

# ALUMINIZACIÓN DE ACEROS FERRITICOS-MARTENSITICOS (HCM-12A) MEDIANTE CVD-FBR

## Aluminization of ferritic-martensitic steels (HCM-12A) by CVD-FBR

### RESUMEN

Los recubrimientos de Aluminio son bien conocidos por tener una buena resistencia a la oxidación y a la sulfidización debido a la formación de una capa protectora de alúmina. La Deposición Química en Fase de Vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR), debido a que es un proceso en el que se consiguen altas transferencias de masa y calor a bajas temperaturas de operación. Además, tiene la ventaja de que se trabaja a presión atmosférica. La deposición de recubrimientos de Al sobre el acero ferrítico (HCM-12A) ha sido desarrollada mediante CVD-FBR. Los parámetros iniciales del proceso fueron determinados por la simulación termodinámica del proceso con la ayuda del programa informático "Thermocalc software".

**PALABRAS CLAVES:** Aluminuros de hierro, aceros ferríticos, CVD-FBR,  $Fe_2Al_5$ , recubrimientos.

### ABSTRACT

*The Al-coating are well-known for its good resistance against oxidation and sulfidization due to the formation of a protective layer of alumina. The Chemical Vapour Deposition by Fluidized Bed Reactor (CVD-FBR), amongst its advantages, it should be pointed out the high transferences of mass and heat obtained at low temperatures of operation. In addition, it has the advantage of working at atmospheric pressure. The deposition of Al coating on the ferritic-martensitic steel (HCM-12A) has been developed by means of CVD-FBR. The initial parameters of the process were determined by the thermodynamic simulation of the process with the help of the computer program " Thermocalc software ".*

**KEYWORDS:** Aluminium coating, CVD-FBR, Ferritic-martensitic steels,  $Fe_2Al_5$ .

### 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido un marcado interés por incrementar la eficiencia de las centrales térmicas, con el propósito de reducir las emisiones de contaminantes gaseosos tales como  $CO_2$ ,  $SO_2$  y  $NO_x$ . Un incremento en la eficiencia térmica de los procesos de conversión de energía significa un menor consumo de combustible. De esta manera se bajaría la emisión de

contaminantes gaseosos a la atmósfera. Los factores más importantes que afectan la eficiencia de las centrales térmicas, son la temperatura y la presión de entrada del vapor a la turbina. Es por este motivo que en la actualidad, se están realizando numerosas investigaciones en diferentes partes del mundo encaminadas, al desarrollo de nuevos materiales y de recubrimientos que permitan, el aumento de la temperatura ( $535^{\circ}C-650^{\circ}C$ ) y la presión de vapor (185-300bar). Estos cambios permitirían

### F. J. BOLÍVAR

Ingeniero Metalúrgico, Ph. D.  
Universidad de Antioquia  
Facultad de Ingenierías  
[fbolivar9@gmail.com](mailto:fbolivar9@gmail.com)  
[fjboliva@quim.ucm.es](mailto:fjboliva@quim.ucm.es)

### L. SÁNCHEZ

Ingeniera de Materiales,  
Licenciada C.C Químicas  
Estudiante de doctorado  
Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Químicas  
[lsanchez@quim.ucm.es](mailto:lsanchez@quim.ucm.es)

### M. P. HIERRO

Licenciada C.C Químicas, Ph. D.  
Profesora Titular  
Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Químicas  
[mphierro@quim.ucm.es](mailto:mphierro@quim.ucm.es)

### J.A. TRILLEROS

Licenciado C.C Químicas, Ph. D.  
Profesor Titular  
Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Químicas  
[jatrillero@quim.ucm.es](mailto:jatrillero@quim.ucm.es)

### F. J Pérez

Ingeniero Industrial, Ph. D.  
Licenciado C.C Químicas  
Profesor Catedrático  
Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Químicas  
[fjperéz@quim.ucm.es](mailto:fjperéz@quim.ucm.es)

disminuir el consumo de combustible, y por lo tanto las emisiones de gases contaminantes principalmente de CO<sub>2</sub> en aproximadamente un 25% [1].

Los aceros ferríticos/martensíticos con contenidos de Cr entre 9-12%, tienen un gran interés industrial especialmente en la fabricación de componentes para las plantas térmicas, debido a que dichos aceros poseen una buena resistencia a la fluencia en caliente (“creep”) a temperaturas y presiones elevadas. Estos materiales han sido desarrollados con el objetivo de usarlos a unas temperaturas más elevadas que los aceros de baja aleación y ofrecen adicionalmente unas propiedades muy atractivas a temperaturas inferiores a 650°C tales como: una alta resistencia a la fluencia y a la fatiga térmica, buena soldabilidad, y una alta conductividad térmica. Además, presentan unas propiedades físicas mucho más favorables comparados con los aceros austeníticos, debido a su menor coeficiente de expansión térmica, y a su alta conductividad térmica [2].

