



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

**“Aluminizado de acero inoxidable
316 por depositación química en
fase vapor mediante lecho
fluidizado (FBCVD)”**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN METALURGIA Y MATERIALES

P R E S E N T A N:

**Lilian Gabriela Rayas Martinez.
Jonathan Yahvel Inzunza Valverde.**

DIRECTOR DE TESIS:
Dr. José Federico Chávez Alcalá





INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-141-09

México, D. F., a 10 de Diciembre de 2009.

A los C. Pasantes:

LILIAN GABRIELA RAYAS MARTÍNEZ
JONATHAN YAHVEL INZUNZA VALVERDE
San Luis Potosí Manzana 89 Lote 1259
Chalma de Guadalupe
Gustavo A. Madero
México, D.F.
C.P. 07210


Boletas:	Carrera:	Generación:
2006320238	IMM	2005-2009
2006320195	IMM	2005-2009

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el **C. Dr. José Federico Chávez Alcalá**, sea orientador en el Tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción: *Proyecto de Investigación CGPI-20090695*, con el título y contenido siguiente:

"Aluminizado de acero inoxidable 316 por deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado (FBCVD)".

Resumen.
Introducción.
I.- Marco teórico
II.- Desarrollo experimental.
III.- Análisis y discusión de resultados
Conclusiones
Bibliografía
Anexos Cálculos termodinámicos

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. José Federico Chávez Alcalá
Presidente de Academia de
Siderurgia y Fundición


Dr. José Federico Chávez Alcalá
Profesor Director u Orientador
Ced. Prof. 1014483


Ing. Teresa Quevedo Saines
Jefa del Depto. de Evaluación y Seguimiento
Académico

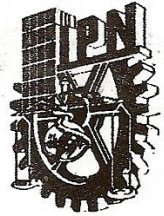

Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez
Subdirector Académico

c. c. p.- Control Escolar.



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

México, D. F., 16 de diciembre del 2009.

T-141-09

	Boleta:	Carrera:	Generación:
C. LILIAN GABRIELA RAYAS MARTÍNEZ	2006320238	IMM	2005-2009
C. JONATHAN YAHVEL INZUNZA VALVERDE	2006320195	IMM	2005-2009

Presentes.

Los suscritos tenemos el agrado de informar a Ustedes, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado


“Aluminizado de acero inoxidable 316 por depositación química en fase vapor mediante lecho fluidizado (FBCVD)”

Encontramos que el citado trabajo de **PROYECTO DE INVESTIGACIÓN CGPI-20090695**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO


Dr. José Antonio Romero Serrano
Presidente


Dr. Alejandro Cruz Ramírez
Vocal

TQS/lvs*


Dr. José Federico Chávez Alcalá
Secretario

c.c.p.- Expediente



AGRADECIMIENTOS

A nuestros padres, como un testimonio de cariño y eterno agradecimiento por el apoyo moral y estímulos brindados que posibilitaron la conquista de esta meta

A nuestros profesores por transmitirnos un poco de sus conocimientos pero en especial al Doc. Federico Chávez como un testimonio de gratitud y eterno reconocimiento, por el apoyo y amistad que siempre nos ha brindado.

Al Prof. Jorge Araujo y todo su grupo de colaboradores por toda la confianza y conocimientos transmitidos.

A la ayuda otorgada por:

- *Financiamiento de CONACYT al Proyecto “**Construcción y puesta en marcha de un reactor de lecho fluidizado para el aluminizado de materiales**”, en la convocatoria 2008 de apoyo para investigadores nacionales para el fortalecimiento de actividades de tutoría y asesoría de estudiantes de nivel licenciatura*
- *Apoyo del Proyecto SIP 20090695 “**Aluminizado de Aceros Inoxidables mediante CVD de Lecho Fluidizado**”*
- *Estímulos a los estudiantes a través del Programa Institucional de Formación de Investigadores (PIFI) asociados al proyecto SIP 20090695.*



CONTENIDO

	Página
AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	v
LISTA DE FIGURAS Y TABLAS	vi
<u>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</u>	1
1.1. <u>Justificación</u>	2
1.2. <u>Objetivo</u>	3
<u>CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.</u>	4
<u>2.1-Acero inoxidable.</u>	4
2.1.1-Antecedentes del acero inoxidable.	4
2.1.2-Acero inoxidable.	5
2.1.3-Clasificación de los aceros inoxidables.	6
2.1.3.1-Aceros inoxidables Martensíticos.	6
2.1.3.2-Aceros inoxidables Ferríticos.	7
2.1.3.3-Aceros inoxidables Austeníticos.	7
2.1.3.4-Aceros inoxidables Dúplex.	8
<u>2.2-FBCVD (Deposición química en fase vapor mediante lecho fluidizado).</u>	8
2.2.1- Introducción al FBCVD.	8
2.2.2-Principios de fluidización.	12
2.2.3-Tipos de lecho.	12
2.2.3.1-Componentes del sistema	14
2.2.3.2-Altura del lecho	16
2.2.4-Cálculo de la velocidad mínima de fluidización (Umf).	16
2.2.4.1-Determinación de los espacios vacíos.	17
2.2.4.2-Relación de espacio libre entre las partículas.	17
2.2.4.3-Factor de forma.	18
2.2.5- Clasificación de partículas.	18



<u>CAPÍTULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL.</u>	20
<u>3.1. Predicción de compuestos a formarse durante el proceso.</u>	21
3.1.1. Predicción de gases precursores.	21
3.1.2. Predicción del depósito a formarse.	21
<u>3.2. Construcción del sistema de depositación química de fase vapor en lecho fluidizado.</u>	22
3.2.1. Descripción del reactor y del proceso.	22
<u>3.3- Pruebas de depositación.</u>	27
3.3.1- Condiciones experimentales.	27
3.3.2- Mecanismo de depositación.	27
3.3.2.1. Preparación de la muestra.	27
3.3.2.2. Operación del reactor.	28
3.3.3- Pruebas realizadas.	29
3.3.3.1. Determinación del Perfil de Temperatura del Horno.	29
3.3.3.2. Ajuste del tamaño de partículas del reactor.	29
3.3.3.3. Ajuste del flujo del gas para la depositación.	29
3.3.3.4. Pruebas de depositación.	30
<u>3.4- Caracterización de sustratos y depósitos.</u>	30
<u>CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</u>	31
<u>4.1. Predicción termodinámica</u>	31
4.1.1. Predicción de gases precursores.	31
4.1.2. Predicción de las posibles reacciones entre los gases	32
4.1.3. Predicción de la interacción de los gases precursores con la capa de óxido de cromo.	33
4.1.4. Predicción del depósito a formarse.	34
<u>4.2. Ajuste de parámetros de operación del reactor.</u>	35
4.2.1. Perfil de temperatura del horno.	35
4.2.2. Ajuste del tamaño de partículas del reactor.	36
4.2.3. Ajuste del flujo gaseoso en el lecho fluidizado.	37
<u>4.3. Caracterización de sustrato y depósitos.</u>	38
4.3.1. Caracterización del Sustrato.	38
4.3.2. Caracterización de los depósitos obtenidos.	39
4.3.2.1. Microscopía electrónica de barrido.	39
4.3.2.2. Difracción de Rayos- X.	42



<u>CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS.</u>	45
<u>5.1. Conclusiones.</u>	45
<u>5.2. Sugerencias.</u>	47
<u>CAPÍTULO 6. REFERENCIAS.</u>	48
<u>ANEXO A “Condiciones termodinámicas para la formación de gases precursores”</u>	50
<u>ANEXO B “Interacción de gases precursores con la superficie del sustrato (Cr₂O₃)”</u>	56
<u>ANEXO C “Interacción de gases precursores y el sustrato”</u>	61



RESUMEN

Por razones técnicas y económicas, el acero y en muchas ocasiones el acero inoxidable sigue siendo el principal material usado en construcción para ambientes corrosivos, a pesar de su relativamente limitada resistencia a la corrosión. Por esta razón, industrialmente la gran mayoría de las aplicaciones de los tratamientos superficiales y recubrimientos están destinadas para proteger o mejorar las propiedades de superficies ferrosas.

En este trabajo se construyó y probó un sistema de depositación de aluminuros a temperatura relativamente baja, 600 °C, mediante depositación química de vapor en lecho fluidizado (FB-CVD, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de acero inoxidable 316, a partir de polvo de aluminio como precursor y HCl líquido o gaseoso como activador.

