Al y Al-Hf por depósito químico en fase vapor en lecho fluidizado (CVD-FBR) [6]. Este proceso presenta como ventaja que permite obtener recubrimientos de Al a temperaturas inferiores a 600 °C y a presión atmosférica. Esto garantiza que las propiedades microestructurales de los aceros no se vean afectadas durante el proceso de depósito.

Procedimiento experimental

Simulación termodinámica

Como etapa previa a la obtención de los recubrimientos se realizó un estudio termodinámico del proceso, con el fin de evaluar el efecto de la incorporación del Hf en el lecho en la formación de los precursores de Al. Para esto se realizaron los estudios termodinámicos con y sin Hf en el rango de temperaturas de obtención de los recubrimientos en el CVD-FBR en condiciones de equilibrio. Estos cálculos son importantes porque permiten conocer, previamente, la termodinámica del proceso y obtener información sobre los principales precursores que se pueden formar en el sistema y, a partir de estos datos termodinámicos, determinar el rango de condiciones óptimas para la obtención de los recubrimientos sobre los sustratos metálicos del acero P-91. En condiciones de equilibrio se pueden realizar cálculos de las presiones parciales de los 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. Esta simulación fue realizada con el programa THERMOCALC [7] en combinación con la bases de datos SSUB3 y SSOL2.

Materiales

El sustrato utilizado en este estudio ha sido el acero ferrítico-martensítico P-91 cuya composición química se muestra en la tabla 1. Las muestras de 20x10x2,5 mm³ se desbastaron con papeles abrasivos de SiC hasta una granulometría de #600 y posteriormente se desengrasaron en acetona.

Tabla 1 Composición en porcentaje en peso del acero P-91

Acero	Fe	Cr	Mo	Si	C	N
P-91	88	9,2	0,9	0,4	0,09	0,05

Condiciones de obtención de los recubrimientos

Los recubrimientos de aluminio fueron realizados usando el proceso CVD-FBR a presión atmosférica. Las características del reactor usado en este estudio han sido presentadas en estudios previos [8]. El lecho usado ha sido polvo de aluminio de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula $\leq 400\mu m$, y Hf de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula $\leq 300\mu m$, y como lecho inerte se uso polvo de Al_2O_3 . La mezcla fue fluidizada con Argón como gas inerte (99.99% de pureza), como gas reactivo se ha usado el cloruro de hidrógeno (HCl de 99.99 pureza), y como gas reductor el hidrógeno (99.99% de pureza). La relación volumétrica entre el H₂ y el HCl fue de 24% V/1,5% V.

Caracterización de los recubrimientos

La caracterización de los recubrimientos fue realizada por Microscopía Electrónica de Barrido con espectroscopía de energía dispersa (MEB/EDAX), y difracción de rayos X (DRX). Antes de realizar la caracterización de los recubrimientos, se procedió, en primer lugar a darles un recubrimiento de níquel, con el objetivo de protegerlos. En segundo lugar las muestras fueron embutidas en una resina conductora de cobre o de grafito con el propósito de proteger los bordes. Una vez embutidas todas las probetas se procedió

a prepararlas metalográficamente, utilizando las técnicas convencionales de desbaste y pulido.

Resultados y discusión

Simulación termodinámica

Antes de realizar el proceso de obtención de los recubrimientos de Al modificado con Hf sobre el acero P-91 se realizó la simulación termodinámica del proceso de depósito de los recubrimientos de Al y de Al-Hf. Los datos usados para hacer la simulación termodinámica con *Thermocalc* han sido los principales elementos de aleación del acero (Fe, Cr), los polvos del lecho Al y Hf y los gases HCl, H₂ y Ar.

Mediante la simulación termodinámica en condiciones de equilibrio se pudieron predecir los precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C. En la figura 1 se representan los gráficos de presión parcial de los precursores que se forman en condiciones de equilibrio frente a la temperatura, tanto para el sistema de Al como para el sistema de Al-Hf. Los resultados muestran que para los depósitos de Al los principales precursores formados son: AlCl₃, Al₂Cl₆, AlCl, AlCl₂H, AlClH₂. De todas estas especies, el AlCl₃ es el compuesto más estable para todo el rango de temperaturas estudiado. También se observa que la presión parcial del Al₂Cl₆ se reduce con el aumento de la temperatura y para temperaturas superiores a 550 °C, su presión parcial se hace incluso menor que las presiones parciales de los compuestos AlCl₂H y AlCl.