A 650 °C la oxidación de los aceros ferríticos es más elevada que en aire y la cantidad crítica de cromo necesaria para formar capas de óxidos protectores Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementa. Se sugiere que la estabilidad de los óxidos protectores, como es el caso del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede ver reducida por la interacción de estos con el vapor de agua o incluso este podría causar su descomposición [3-4]. Esta descomposición se podría producir por la formación de especies volátiles de oxihidróxidos de cromo como CrO<sub>2</sub>OH o CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> que serían las responsables de la rotura de la capa de óxido protectora. En los aceros ferríticos con contenidos de cromo menores al 10%, se forman bajo estas condiciones una capa de óxido, la cual se encuentra formada por dos subcapas bien diferenciadas. La subcapa superior esta constituida principalmente por óxidos de Hierro tales como: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y la subcapa interior esta formada principalmente por la espinela (Fe, Cr)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Estas capas de óxido causan pérdidas de metal en las secciones transversales, obstrucción y erosión de los componentes, y además actúan como aislante térmico [5].

Los recubrimientos de Aluminio son conocidos por presentar una buena resistencia a la oxidación y a la sulfidización debido a la formación de una capa protectora de alúmina [6-7]. Uno de los procesos más utilizados para la deposición de estas capas de aluminio es el “Pack Cementation”[8]. Sin embargo, este método, presenta algunos inconvenientes para depositar capas de aluminio sobre sustratos de aceros ferríticos o martensíticos, ya que, las temperaturas a las cuales se realizan los recubrimientos son muy altas, lo cual, podría afectar a las propiedades mecánicas de dichos materiales. Una buena alternativa para solucionar dicho inconveniente sería, el uso de la Deposición Química en Fase de Vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR) [9-11], debido a que es un proceso en el que se consiguen altas transferencias de masa, de calor, a bajas temperaturas

de operación. Además tiene la ventaja de que se trabaja a presión atmosférica.

La deposición de recubrimientos de Al sobre el acero ferrítico (HCM-12A) ha sido desarrollada por Deposición Química en Fase de Vapor mediante Reactores de Lecho Fluidizado(CVD-FBR). Los Parámetros iniciales del proceso fueron determinados por la simulación termodinámica del proceso con la ayuda de un programa informático “Thermocalc software”. Estos parámetros han sido los utilizados en los experimentos para obtener los recubrimientos de Aluminio.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Simulación Termodinámica

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 metales. En condiciones de equilibrio se pueden realizar cálculos de las actividades y 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/H<sub>2</sub>. Esta simulación ha sido realizada con el programa THERMOCALC [12] (Royal Institute of Technology, S-10044 Stockholm. Sweden; <http://www.met.kth.se/tc/>) en combinación con la bases de datos SSUB3 y SSOL2.

Los parámetros necesarios para realizar la simulación termodinámica son los gases utilizados Argón, Hidrógeno y el Cloruro de Hidrógeno, la sustancia sólida formadora del recubrimiento (Aluminio) y los principales elementos de aleación del sustrato (Fe, Cr).

### 2.2 Material

El sustrato utilizado para la realización de este estudio ha sido el acero ferrítico-martensítico HCM-12A cuya composición química se muestra en la tabla 1. Las muestras de (20x10x2,5)mm se desbastaron con papeles abrasivos de SiC hasta una granulometría de # 600 y posteriormente se desengrasaron en acetona.

**Tabla 1 Composición en % peso del acero HCM-12A**

Acero	Fe	Cr	W	Mo	Si	C	N
HCM-12 A	83	12	1.9	0,4	0,04	0,1	0,05

**2.3 Deposición de recubrimientos Al**

Los recubrimientos de aluminio fueron realizados usando el proceso de Deposición Química en Fase de Vapor mediante Lecho Fluidizado (CVD-FBR) a presión atmosférica. El lecho usado ha sido polvo de aluminio de 99,5% de pureza, con un tamaño de partícula  $\leq 400\mu\text{m}$ , y como lecho inerte se usaron microesferas de vidrio  $\text{SiO}_2$ . La mezcla fue fluidizada con Argón como gas inerte (Ar de 99.999 de pureza), como gas reactivo se ha usado el cloruro de hidrogeno (HCl de 99.99 pureza), y como gas reductor el Hidrógeno ( $\text{H}_2$  de 99.999%). La relación volumétrica entre el  $\text{H}_2$  y el HCl de 24% V/1%.