Se calcularon las fases de equilibrio de la fase gaseosa para generar la atmósfera de aluminizado, así como las fases de equilibrio en el material a aluminizar, mediante el programa FactSage 5.5®. A diferencia de trabajos anteriores se consideró la interacción existente entre la atmósfera de aluminizado y la capa pasivadora del acero inoxidable.

Se determinaron las condiciones de trabajo del reactor y se estudiaron las características del depósito obtenido por microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, corroborándose la secuencia de depositación de una capa densa y homogénea sobre la superficie del sustrato a tiempos de 60 min. Se encontró que inicialmente se forman algunos cristales y en algún momento se empieza a formar una capa densa de partículas primordialmente entre 2 y 5 μm . También se pudo observar que el compuesto formado es muy frágil y de baja adherencia sobre el acero inoxidable 316.



ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Leyenda	Pág.
Fig. (1)	El oxígeno del medio forma una película protectora de óxido de cromo sobre la superficie del acero inoxidable. ⁽³⁾	6
Fig.(2)	Etapas del FBCVD	11
Fig. (3)	Tipos de comportamiento de lecho fluidizado.	13
Fig. (4)	Relación entre ΔP y velocidad de flujo.	14
Fig. (5)	Componentes principales de un lecho.	15
Fig. (6)	Altura del lecho vs Velocidad	16
Fig. (7)	Tamaño de partícula óptimo	19
Fig. (8)	Desarrollo experimental	20
Fig. (9)	Reactor de lecho fluidizado	22
Fig.(10)	Tanques de gas Ar y mezcla de gases con conexiones de mezclado	23
Fig. (11)	Reactor de Lecho Fluidizado	24
Fig. (12)	Sistema completo	25
Fig. (13)	Vista de la parte inferior del reactor.	26
Fig. (14)	Vista superior del horno con la salida del reactor de cuarzo.	26
Fig. (15)	Variación de la masa de gases precursores en relación a la temperatura del reactor.	32



Fig. (16)	Formación de cloruros de cromo	33
Fig. (17).	Formación del depósito	34
Fig. (18)	Perfil de Temperatura del horno	35
Fig. (19)	Representación del Horno y su perfil de temperaturas	36
Fig. (20)	Ajuste de tamaño de partícula	37
Fig. (21)	Flujo vs Altura del lecho	37
Fig. (22)	Temperatura del Lecho Fluidizado	38
Fig. (23).	Difractograma de acero inoxidable austenítico 316 sin aluminizar.	39
Fig. (24)	Imágenes de Microscopia Electrónica Barrido	40,41,42
Fig. (25)	Difractogramas de R-X a diferentes condiciones	43

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Principales compuestos formados a las condiciones de operación supuestas.	31
Tabla 2	Cloruros de cromo formados a las condiciones de operación supuestas	33



CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos protectores sobre acero inoxidable han sido ampliamente usados, dadas las características de alta resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas. Para la protección adecuada en ambientes agresivos, es muy importante seleccionar los materiales y técnicas que permitan su fabricación en forma técnica y económicamente factible.

El proceso de recubrimiento en lecho fluidizado es relativamente rápido y simple de controlar. La tecnología de lecho fluidizado FB-CVD (por sus siglas en inglés, Fluidized Bed - Chemical Vapor Deposition,) se ha empleado con éxito para la formación de diferentes tipos de recubrimientos, tales como aluminizado, cromado, nitrurado, carburizado y borurado.

El proceso propuesto permite obtener depósitos a temperaturas por debajo del punto de fusión del Al, es decir temperaturas entre 520 y 610 °C, que hacen posible el empleo de polvo de aluminio como precursor en lugar de aleaciones de Fe-Al, que tienen un costo mucho mayor y su producción a nivel laboratorio e industrial es complicada.

Las superficies compuestas por aluminuros de hierro son conocidas por tener una excelente resistencia en ambientes altamente corrosivos, debido a un recubrimiento protector formado por alúmina (Al_2O_3). Una buena alternativa para obtener este tipo de recubrimientos es la técnica de Depositación Química en fase Vapor mediante Lecho Fluidizado FB-CVD, ya que en esta técnica existe una alta transferencia de masa a bajas temperaturas de operación.

Los reactores de Lecho Fluidizado tienen muchas ventajas como: un excelente contacto gas-sólido, homogeneidad de temperatura aún cuando existen reacciones altamente exotérmicas, además de la facilidad en el manejo de sustratos.



Sin embargo, la determinación de las condiciones de proceso (temperatura, concentración del reactante y velocidad de flujo) siempre es una parte crítica en la elaboración de recubrimientos. En todos los casos, es necesario un estudio termodinámico de las fases en equilibrio para determinar la factibilidad de la deposición sobre el metal, dicho estudio termodinámico es una guía para optimizar y determinar las condiciones de operación.

1.1 JUSTIFICACIÓN

El acero inoxidable comercial más utilizado para fines estructurales en ambientes corrosivos es el austenítico 316, que supera en resistencia mecánica y a la corrosión al 304 por su contenido de Molibdeno, su uso se ha extendido a ambientes corrosivos a temperaturas elevadas; sin embargo, en estas condiciones su resistencia se vuelve relativamente limitada.

Por esta razón, una de las áreas de estudio principales para corrosión a temperaturas elevadas es el aluminizado de estos aceros, ya que el óxido de aluminio a formarse sí constituye un material muy resistente a altas temperaturas, manteniendo las propiedades mecánicas del acero base. Otro factor de gran importancia será la facilidad en que un proceso de aluminizado pueda escalarse para recubrir piezas de gran tamaño y en ocasiones de geometría compleja, lo cual es posible con el proceso de lecho fluidizado.

En este trabajo se diseña, construye y opera un sistema de deposición de aluminuros por reacción de una fase gaseosa en un lecho fluidizado, y se prueba en sustratos de acero inoxidable a 600 °C, a partir de polvo de aluminio como precursor y HCl líquido o gaseoso como activador; sin embargo, el mismo equipo puede utilizarse para aluminizar otros materiales o en su caso, cambiando el sistema, para obtener depósitos de otros materiales en diferentes intervalos de temperatura, dependiendo de los materiales base y a depositar.

Aunque muchas técnicas han sido utilizadas para recubrir acero, como deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), slurry, sputtering y cementación en caja, no todas satisfacen los requerimientos de producir un recubrimiento compacto y a bajo costo.



CVD y cementado en caja son los más empleados, sin embargo el proceso CVD convencional requiere de temperaturas muy elevadas y alto vacío. El cementado en caja también requiere altas temperaturas (1000 °C) y tiempos muy prolongados de tratamiento, lo que limita su uso a sustratos que pueden ser expuestos a estas temperaturas sin degradación de sus propiedades mecánicas, como los aceros ferríticos.

Por esta razón el proceso CVD de lecho fluidizado (CVD-FB) constituye una importante alternativa para la deposición de capas de aluminio sobre aceros a bajas temperaturas y tiempos cortos. Estas condiciones permiten la conservación de la microestructura y las propiedades mecánicas de estos aceros. Otras ventajas de la utilización de lechos fluidizados se encuentran en los altos coeficientes de transferencia de masa y calor. Este proceso se ha empleado exitosamente para realizar aluminizados, cromados, nitrurados y carburizados.

1.2 OBJETIVO

Diseñar, construir, establecer los parámetros de trabajo y operar un sistema de deposición de aluminuros sobre sustratos de aceros inoxidable a temperaturas relativamente bajas, de 600 °C, mediante deposición química de vapor en un lecho fluidizado (FBCVD) a partir de polvo de aluminio como precursor y HCl gaseoso como activador, así como estudiar el proceso de deposición y caracterizar el depósito obtenido.



CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 ACERO INOXIDABLE

2.1.1 ANTECEDENTES DEL ACERO INOXIDABLE

Los primeros trabajos realizados para la fabricación de los hierros y aceros inoxidable datan del siglo XIX. Ya en aquellos días se sabía que el hierro aleado con ciertos metales, como el cobre y el níquel resistía mejor a la oxidación que el hierro ordinario. En 1865 ya se hacían, aunque en cantidades muy limitadas, aceros con 25 y 35% de níquel que resistían muy bien la acción de la humedad del aire y, en general, del ambiente; pero se trataba de fabricaciones a pequeña escala que nunca se continuaron.