Con la adición del Hf al sistema se observa en la figura 1, un cambio importante en las presiones parciales de los precursores de Al, por la aparición de nuevas especies de cloruros de Hf (HfCl₂, HfCl₃, y el HfCl₄). Como consecuencia de la adición de Hf al sistema, se produce una variación de las presiones parciales de los cloruros de Al. El compuesto AlCl es el que tiene bajo estas condiciones la presión parcial mayor de todos los cloruros de Al, incluso mayor que la del AlCl₃ que es el caso de la simulación de los

precursores para los recubrimientos de Al fue el precursor de Al que presenta mayor estabilidad en el rango de temperaturas estudiado. Por lo que se puede concluir a partir de esta simulación termodinámica que la adición de Hf favorece la formación del AlCl sobre el AlCl₃.

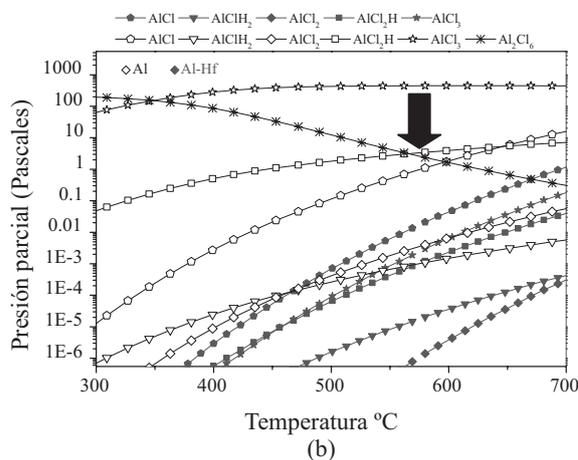
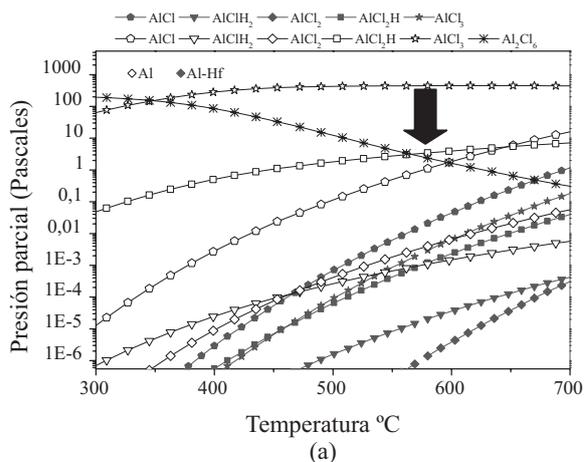


Figura 1 Simulación termodinámica de los precursores gaseosos de Al y Al-Hf b) detalle del efecto que produce la adición de Hf sobre los cloruros de Al

Esta simulación termodinámica, permite predecir cuáles son los principales haluros de Al que van a reaccionar con la superficie del acero y de esta forma van aportar los átomos de Al a la superficie para la formación del recubrimiento. Sin embargo, a diferencia de la simulación termodinámica de los recubrimientos de Al, en

este caso se ha visto que debido a la adición de Hf al sistema se produce una inversión de precursores de Al, lo que ha permitido que el AlCl pase a ser el precursor más importante en el rango de temperaturas estudiado. Las reacciones más importantes en el proceso de deposición de los recubrimientos de Al con la adición de Hf son:



Por lo que, se puede concluir que el crecimiento del recubrimiento se ve favorecido cuando se adiciona Hf al sistema debido a que se favorece más la formación del AlCl sobre el AlCl₃ en el rango de temperaturas de 500-600 °C, con respecto a los recubrimientos de Al sin Hf donde AlCl₃ es la especie que se forma principalmente en este rango de temperaturas.

Efecto de la temperatura en el crecimiento de las capas de Al-Hf

A partir de los resultados obtenidos de la simulación termodinámica, se seleccionaron tres temperaturas en el rango de 500 a 600 °C, para evaluar la influencia de la temperatura en el crecimiento de los recubrimientos de Al obtenidos con la adición de Hf al lecho. Con el propósito de determinar la tendencia que sigue el proceso de depósito de los recubrimientos con el aumento de la temperatura. En la figura 2 se presenta la variación del espesor de Al y de Al-Hf en función de la temperatura de depósito. Se observa claramente que a medida que se aumenta la temperatura, se produce un aumento del espesor de las capas de Al y Al-Hf depositadas sobre el acero P-91 de forma prácticamente lineal. También se ve que la adición de Hf en el lecho favorece el crecimiento de la capa, ya que, para todas las temperaturas evaluadas, el espesor de este recubrimiento es mayor que el caso de las capas de Al.