**2.4 Caracterización del recubrimiento**

La caracterización de los recubrimientos fue realizada por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), y difracción de rayos X (XRD). Antes de realizar la caracterización de los recubrimientos, se procedió, en primer lugar a darles un recubrimiento de níquel, con el objetivo de proteger la capa de recubrimiento. 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.

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

**3.1 Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al por CVD-FBR**

Se han simulado los principales precursores gaseosos que se pueden formar en el rango de temperaturas entre 300-700 °C. En la figura 1 a, se presentan los gráficos de presiones parciales frente a temperatura para el sistema en equilibrio formado por el aluminio, con una mezcla de gases constituida por Ar, HCl, y  $\text{H}_2$ . Los resultados muestran que para la deposición de Al bajo estas condiciones los principales cloruros de aluminio formados a presiones parciales mayores a  $1 \times 10^{-5}$  Pa son:  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_2\text{H}$  y  $\text{AlClH}_2$ . De todas estas especies el  $\text{AlCl}_3$  es el compuesto más estable en todo el rango de temperaturas. También se observa que la presión parcial del  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  decrece con el incremento de la temperatura para el rango

de 540 °C y 570 °C y para temperaturas superiores a 550 °C la presión parcial de este compuesto se hace menor que la de los compuestos  $\text{AlCl}_2\text{H}$  y  $\text{AlCl}$ .

Por otro lado en la figura 1 b se muestra el gráfico de presión parcial frente a temperatura. Para valores menores de presión parcial se observa que la tendencia termodinámica para la posible formación de cloruros Fe y Cr es baja debido a que las presiones parciales de estos compuestos en el sistema estudiado son muy pequeñas. Por lo tanto, se podría decir a partir de estos datos que en principio, no debería existir ningún tipo de ataque corrosivo del sustrato por el HCl presente en el reactor de CVD-FBR durante el proceso de formación del recubrimiento de acuerdo a las condiciones termodinámicas, ya que, el proceso de formación de los cloruros de aluminio está más favorecido.

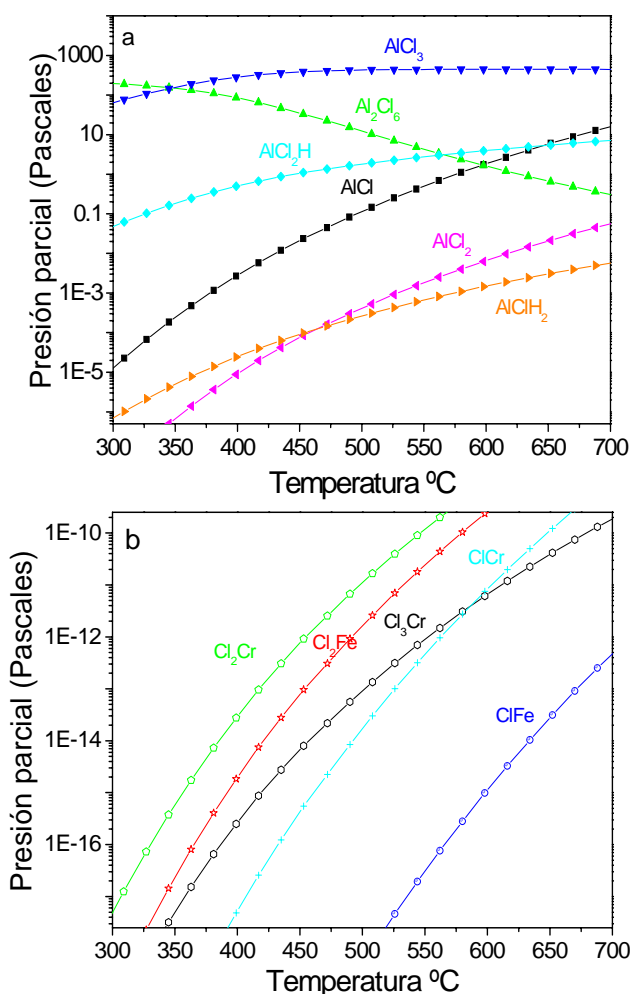


Figura 1. Simulación termodinámica del proceso de deposición de Al sobre el acero HCM-12A Para una mezcla de gases de Ar 74% Vol, HCl 1,5 % Vol y 24 % Vol.