En esa época no se llegó a estudiar ni a conocer bien esta clase de aceros. En 1872 Woods ⁽¹⁾ y Clark⁽¹⁾ fabricaron aceros con 5% de cromo que tenían también mayor resistencia a la corrosión que los hierros ordinarios de esa época. Posteriormente en 1892 Hadfield⁽¹⁾, en Sheffield, estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo y dio a conocer en sus escritos que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión.

En 1904-1910, Guillet ⁽¹⁾ y Portevin ⁽¹⁾, en Francia, realizaron numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos de muchos de ellos. Llegaron a fabricar aceros muy similares a los típicos aceros inoxidables que se usan en la actualidad, pero hasta entonces nunca le dieron especial atención a la inoxidabilidad.

El desarrollo original de lo que son actualmente los aceros inoxidables aconteció en los albores de la primera guerra mundial. En forma independiente y casi simultánea, en Inglaterra y en Alemania se descubrieron los aceros inoxidables tal como los conocemos ahora.



El metalúrgico inglés Harry Brearly⁽¹⁾ investigando cómo mejorar una aleación para proteger los cilindros de los cañones, encontró que agregando cromo a los aceros de bajo carbono, obtenía aceros resistentes a las manchas (stainless) o resistentes a la oxidación.

Los doctores Strauss⁽¹⁾ y Maurer⁽¹⁾, de Alemania, en 1912 patentaron dos grupos de aceros inoxidables al cromo-níquel de bajo contenido de carbono; uno de éstos, con la denominación 18-8, ha sido utilizado desde entonces en numerosas aplicaciones.

Las propiedades y composiciones de los aceros inoxidables se mantuvieron en secreto por los países beligerantes mientras duró la primera guerra mundial. Posteriormente, a partir de las pocas aleaciones experimentadas en 1920 y de un limitado número de grados comercialmente disponibles en 1930, la familia de los aceros inoxidables ha crecido en forma impresionante. En la actualidad se cuenta con un gran número de tipos y grados de acero inoxidable en diversas presentaciones, y con una gran variedad de acabados, dimensiones, tratamientos, etc.⁽¹⁾.

2.1.2 ACERO INOXIDABLE

Un acero inoxidable es una aleación Fe-C-Cr principalmente, los aceros inoxidables son aceros bajo carbono los cuales contienen un mínimo de 10.5% hasta un 30% de Cr, mientras que el contenido mínimo de hierro debe ser 50%.⁽²⁾ Si bien un acero inoxidable consta de Fe, C y Cr principalmente, existen otros elementos de aleación que determinan las propiedades y clasificación de un acero inoxidable.

El cromo es el elemento aleante principal ya que este posee gran afinidad por el oxígeno y reacciona con él formando una capa pasivadora, evitando así la corrosión del acero. En caso de que ocurra daño mecánico o químico, esta película es auto-reparable en presencia de oxígeno (ver figura 1).



Fig. (1). El oxígeno del medio forma una película protectora de óxido de cromo sobre la superficie del acero inoxidable. ⁽³⁾

2.1.3 CLASIFICACIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES

Las designaciones de los aceros inoxidable del AISI (American Iron and Steel Institute) es la más antigua y la de uso más extendido y consiste en un número de tres dígitos. Las calidades 200 y 300 son austeníticas, en tanto que las calidades 400 son ferríticas y martensíticas. El sistema UNS (Unified Number System) es de reciente adopción, y tiene un número considerablemente mayor de acero inoxidable porque incorpora todos los de creación reciente. La designación del UNS consiste en la letra S seguida de un número de cinco dígitos. Los tres primeros números de la designación del UNS corresponden al número del AISI. Los dos últimos números indican modificaciones a la calidad. 00 significa sin modificación, e indica la calidad AISI básica. Para contenidos altos de níquel (25% a 35%), la designación comienza con una N seguida de cinco dígitos.

El acero inoxidable puede ser clasificado en cinco diferentes familias; cuatro de éstas corresponden a las particulares estructuras cristalinas formadas en la aleación: *austenita*, *ferrita*, *martensita*, y *dúplex* (austenita más ferrita); mientras que la quinta familia son las aleaciones *endurecidas por precipitación*, que están basadas más en el tipo del tratamiento térmico usado que en la estructura cristalina. ⁽¹⁾

2.1.3.1 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS

Los aceros inoxidable martensíticos son la primera rama de los aceros inoxidable simplemente al cromo. Son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con contenidos



típicos de Carbono mayor o igual al 0.10%, Cromo del 12 al 14 %. Fueron los primeros que se desarrollaron industrialmente y representan una porción de la serie 400 AISI.

Sus características son las siguientes:

- Moderada resistencia a la corrosión.
- Endurecibles por tratamiento térmico y por lo tanto se pueden desarrollar altos niveles de resistencia mecánica y dureza.
- Magnéticos.
- Debido al alto contenido de carbono y a la naturaleza de su dureza, es de pobre soldabilidad.
- Su uso más conocido es en la industria de la cuchillería.

2.1.3.2-ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS

Son aleaciones de hierro, cromo y carbono, con contenidos típicos de carbono menor al 0.10%, Cromo entre el 16 y el 18% y muy bajo contenido de Níquel. Estos aceros inoxidable de la serie 400 AISI mantienen su estructura ferrítica estable desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión.

Sus características son las siguientes:

- Resistencia a la corrosión de moderada a buena, la cual se incrementa con el contenido de cromo y en algunas aleaciones de molibdeno.
- Endurecidos moderadamente por trabajo en frío; no pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.
- Las aleaciones ferríticas son magnéticas.
- Su soldabilidad es pobre por lo que generalmente se limitan las uniones por soldadura a calibres delgados.
- Usualmente se les aplica un tratamiento de recocido con lo que obtienen mayor ductilidad y resistencia a la corrosión.

2.1.3.3 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Los aceros inoxidable austeníticos constituyen la familia con el mayor número de aleaciones disponibles, integra las series 200 y 300 AISI.



Su popularidad se debe a su excelente formabilidad y superior resistencia a la corrosión. Son aleaciones de hierro, cromo, níquel y carbono

Sus características son las siguientes:

- Excelente resistencia a la corrosión.
- Endurecidos por trabajo en frío y no por tratamiento térmico.
- Excelente soldabilidad.
- Alta formabilidad.
- Tienen la habilidad de ser funcionales en temperaturas extremas, bajas temperaturas (criogénicas) previniendo la fragilización, y altas temperaturas (hasta 925°C).
- Son no magnéticos.

2.1.3.4 ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

Los aceros inoxidable dúplex son los de más reciente desarrollo; son aleaciones cromo-níquel-molibdeno que forman una mezcla de cantidades aproximadamente iguales de austenita y ferrita.

Sus características son las siguientes:

- Son magnéticos.
- No pueden ser endurecidos por tratamiento térmico.
- Buena soldabilidad.
- La estructura dúplex mejora la resistencia a la corrosión de fractura bajo tensión en ambientes con iones de cloruro.^(1,3)

2.2 FBCVD (DEPOSITACIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR MEDIANTE LECHO FLUIDIZADO)

2.2.1 INTRODUCCIÓN AL FBCVD

En los últimos años se ha incrementando el interés en la eficiencia de turbinas de vapor para la generación de energía eléctrica así como en la reducción de emisiones contaminantes como CO₂, SO_x y NO_x. Este incremento en la eficiencia de



las turbinas implica un menor consumo de combustibles y por lo tanto una reducción en las emisiones contaminantes a la atmósfera.

Los factores más importantes que afectan la eficiencia de las plantas convencionales de energía son la temperatura, y en menor escala, la presión del vapor de la turbina. Un incremento en la temperatura de trabajo de las turbinas de 535 a 635 °C y en la presión de 18.5 a 30 MPa llevaría a la reducción buscada de contaminantes de más de 25%⁽⁴⁾.

Actualmente se utilizan aceros resistentes al calor ferríticos y martensíticos con contenidos de Cr entre 9 y 12%⁽⁵⁾. El diseño de estos aceros se basa en su resistencia a la fatiga mayor que la de aceros ferríticos convencionales, sin embargo el incremento de las temperaturas de trabajo reduciría considerablemente su vida útil al afectar tanto su propiedades contra la fatiga, como contra su resistencia a la oxidación frente al vapor. La resistencia a la oxidación de estos aceros se basa en la formación de una capa de óxido de cromo o un espinel, pero no soportaría las nuevas condiciones de trabajo.