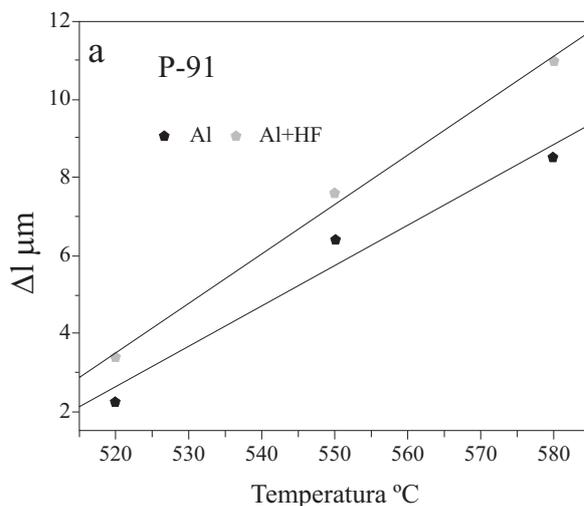


Figura 2 Espesor del recubrimiento de Al y de Al-Hf en función de la temperatura para un tiempo de depósito de 90 minutos

En la tabla 2 se presentan los valores promedio de los espesores de los recubrimientos obtenidos sobre los aceros con un lecho de Al y con Al-Hf.

Tabla 2 Espesores de la capa de Al y Al-Hf depositados sobre aceros ferríticos P-91 y para diferentes temperaturas y un tiempo de depósito de 90 min

Recubrimiento	Temperatura °C		
	520	550	580
Al	2,3 μm	6,4 μm	8,5 μm
Al-Hf	3,4 μm	7,6 μm	11 μm

Influencia de la temperatura en el depósito de los recubrimientos

Por difracción de difracción de rayos X se identificaron las fases que forman las capas de recubrimientos de Al y Al-Hf depositada sobre el acero P-91. De acuerdo a los resultados obtenidos en ambos tipos de recubrimientos, la composición de las capas para las tres temperaturas analizadas es muy similar. Se encuentran formadas por los principales picos de difracción que pertenecen

a los compuestos intermetálicos Fe_2Al_5 y el FeAl_3 . En la figura 3 se pueden observar los difractogramas de los recubrimientos de Al-Hf depositados sobre el acero P-91, para las diferentes temperaturas estudiadas y para un tiempo de deposición de 90 minutos.

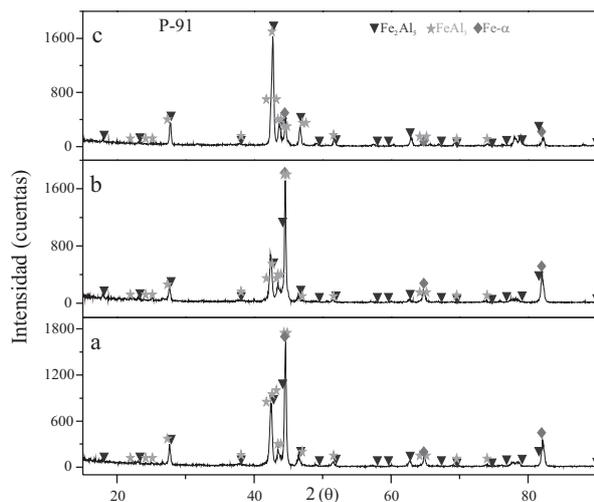


Figura 3 Difractogramas de rayos-X de las muestras recubiertas con Al-Hf sobre el acero P-91 a) 520°C, b) 550°C y c) 580°C y un porcentaje de Hf de 3% peso del lecho de Al

Por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersa MEB/EDAX se caracterizaron las secciones transversales de los recubrimientos depositados sobre el acero P-91. En la figura 4 se puede observar que la temperatura de deposición afecta, principalmente, al espesor de la capa, el cual se incrementa con el aumento de la temperatura. En los perfiles en línea representados en dicha figura se observa que las capas para los recubrimientos de Al y Al-Hf, para las tres temperaturas están formadas por Fe_2Al_5 y FeAl_3 con la incorporación de Cr. La incorporación de 4-6% Cr en la estructura de estos compuestos intermetálicos no produce cambios apreciables en sus estructuras cristalinas de acuerdo a los análisis de los difractogramas. Este hecho está de acuerdo con los trabajos realizados por algunos investigadores [9, 10] que indican que la incorporación de Cr en estas fases no

modifica la naturaleza de las fases intermetálicas dado que dichas estructuras pueden contener aproximadamente 6.4 % Cr sin alterar sus parámetros de red. Por otro lado en las muestras analizadas también se observó que las capas formadas eran compactas, densas y homogéneas para todas las temperaturas estudiadas.