A partir de estos resultados obtenidos de la simulación termodinámica realizada sobre ambos aceros, se pueden plantear una serie de reacciones químicas, formadas por la reacción directa del Al con HCl en el rango de temperaturas estudiado. Estos resultados se encuentran recopilados en la tabla 2. De acuerdo a los valores de energía libre que se muestran en la tabla 2, algunas de estas especies tienen una alta probabilidad de formarse cuando el sistema alcanza el equilibrio, debido a la reacción directa entre el Al y el HCl. En la tabla 3 se muestra algunas especies, que también podrían ser formadas como producto de la descomposición de algunos de los precursores de forma espontánea. Como consecuencia de la descomposición de estas especies se favorecería la formación de Al atómico y de esta manera se estaría facilitando el proceso de deposición de Al sobre el sustrato.

Tabla 2 Reacciones de formación de precursores de aluminio que pueden tener lugar.

	$\Delta G$ (KJ)
<b>Reacciones Químicas</b>	<b>T=552°C</b>
$Al_{(s)} + 3 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{3(g)} + 1,5 H_{2(g)}$	-244,76
$2Al_{(s)} + 6 HCl_{(g)} \leftrightarrow Al_2Cl_{6(g)} + 3H_{2(g)}$	-247,20
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_2H_{(g)} + 0,5 H_{2(g)}$	-126,05
$Al_{(s)} + 2 HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{2(g)} + H_{2(g)}$	-71,46
$Al_{(s)} + HCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{(g)} + 0,5 H_{2(g)}$	-21,52

Tabla 3 Reacciones de disociación de los precursores de aluminio que pueden tener lugar.

	$\Delta G$ (KJ)
<b>Reacciones Químicas</b>	<b>T=552°C</b>
$AlCl_{(g)} \leftrightarrow Al_{(s)} + HCl$	-71,25
$Al ClH_{2(g)} + 1/2H_{2(g)} \leftrightarrow Al_{(s)} + HCl + H_2$	-14,85
$3AlCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{3(g)} + 2Al_{(s)}$	-179,94
$2AlCl_{(g)} \leftrightarrow AlCl_{2(g)} + Al_{(s)}$	-28,33

Los anteriores resultados, permiten suponer que la principal especie que va a servir como aporte de átomos de aluminio al sustrato de acero, en este rango de temperaturas, es el monoclóruo de Aluminio  $AlCl$ , ya que como se observa en las ecuaciones 1/2 esta especie es inestable a 550 °C, por lo tanto la descomposición del monoclóruo es una reacción espontánea. Estos

resultados están de acuerdo con los obtenidos por Lau y Sanjurjo [13]. Ellos encontraron que el monoclóruo de aluminio  $AlCl$  es el precursor de aluminio más importante en la obtención de recubrimientos de Aluminio.



### 3.2 Caracterización de los recubrimientos

La morfología y naturaleza de los recubrimientos de aluminio, se han estudiado por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM/EDS), y Difracción de Rayos X (XRD), la cual fue realizada con una radiación de ánodo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Estas técnicas se han utilizado tanto para hacer el análisis morfológico, y de composición química, como también de los compuestos formados.

#### 3.2.1 Difracción de rayos X

Mediante difracción de rayos X se ha intentado identificar las fases que constituyen la capa de recubrimiento depositado sobre el acero HCM-12A. En la figura 2 se puede ver el difractograma de la capa. En este difractograma se han identificado los principales picos de difracción pertenecientes al compuesto intermetálico  $Fe_2Al_5$  y los pertenecientes al  $\alpha$ -Fe(Al).

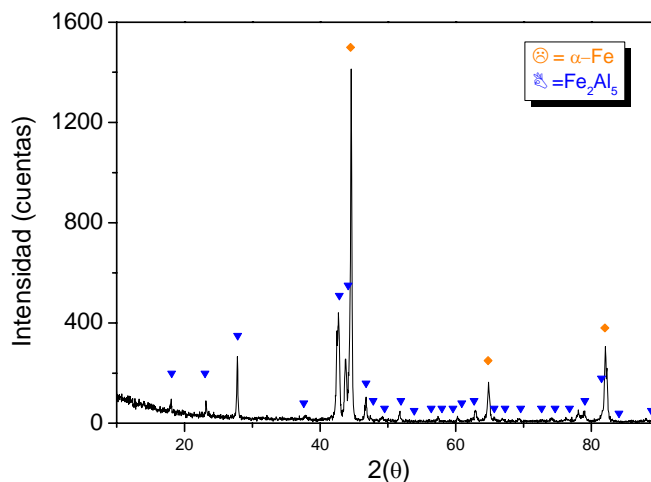


Figura 2. Difractograma de rayos X de la muestra recubierta con Al sobre el acero HCM-12A durante 2 horas a 550 °C.