Para ello actualmente se propone el uso de aluminuros de hierro que presentan muy altas resistencias a la oxidación y la sulfuración a altas temperaturas gracias a la capa de óxido que forman ⁽⁶⁻⁸⁾. Adicionalmente, las capas de óxido de aluminio deben de ser menos afectadas que las de óxido de cromo por el ambiente del vapor. El aluminizado sobre las superficies de superaleaciones base fierro, níquel y cobalto se han probado como un método efectivo para mejorar la resistencia a la oxidación y corrosión a altas temperaturas ⁽⁹⁾.

A pesar de la gran versatilidad y variedad de aceros inoxidable existentes en la actualidad, persiste una gran limitante para este tipo de aceros, esta es la resistencia a la corrosión a altas temperaturas. Por esta razón, se han desarrollado y aplicado nuevas tecnologías en la fabricación de aceros inoxidables.

Una de estas tecnologías es la aplicación de recubrimientos sobre el acero por técnicas de depositación química en fase vapor mediante lecho fluidizado FBCVD. Como su nombre lo indica, dicha técnica es el resultado de la combinación de dos procesos, uno de ellos muy antiguo, la patente del lecho fluidizado data del año de



1879, desde ese entonces se proponía la tostación de minerales bajo las condiciones de lecho fluidizado y hacía hincapié en la uniformidad de la temperatura que el proceso presentaba. ⁽¹⁰⁾

FB-CVD es una alternativa para elaborar recubrimientos, este proceso ha sido exitosamente usado para lograr el aluminizado en aceros. FB-CVD es un proceso simple el cual combina las características de un lecho fluidizado tales como: alta velocidad y uniformidad en la transferencia de calor, homogeneidad en la temperatura, alto grado de mezclado entre las partículas del lecho. Lo cual permite la completa reacción de todas las especies activas dentro del lecho. Por otro lado combina las ventajas que ofrece la depositación química en fase vapor CVD.

La depositación química en fase vapor (CVD) es una técnica ampliamente utilizada para la modificación de superficies, a través de la depositación de películas y recubrimientos. La eficiencia de este proceso complejo depende principalmente de un contacto apropiado entre el gas reactivo y las partículas sólidas a ser tratadas. ⁽¹¹⁾

El proceso de FB-CVD es un sistema dinámico complejo donde los fenómenos termodinámicos, cinética química y transporte de masa deben ser considerados en la descripción de las reacciones presentes en la depositación.

CVD y cementado en caja son los más empleados, sin embargo el CVD convencional requiere de temperaturas muy elevadas y alto vacío. El cementado en caja también requiere altas temperaturas (1000 °C) y tiempos muy prolongados de tratamiento, lo que limita su uso a sustratos que pueden ser expuestos a estas temperaturas sin degradación de sus propiedades mecánicas, como los aceros ferríticos.

Por esta razón el CVD de lecho fluidizado (CVD-FB) constituye una importante alternativa para la depositación de capas de aluminio sobre aceros a bajas temperaturas y tiempos cortos ⁽¹²⁻¹⁶⁾. Estas condiciones permiten la conservación de la microestructura y las propiedades mecánicas de estos aceros.

Otras ventajas de la utilización de lechos fluidizados se encuentran en los altos coeficientes de transferencia de masa y calor (17-19). Este proceso se ha empleado exitosamente para realizar aluminizados, cromados, nitrurados y carburizados(20-22).

Sin embargo, también existen otros procesos como oxi-combustible de alta velocidad (high velocity oxy-fuel, HVOF) o spraying atmosférico de plasma (APS), que se utilice para formar los mismos tipos de aluminuros sobre aceros (23-24).

Las etapas fundamentales del proceso FB-CVD son las siguientes (ver figura 2):

- Generación de las especies reactantes activas en fase gaseosa.(precursores)
- Transporte de los compuestos precursores a través del reactor.
- Adsorción del precursor sobre la superficie del sustrato.
- Descomposición del precursor sobre la superficie y formación de una película estable, seguido de difusión en estado sólido dentro del sustrato cuando la temperatura es suficiente.
- Recombinación de gases con los productos y desorción en la fase gaseosa.(25)

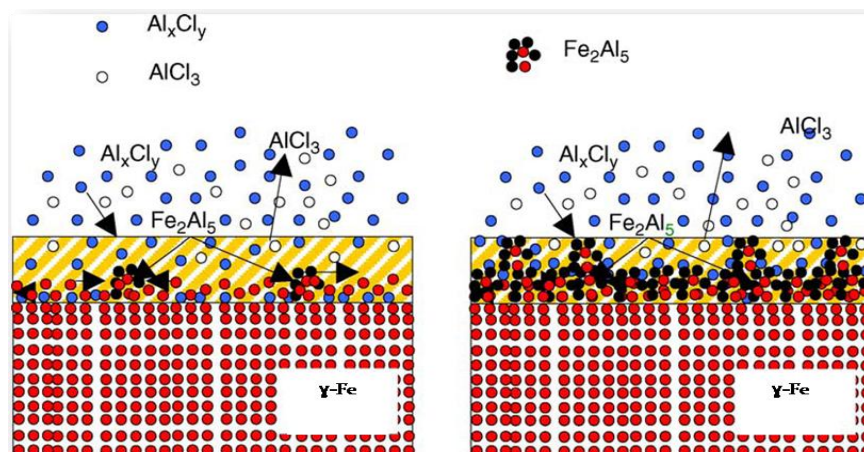


Fig.(2). Etapas del FBCVD



2.2.2 PRINCIPIOS DE FLUIDIZACIÓN

La fluidización es una operación en la que un sólido se pone en contacto con un gas o un líquido con el propósito de que el sistema adquiriera características similares a las de un fluido. Por lo tanto un lecho fluidizado consiste fundamentalmente en un fluido que atraviesa en dirección ascendente un lecho de partículas sólidas soportadas por un distribuidor. El objetivo primordial es obtener coeficientes de transferencia de calor elevados y un alto grado de uniformidad en la temperatura.

2.2.3 TIPOS DE LECHO

La conducta de un lecho fluidizado depende de las características de las partículas y la velocidad del gas. Si la velocidad de flujo es baja, el fluido pasa por los intersticios formados entre las partículas y se le denomina al sistema como *lecho fijo*. A muy altas velocidades existe fluidización (*lecho burbujeante*) incrementándose la heterogeneidad del sistema, caracterizado por burbujas de gas las cuales se forman en la base del lecho justo por encima del distribuidor, las burbujas viajan a través de la cama: crecen, coalescen y estallan en la parte superior del lecho.

Estos dos regímenes están separados por un tercero, caracterizado por un comportamiento homogéneo para el cual prácticamente la influencia de las burbujas no debe ser considerada. La cama en expansión es iniciada en este último régimen al cual le corresponde la velocidad mínima de fluidización (U_{mf}). Para velocidades de gas mayores a (U_{mf}) la fuerza de arrastre sobre una partícula excede la fuerza ejercida por la gravedad, por lo tanto inicia la fluidización. Los diferentes tipos de lecho fluidizado se muestran en la (figura 3).

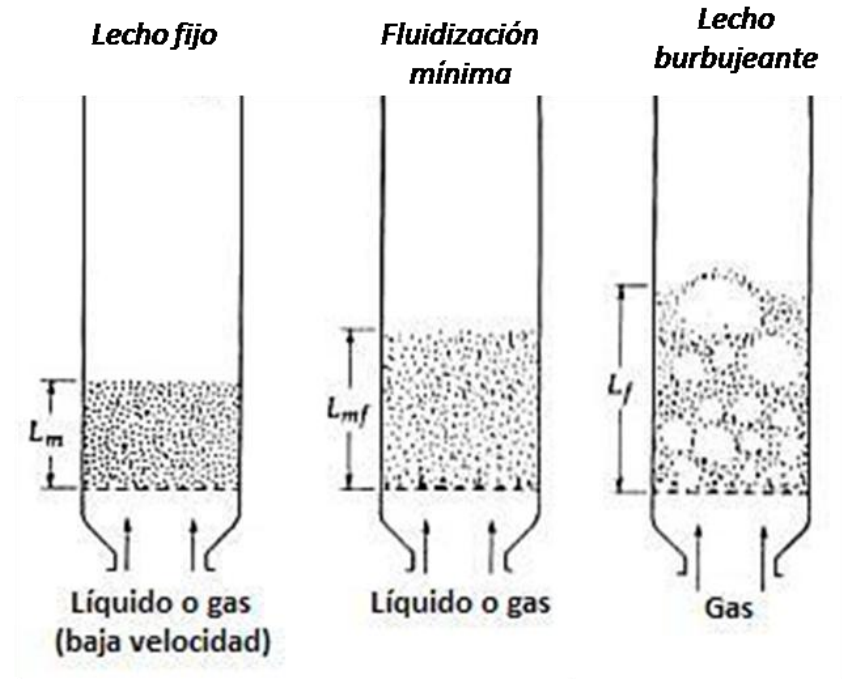


Fig. (3). Tipos de comportamiento de lecho fluidizado.