A partir del análisis de los resultados obtenidos y compararlos con los resultados obtenidos para el crecimiento de las capas de Al se puede concluir que estas capas tienen un crecimiento muy similar al presentado por las capas de Al. Esto quiere decir que muy posiblemente el crecimiento de los recubrimientos de Al y Al-Hf está gobernado por la cinética química de la superficie, que es el factor limitante del crecimiento de estas capas en el proceso de CVD-FBR. El análisis de estos resultados también permite sugerir que muy posiblemente el mecanismo de crecimiento de estas capas sobre este sustrato de acero está controlado por un proceso de reacción difusión [11-13].

La mayor velocidad de crecimiento de las capas por la adición de Hf, podría estar relacionada con los datos obtenidos de la simulación termodinámica. La presencia de Hf hace que el AlCl se convierta en el precursor más importante que se podría formar bajo estas condiciones. Lo que indica que una mayor cantidad de este precursor llegaría a la superficie transportando átomos de Al favoreciendo de esta manera el crecimiento de la capa de recubrimiento. Por ser este precursor muy inestable a temperaturas inferiores a 600 °C.

Conclusiones

La simulación termodinámica muestra que los principales precursores formados en el rango de temperaturas de 300 a 700 °C son: AlCl_3 , Al_2Cl_6 , AlCl , AlCl_2H y AlClH_2 . La incorporación de Hf en la simulación hace que las presiones parciales de los precursores de Al disminuya, y se produzca una inversión de los precursores de Al. En otras palabras este elemento causa una caída acusada en la presión parcial del AlCl_3 a valores por de-

bajo del AlCl. Este hecho hace que de acuerdo a la simulación termodinámica, el AlCl será el precursor más importante en el proceso de obtención de los recubrimientos. El crecimiento de las capas de Al y Al-Hf sigue un mecanismo

de crecimiento mediante un proceso de reacción difusión. La cinética de crecimiento de los recubrimientos de Al-Hf en las tres temperaturas estudiadas es mayor que para los recubrimientos de Al.