### 3.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS)

A continuación se presentan, los resultados obtenidos de la caracterización de las microestructuras de los recubrimientos y sus análisis de composición química. Esta caracterización ha sido efectuada sobre las secciones transversales de la muestra recubierta con Al. En la figura 3 se muestran el corte transversal, así como los perfiles EDS de los análisis en línea pertenecientes al acero HCM-12A recubierto con Al. En la figura se puede ver que el recubrimiento obtenido en este acero bajo las condiciones de ensayo seleccionadas, es compacto y homogéneo y tiene un espesor aproximado de 4  $\mu\text{m}$ . En ella además, se representa el análisis del perfil en línea de EDS. En este perfil se puede observar que de acuerdo a los porcentajes atómicos de Al, Fe, y Cr se sugiere que el compuesto que forma la capa es el compuesto intermetálico  $(\text{Fe,Cr})_2\text{Al}_5$ , que ha sido identificado por DRX como  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

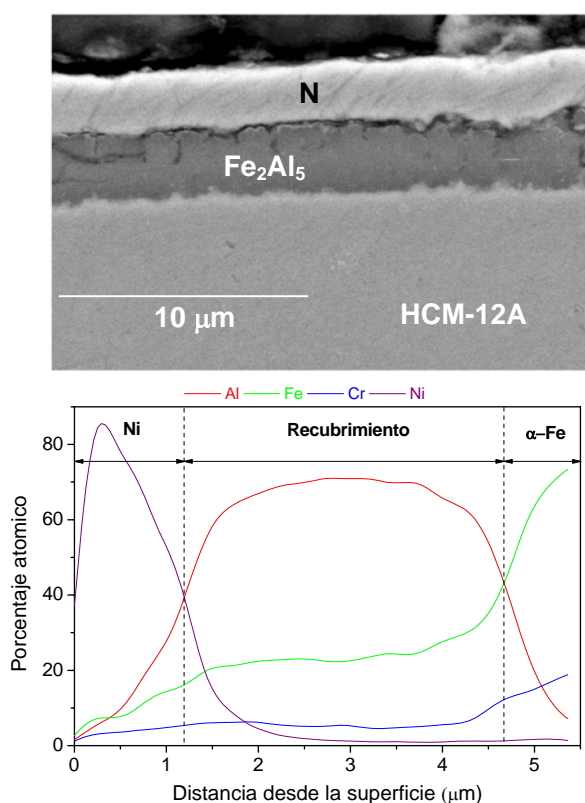


Figura 3. Micrografía y análisis lineal del corte transversal del recubrimiento de Al sobre el acero HCM-12A durante 2 horas a 550 °C.

A partir de los resultados obtenidos se sugiere que el proceso de crecimiento del recubrimiento de Al mediante CVD-FBR, se produce mediante la siguiente secuencia de etapas: en los primeros instantes, los átomos de Al reaccionan con el sustrato de acero formando una pequeña capa de compuesto intermetálico  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . La

cual muy posiblemente esta creciendo mediante un proceso de reacción-difusión [14-16], el cual esta ocurriendo en la interfase entre el acero y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ . Este proceso de crecimiento de la capa de Al se podría explicar mediante la comparación de los coeficientes de difusión de Al y Fe a través de la capa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  para el rango de temperaturas de 500-600°C. El coeficiente de difusión de Al en el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , de acuerdo a la literatura es un orden de magnitud mayor que el del Fe [17]. Esto quiere decir que bajo estas condiciones, la difusión de Al está más favorecida a través de la capa de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  hasta la interfase entre el acero y el  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  que la difusión del Fe hacia el exterior. Esto posibilita la llegada de nuevos átomos de Al hasta la interfase, y su posterior reacción con el sustrato, lo que permite el crecimiento de la capa  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ .

### 4 CONCLUSIONES

El proceso de CVD-FBR es un método viable para la obtención de recubrimientos de Al sobre aceros ferríticos-martensíticos. Se pueden obtener recubrimientos de  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  de 4  $\mu\text{m}$  de espesor a temperaturas relativamente bajas (550 °C) y en un tiempo limitado (2 horas).