La fluidez de un líquido tiene su origen en la movilidad de las partículas que lo constituyen. Es posible separar las partículas de un sólido suficientemente para que ganen esta movilidad mediante el flujo constante de un Líquido o un gas a una velocidad suficiente (u). Cuando este líquido tiene una velocidad pequeña los intersticios entre las partículas ofrecen la suficiente resistencia para provocar una caída de presión. Esta aumenta conforme la velocidad del fluido se incrementa, pero llega un momento en que se iguala al peso de las partículas que comienzan a separarse unas de otras. Se dice entonces que están flotando hidrodinámicamente, o en estado fluidizado. Es posible que la velocidad del fluido siga elevándose; esto tiene como resultado que el espacio entre partículas se incrementa, pero sin tener efecto en la diferencia de presión. ⁽²⁵⁾

El flujo de gas a través de la cama da como resultado una caída de presión (ΔP). La variación de la caída de presión como resultado de un cambio en la velocidad del gas brinda información esencial sobre las características del lecho. Dichas variaciones son esquematizadas en la (figura 4).

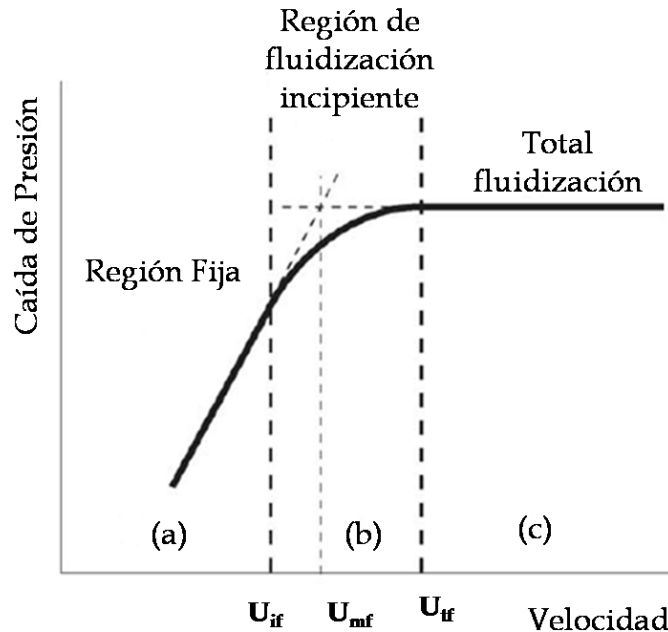


Fig. (4). Relación entre ΔP y velocidad de flujo.

La zona (a) representa bajas velocidades de flujo, el lecho es fijo y la ΔP es proporcional a la velocidad del gas. U_{mf} es la velocidad del gas en el punto de intersección formado entre la línea correspondiente a lecho fijo y la correspondiente a fluidización total (zona c). Por lo cual la caída de presión iguala el peso de las partículas por unidad de área. En este punto el fluido comienza a suspender las partículas al cual se conoce como fluidización mínima (o incipiente) esta velocidad mínima de fluidización (U_{mf}) es la velocidad mínima requerida en el fluido para que exista fluidización ⁽²⁵⁾.

2.2.3.1 COMPONENTES DEL SISTEMA

El lecho fluidizado depende mucho del tipo de fluidización que se esté realizando y la aplicación que quiera tenerse, pero puede decidirse que existen ciertos componentes que son bastante comunes en todos ellos. A continuación se presenta una breve descripción de algunos componentes (ver figura 5):

- Columna de fluidización: consiste en un tubo sobre el cual viajara el fluido que suspenderá las partículas.

- Distribuidor: consiste en una placa con algunas perforaciones. Es uno de los componentes más importantes, ya que su diseño impacta directamente en la caída de la fluidización.
- Sistema de suministro de fluido: consiste en un sistema de válvulas reguladoras de flujo, instrumentos medidores de flujo, calentadores y otros dispositivos con el objeto de proporcionar el fluido de las condiciones termodinámicas requeridas.
- Sistema de medición de presión: es importante medir la caída de presión en un lecho fluidizado.
- Sistema de medición de temperatura.
- Difusor: sección uniformadora que existe con el objeto de obtener un perfil de velocidad deseado.

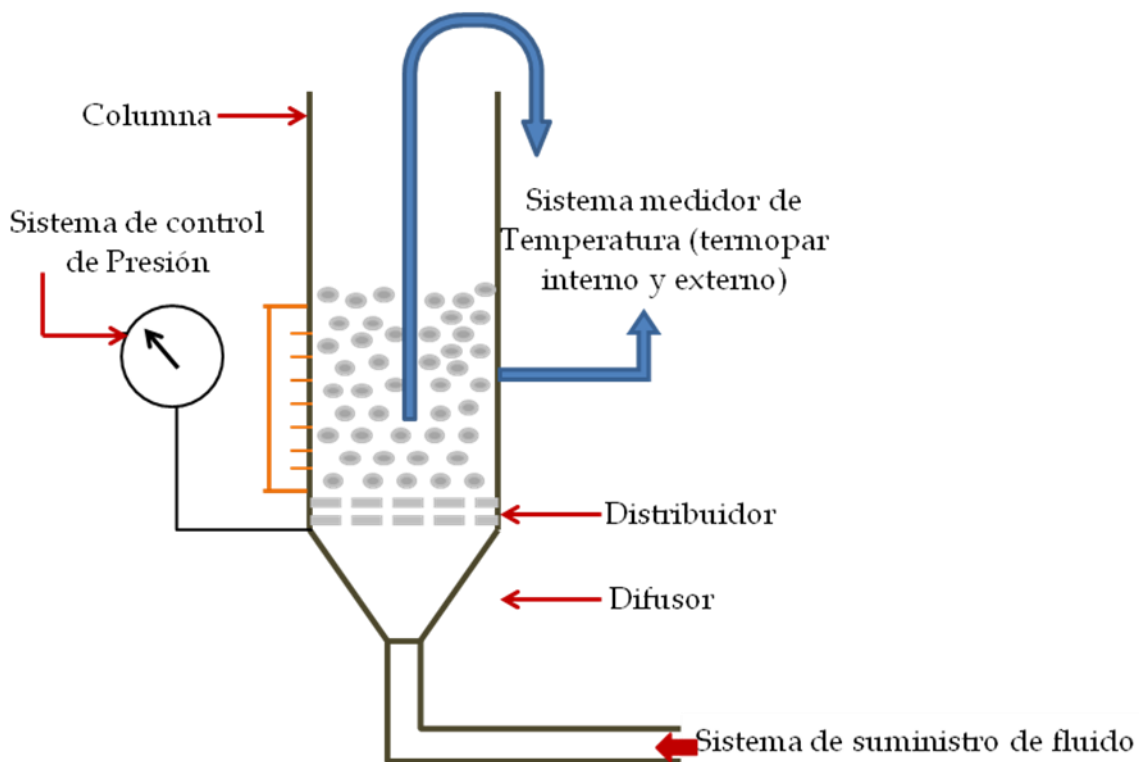


Fig. (5). Componentes principales de un lecho fluidizado.

2.2.3.2 ALTURA DEL LECHO

Se le llama lecho fijo cuando la diferencia de presión varía con respecto a la velocidad, esto es, en valores menores que la mínima de fluidización. En estas condiciones, la altura del lecho permanece constante debido a que las partículas no han sido aún suspendidas. Cuando el fluido alcanza la velocidad mínima de fluidización, entonces su altura comienza a cambiar como se muestra en la figura (6). El fenómeno de expansión es una característica de los lechos fluidizados ⁽²⁶⁾.