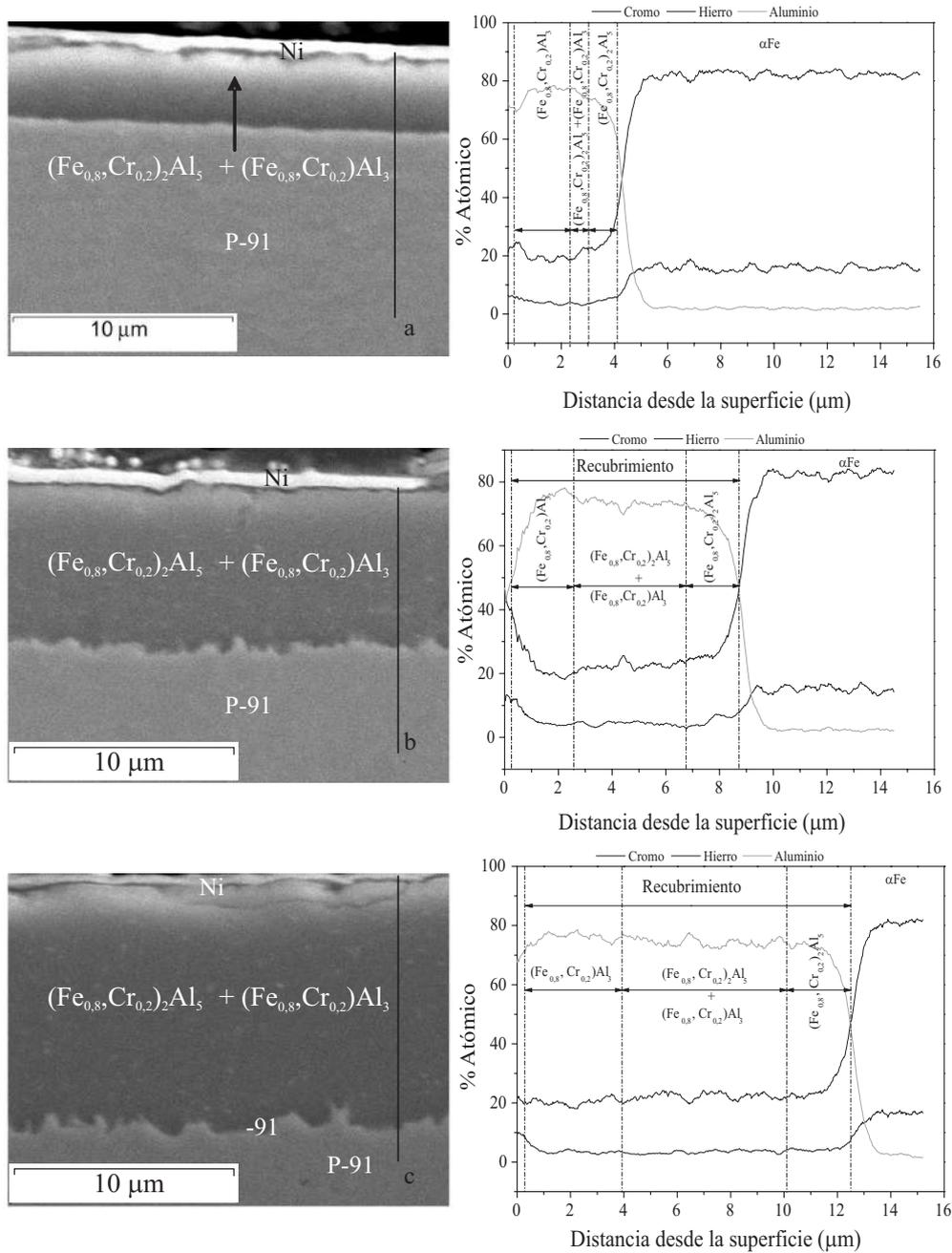


Figura 4 Micrografías y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al-Hf depositado sobre el acero P-91 durante 90 minutos a) 520°C, b) 550°C y c) 580 °C y para un contenido de Hf 3% en el lecho

Agradecimientos

F.J. Bolivar agradece a COLCIENCIAS por el soporte financiero otorgado mediante una Beca para realizar estudios de doctorado en el exterior.

Referencias

1. J. Zurek, E. Wessel, L. Niewolak, F. Schmitz, T. U. Kern, L. Singheiser, W. J. Quadakkers. "Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650 °C". *Corrosion Science*. Vol. 46. 2004. pp. 2301-2317.
2. G. Y. Lai. *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*. Ed. ASM International Materials Park. Ohio (USA). 1990. pp. 1-230.
3. J. Zurek, M. Michalik, F. Schmitz, T. U. Kern, L. Singheiser, W. J. Quadakkers. "The Effect of Water-Vapor Content and Gas Flow Rate on the Oxidation Mechanism of a 10% Cr-Ferritic Steel in Ar-H₂O Mixtures." *Oxidation of Metals*. Vol. 63. 2005. pp. 401-422.
4. H. Nickel, W. J. Quadakkers, L. Singheiser. "Analysis of corrosion layers on protective coatings and high temperature materials in simulated service environments of modern powder plants using SNMS, SIMS, SEM, TEM, RBS and X-ray diffraction studies." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Vol. 374. 2002. pp. 581-587.
5. B. Neil, M. Gerald, P. Fred. *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*. Ed. Cambridge University Press. London. 2006. pp. 1-338.
6. C. Vahlas, B. Caussat, P. Serp, G. N. Angelopoulos. "Principles and applications of CVD powder technology". *Materials Science and Engineering: R: Reports*. Vol. 53. 2006. pp. 1-72.
7. J. O. Andersson, T. Helander, L.H. Hoglund, P.F. Shi, B. Sundman. "THERMO-CALC & DICTRA, computational tools for materials science." *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. Vol. 26. 2002. pp. 273-315.
8. F. J. Pérez, M. P. Hierro, F. Pedraza, C. Gómez, M. C. Carpintero. "Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bed reactor on austenitic stainless steels." *Surface & Coatings Technology*. Vol. 121. 1999. pp. 151-157.
9. M. Palm. "The Al-Cr-Fe system-phases and phase equilibria in the Al-rich corner." *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 25. 1997. pp. 192-200.
10. F. Barbier, D. Manuelli, K. Bouche. "Characterization of aluminide coatings formed on 1.4914 and 316L steels by hot-dipping in molten aluminium." *Scripta Materialia*. Vol. 36. 1997. pp. 425-431.
11. V. I. Dybkov. *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics*. Kyiv. Ed. The IPMS Publications Ukraine. 2002. pp. 1-297.
12. V. I. DybKov. *Growth Kinetics of Chemical Compound Layers*. Ed. Cambridge International Science Publishing. London. 2004. pp. 1-192.
13. L. Levin, A. Katsman. "On the problem of high-rate reactive diffusion." *Materials Chemistry and Physics*. Vol. 53. 199. pp.73-76.