El proceso de CVD-FBR es un método viable para la deposición de capas de aluminio a temperaturas mucho más bajas que el "Pack cementation" y a presión atmosférica. Esto es muy importante ya que las condiciones tanto de presión como de temperatura no alteran sustancialmente las propiedades del sustrato, porque si se sobrepasa los 700 °C podría haber un cambio en la estructura del material, afectando de esta manera tanto sus propiedades mecánicas como su resistencia a la corrosión.

La simulación termodinámica muestra que para las condiciones de trabajo seleccionadas, el ataque producido por el sustrato es mínimo, por lo que, bajo estas condiciones se encuentra más favorecida la formación de precursores de haluros de Al. Por otro lado, estos cálculos termodinámicos también permitieron la optimización de las condiciones de deposición de los principales precursores de Al ( $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}$ ,  $\text{AlCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_2\text{H}$  y  $\text{AlClH}_2$ ) en el rango de temperaturas deseado.

### N. BIBLIOGRAFÍA

#### Referencias de publicaciones periódicas:

- [1] Zurek, J., Wessel E. et al. (2004). "Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650 °C." *Corrosion Science* **46**(9): 2301-2317.

- [2] Tokei, Z., Viehhaus H. et al. (2000). "Initial stages of oxidation of a 9CrMoV-steel: role of segregation and martensite laths." Applied Surface Science **165**(1): 23-33.
- [3] Asteman H, Svensson J E., Johansson L. G., and Norell M.. (1999). "Indication of chromium oxide hydroxide evaporation durin oxidation of 304 L at 873 K in the presence of 10 % water vapor." Oxidation of Metals **52 Nos 1/2**: 95-111.
- [4] Asteman, H, Svensson J. E., et al. (2000). "Influence of water vapor and flow rate on the high-temperature oxidation of 304L; Effect of chromium oxide hydroxide evaporation." Oxidation of Metals **54**(1-2): 11-26.
- [5] Agüero A., and Muelas R. "Coating for Steam Power Plants under Advanced Conditions. Materials for Advanced Power Engineering" 2002 Proceedings part II pp 1143-1158.
- [6] Voudouris N., Christoglou Ch. and Angelopoulos G.N.. Formation of Aluminide Coating on Niquel by a Fluidised Bed CVD Process. Surface and Coatings Technology **141** (2001)275-282.
- [7] Xiang Z.D., Burnell-Gray J.S. and Datta P.K.. Aluminide Coating Fromation on Niquel-Base Superalloy by Pack Cementation Process. Journal of Materials Science **36** (2001) 5673-5682.
- [8] Christoglou, Ch., Voudouris N., et al. (2002). "Formation and modelling of aluminide coatings on iron by a fluidised bed CVD process." Surface & Coatings Technology **155**(1): 51-58.
- [9] Perez, F.J., Hierro M.P., et al. (1999). "Kinetic studies of Cr and Al deposition using CVD-FBR on different metallic substrates." Surface & Coatings Technology **122**(2-3): 281-289.
- [10] Perez, F.J., Hierro M. P., et al. (1999). "Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bed reactor on austenitic stainless steels." Surface & Coatings Technology **121**: 151-157.
- [11] Perez, F. J., Pedraza F., et al. (2002). "Growth of oxide scales upon isothermal oxidation of CVD-FBR aluminide coated stainless steel." Surface & Coatings Technology **153**(1): 49-58.
- [12] Thermocalc (1995-2003). Thremocalc Software. stockholm (Sweden), Foundation of computational thermodynamics.
- [13] Lau, K. H., Sanjurjo A., et al. (1992). "Aluminum and Alumina Coatings on Copper by Chemical Vapor-Deposition in Fluidized-Bed Reactors." Surface & Coatings Technology **54**(1-3): 234-240.
- [14] Dybkov V. I., *Reaction Diffusion and Solid State Chemical Kinetics* (The IPMS Publications, Kyiv, 2002), pp. 1-297.
- [15] DybKov V. I., *Growth Kinetics of Chemical Compound Layers* (Cambridge International Science Publishing, 2004), pp. 1-192.
- [16] Dybkov, V. I. (2001). "Reaction diffusion in binary solid-solid, solid-liquid and solid-gas systems: Common and distinctive features." Defect and diffusion forum **194-199**: 1503-1522.
- [17] Dybkov, V. I. (1994). "The ratio of diffusion coefficient in growing and non-growing compound layers." Journal of materials science letters **13**: 770-772.