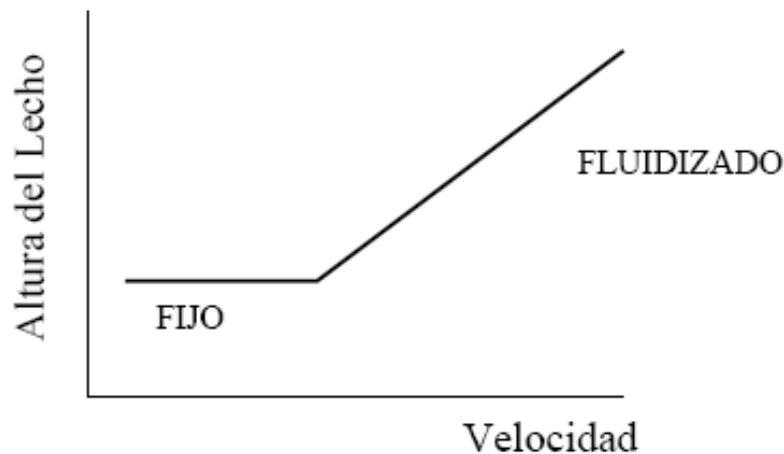


Fig. (6). Altura del lecho vs Velocidad

2.2.4 CÁLCULO DE LA VELOCIDAD MÍNIMA DEFLUIDIZACIÓN (U_{mf})

Ergun⁵ derivó una correlación para la predicción de U_{mf} para la caída de presión a través de un lecho empacado en el que los espacios vacíos corresponden a la mínima fluidización (ϵ_{mf}), para el peso del lecho por unidad de área y obteniendo la siguiente forma:

$$Ar = 150 \frac{1 - \epsilon_{mf}}{\phi^2 \epsilon_{mf}^3} Re_{mf} + \frac{1.75}{\phi \epsilon_{mf}^3} Re_{mf}^3$$



Donde:

Ar — Número de Arquímedes

Re_{mf} — Número de Reynolds en términos de U_{mf}

ϵ_{mf} — Espacios libres a fluidización mínima

ϕ — Factor de forma de la partícula

El primer término de la correlación (Re_{mf}) tiende a dominar bajo condiciones de flujo laminar, considerando que el segundo término (Re_{mf}^2) domina en los lechos de partículas muy grandes en los que el flujo intersticial es turbulento.

Bajo condiciones de transición, las contribuciones de ambos términos son significativas. La correlación es obviamente muy sensitiva al valor usado de ϵ_{mf} . Al usar la correlación para propósitos predictivos, ϵ_{mf} puede ser estimada de las mediciones en un lecho poco empaquetado, pero esto ha demostrado que ϵ_{mf} varía con la temperatura de operación bajo algunas condiciones. También es difícil estimar el factor de forma de las partículas, ϕ , así que son probables errores grandes en la estimación de U_{mf} (típicamente $\pm 30\%$).

2.2.4.1-DETERMINACIÓN DE LOS ESPACIOS VACÍOS

Para materiales que no tengan una porosidad interna, los espacios vacíos pueden ser estimados a partir de la densidad del sólido ρ_p y la densidad del lecho ρ_b :

$$\rho = 1 \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad \epsilon_{mf} = 1 - \frac{\rho_{bmf}}{\rho_p}$$

Donde:

$$\rho_{bmf} = \frac{\text{Masa de partículas en el lecho}}{\text{Volumen del lecho a } U_{mf}}$$

2.2.4.2-RELACIÓN DE ESPACIO LIBRE ENTRE LAS PARTÍCULAS

La relación de espacio libre entre las partículas representa la porosidad del lecho fluidizado que está ocupada por el espacio entre moléculas. Se representa con ϵ_{mf} en condiciones de fluidización mínima.



El conocimiento del valor numérico de ε_{mf} es muy importante en el estudio de la fluidización como se verá en los siguientes segmentos. La forma más común de hacerlo es mediante experimentos y se realiza de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{mf} = \frac{\text{volumen hueco}}{\text{volumen total}} = 1 - \frac{\text{volumen sólido}}{\text{volumen lecho}}$$

El volumen del sólido es conocido, ya que tiene la densidad del material y la masa se puede medir fácilmente. El volumen se obtiene multiplicando el área transversal por la altura del lecho, L_{mf} en condiciones de fluidización a velocidad mínima. ⁽²⁶⁾

2.2.4.3 FACTOR DE FORMA

El factor de forma (φ) es la razón de áreas superficiales de una esfera y de una partícula con otra forma geométrica:

$$\varphi = \frac{(\text{Área superficial de una esfera de volumen dado})}{(\text{Área superficial de una partícula del mismo volumen})}$$

Es fácil de calcular para formas de geometría regular pero es más difícil de evaluar para partículas irregulares. El factor de forma para un material granular como el empleado en el lecho fluidizado es alrededor de 0.73.

2.2.5 CLASIFICACIÓN DE PARTÍCULAS

El comportamiento de un sistema fluidizado es altamente dependiente de las propiedades de las partículas sólidas; tamaño, densidad, cohesión o la cantidad de partículas muy finas que suelen estar presentes. Por lo tanto, datos obtenidos para un polvo no pueden ser utilizados para otros con propiedades diferentes. Con el propósito de simplificar la caracterización de partículas, Geldart⁽²⁷⁾ clasificó las partículas en cuatro grupos A, B, C y D. Geldart consideró la densidad y diámetro promedio de las partículas. Esta clasificación es presentada esquemáticamente en la (figura 7).

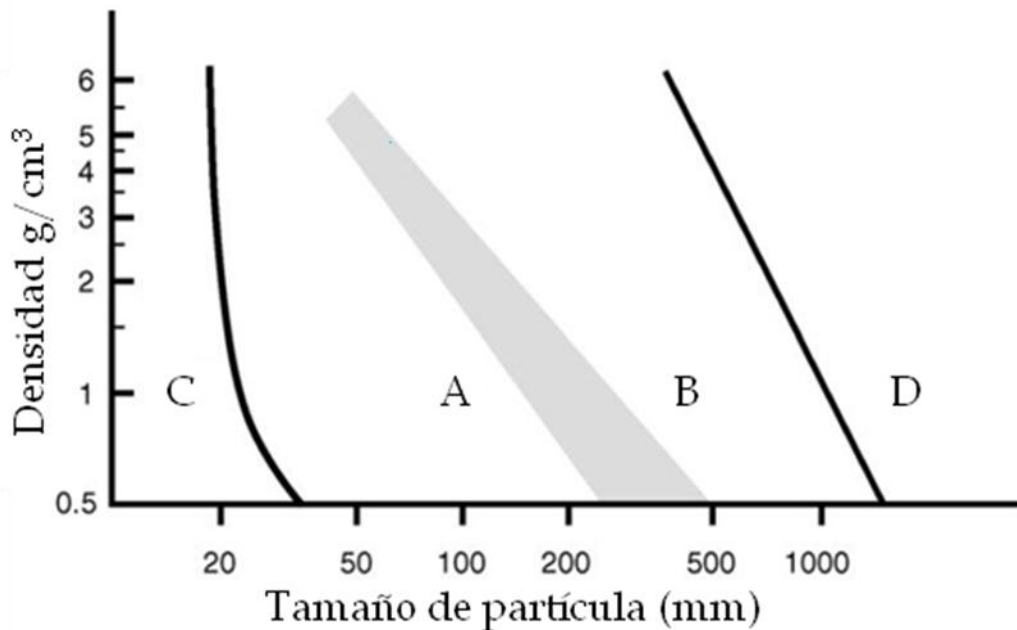


Fig. (7). Tamaño de partícula óptimo

Las partículas más fáciles de fluidizar pertenecen al grupo A y B. Las partículas del grupo A tienen un tamaño promedio de 20-150 μm y/o una densidad menor a 2 g/cm³. En este grupo se encuentran las partículas de diámetro y densidad relativamente bajos, existiendo por lo tanto una gama de velocidades sobre la que pueden fluidizarse de forma homogénea y a velocidades elevadas originan burbujas de tamaño pequeño. El grupo B contiene partículas con un tamaño promedio y una densidad de 40-500 μm y 1-4 - 4 g/cm³ respectivamente, estas partículas originan la aparición de burbujas desde el inicio de la fluidización; Alúmina y arena son las más típicas en este grupo. Las partículas que corresponden al grupo D son aquellas que exceden 800 μm en su diámetro, este grupo comprende partículas y densidades elevadas, lo cual puede formar chorros. Finalmente en el grupo C se encuentran las partículas que son altamente cohesivas debido a su tamaño muy pequeño, por lo general menor a 20 μm , su fluidización es muy fácil, pero en general de mala calidad debido a que las fuerzas de atracción entre las partículas son considerables, esto ocasionará que la repartición del gas no sea uniforme⁽¹⁰⁾.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió de cuatro etapas como se muestra en la (figura 8), la primera etapa comprende el análisis termodinámico para la generación de gases precursores reactivos y la interacción de estos con el sustrato mediante el software Factsage 5.5. En la segunda etapa se realiza el diseño y la construcción del sistema de depositación química de vapor en lecho fluidizado (FB-CVD). En la tercera etapa se pone en marcha el sistema y se establecen los parámetros de operación. La última etapa consiste en la caracterización del material y la capa depositada en función de los parámetros de obtención del depósito en el reactor, lo cual se realiza mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos-X.

Desarrollo Experimental

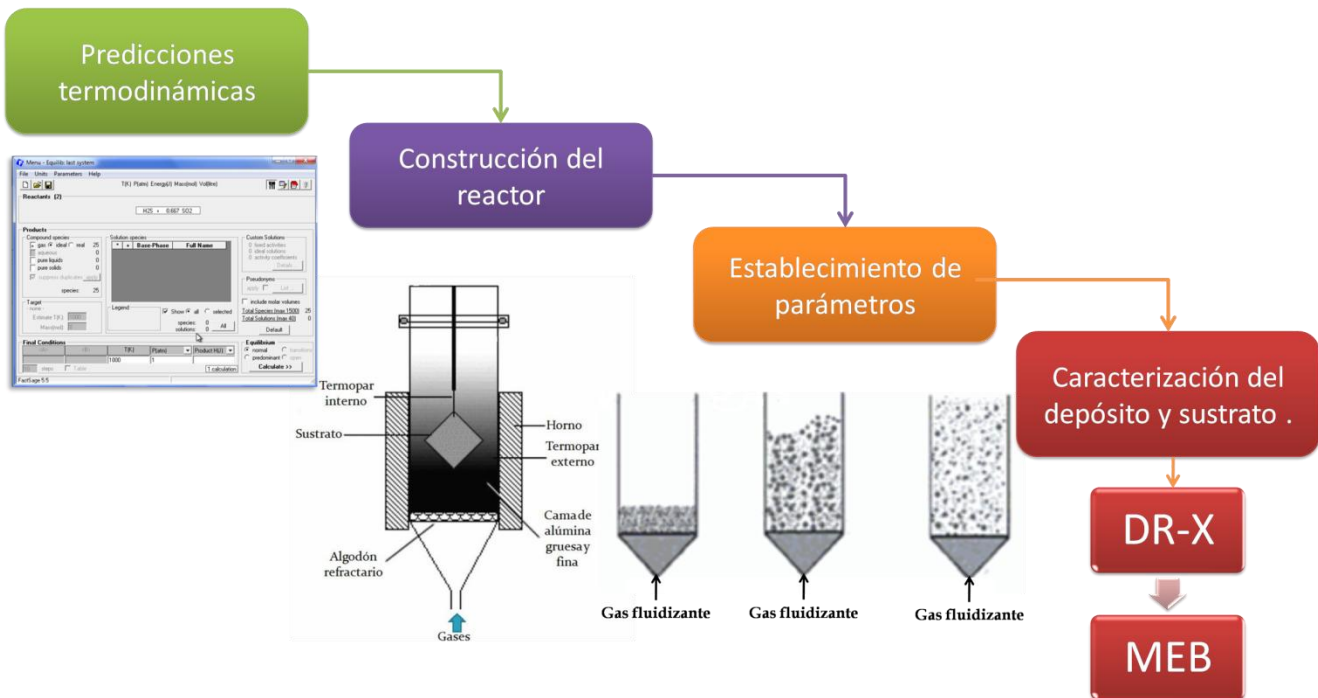


Fig. (8). Desarrollo experimental



3.1. PREDICCIÓN DE COMPUESTOS A FORMARSE DURANTE EL PROCESO.

3.1.1. PREDICCIÓN DE GASES PRECURSORES

Mediante el Paquete Termodinámico Factsage 5.5 se determinó la composición de los gases precursores al reaccionar la mezcla de gases alimentada al reactor con el polvo de Aluminio, en base la Subrutina "EQUILIB" del programa, que calcula las especies de equilibrio a formarse en base a la carga alimentada al sistema y a sus condiciones de presión y temperatura. El cálculo se realizó en un intervalo de temperaturas de 400-650°C, mezcla de gases: 93.5Ar + 1.5 % HCl + 5.0 % H₂ + 0.924Al a 1 atm. La suposición hecha consiste en calcular las fases de equilibrio que formará la mezcla de gases en contacto con Al sólido en exceso.

Dichos cálculos termodinámicos se basan en la determinación de la mínima energía libre de Gibbs. Los cálculos correspondientes se muestran en el anexo A

3.1.2. PREDICCIÓN DEL DEPÓSITO A FORMARSE

Para la predicción del depósito a formarse se consideró en primer plano la interacción de los gases precursores (Al₂Cl₆, AlCl₃, AlCl₂ y AlCl obtenidos del programa) con la superficie del acero inoxidable, dicha superficie se considera una capa pasivadora de óxido de Cromo (Cr₂O₃). Los cálculos correspondientes se muestran en el anexo B.

Una vez obtenidos los resultados de la interacción de los gases precursores con el óxido de Cromo se prosiguió a calcular el posible depósito a formarse. Para ello se considero el intermetálico que se forma en un acero inoxidable 316, formado por Fe-Cr-Ni, identificado por difracción de rayos X (el equipo utilizado fue un difractómetro marca Bruker modelo D8 focus AXS-Advance X-Ray Solutions). Estos componentes estarán en exceso, mayoritariamente Fe. Los cálculos para la formación de los posibles intermetálicos se muestran en el anexo C.

3.2. CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE DEPOSITACIÓN QUÍMICA DE FASE VAPOR EN LECHO FLUIDIZADO.

Un diagrama esquemático del reactor CVD de lecho fluidizado (FBCVD) para realizar el proyecto se presenta esquemáticamente en la (figura 9).

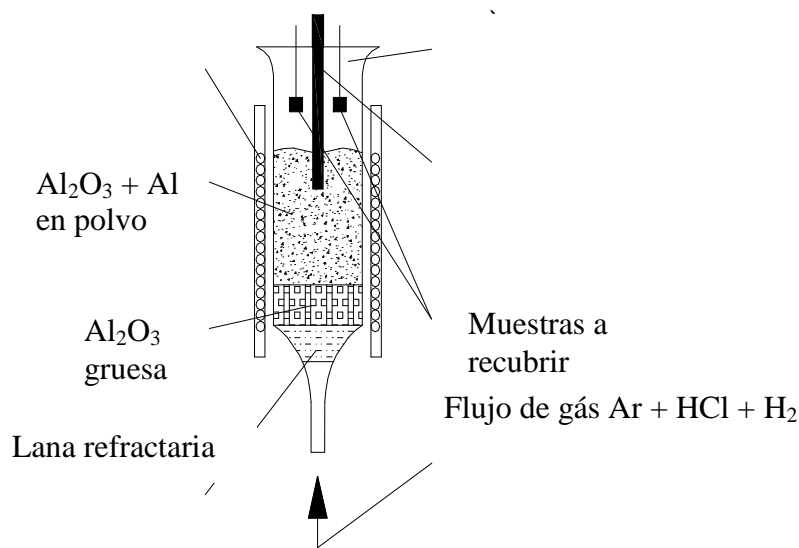


Fig. (9). Reactor de lecho fluidizado

3.2.1. DESCRIPCIÓN DEL REACTOR Y DEL PROCESO

El reactor está constituido por un Tubo de cuarzo de 270 mm de longitud y 26 mm de diámetro interno, con acabado de punta en la parte baja para conexión de entrada de gases y abierto en la parte superior para facilitar su manejo y la inserción del termopar de trabajo y la entrada y salida de las muestras a aluminizar. El tubo se lleva a la temperatura de trabajo mediante un horno tubular de resistencias eléctricas que otorguen un calentamiento homogéneo hasta 1000 °C, que a su vez es controlado mediante un controlador electrónico de temperatura autocalibrable, en base a la señal de un Termopar tipo J insertado en la parte central del horno, justo al lado del reactor de cuarzo.

El reactor se conecta de la parte inferior a un flujo de gas argón de alta pureza (99.97%) y a una mezcla de gases de Ar + 1.5 % HCl + 5.0 % H₂, fabricada por infra.

En la literatura^(16, 19) se menciona el paso de gas Ar por una solución de HCl antes de la entrada del reactor; pero para este trabajo se prefirió asegurar un contenido constante de HCl en el gas reactivo, así como H₂ para asegurar condiciones reductoras apropiadas, como se verificó en el Análisis Termodinámico.

Asimismo se hizo construir un Sistema de alimentación de gases al reactor que permite el cambio del tanque de Ar al tanque de mezcla reactiva o viceversa, previo al flujómetro de control de alimentación al reactor, pudiéndose mantener de esta forma un flujo constante al reactor manteniendo las condiciones del lecho fluidizado. La conexión de los tanques de gas al flujómetro y de ahí a la campana consiste de un tubo de acero inoxidable, y en la pared de la campana se fija y se conecta a una manguera de teflón que se conecta al reactor, véase la (figura 10).

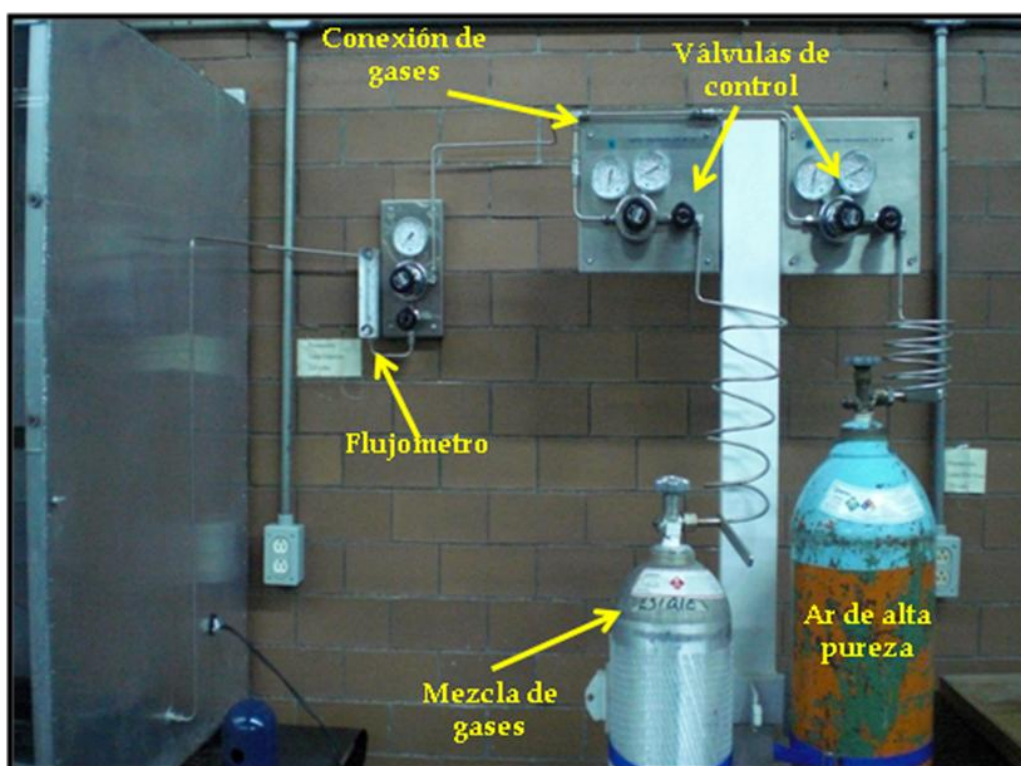


Fig. (10). Tanques de gas Ar y mezcla de gases con conexiones de mezclado.

El reactor lleva algodón refractario en la parte cónica invertida inferior que permite la distribución y el paso del gas hacia el interior del Reactor para fluidizar la carga de partículas finas. Encima del algodón refractario se coloca una capa de 36 g de alúmina gruesa, malla -20 +30 (aproximado entre 0.3 y 1.5 mm) que se mantiene estable y fijo durante la operación y conserva un flujo homogéneo del gas hacia arriba y constituye la base del reactor de lecho fluidizado, además de que al calentarse a la temperatura del reactor promueve una buena distribución del gas y de la temperatura durante el proceso.

Encima de la base de alúmina gruesa se coloca aproximadamente 26.4 g de Alúmina fina en polvo + 10 g de Aluminio fino, que constituirán el lecho fluidizado, ambos de un tamaño de partícula entre 63 y 160 μm como se muestra en la (figura 11).



Fig.(11.) Reactor de Lecho Fluidizado

En la (figura 12) puede observarse sistema completo, del lado izquierdo el reactor se ubica dentro de un horno con cubierta metálica sobre una base y el controlador de temperatura conectado a un termopar tipo J, insertado en la parte central del horno, todo ello dentro de una campana con sistema de extracción de gases, del lado derecho se observa el sistema de alimentación de gas hacia el reactor. Cabe señalar que los cloruros de aluminio formados no son tóxicos, pero el contenido de HCl le da al gas de salida un olor característico.



Fig. (12). Sistema completo

La (figura 13) muestra el sistema de sujeción y de sellado del tubo de cuarzo con la manguera de teflón en la parte inferior del mismo, por dónde se alimentan los gases. Puede observarse que la parte cónica baja del reactor de cuarzo queda perfectamente fija y sólida mediante tornillos de sujeción.



Fig. (13). Vista de la parte inferior del reactor.

La (Figura 14) muestra una vista superior del reactor y la tapa de acero de protección del horno, en la parte superior sobresale el reactor de cuarzo.



Fig. (14). Vista superior del horno con la salida del reactor de cuarzo.

3.3 PRUEBAS DE DEPOSITACIÓN

3.3.1 CONDICIONES EXPERIMENTALES

- Material a recubrir: Acero inoxidable austenítico 316, con composición química estándar de:

C	Mn	Si	P	S	Ni	Mo	Cr
≤0.07	≤1.0	≤1.0	≤0.045	≤0.015	10.0	2.0	16.5
					13.0	2.5	18.5

- Material para el lecho fluidizado: Aluminio en polvo fino mezclado con polvo fino de alúmina (Al_2O_3) en tamaño de 63-160 μm
- Base del lecho fluidizado: Partículas más gruesas de alúmina de 0.3 a 1.5 mm que no serán fluidizadas por su mayor peso y tamaño, pero que promueven el calentamiento y una mejor distribución del gas y del medio fluidizante, así como una buena fluidización y distribución de temperatura durante el proceso.
- El proceso debe llevarse a temperaturas por debajo del punto de fusión del Al.
- El ajuste de los parámetros del reactor se realizó buscando el tamaño de las partículas de cada componente y el flujo gaseoso más adecuado para obtener un lecho fluidizado estable.

3.3.2 MECANISMO DE DEPOSITACIÓN.

3.3.2.1 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA.

- Como muestra se empleó una sección de 10 x 10 mm de una placa de 2 mm de espesor.
- Lijado con papel abrasivo de SiC hasta malla 400.
- Secado con alcohol



3.3.2.2 OPERACIÓN DEL REACTOR.

- Fluidizar el sistema con 2 l/min Ar
 - Llevar el reactor a la T de trabajo,
 - Cerrar Ar y abrir mezcla reactiva,
 - Catalizar la formación de aluminuros con Yodo
 - Insertar la muestra en el seno del lecho fluidizado
 - Dejar la muestra el tiempo preestablecido de tratamiento
 - Retirar la muestra
 - Caracterización de la muestra aluminizada
-
- La T de trabajo corresponde a la indicada en el termopar tipo K insertado por la parte superior dentro del lecho fluidizado.
 - Durante el calentamiento se usa un pequeño flujo de Argón puro, que entra al reactor por la entrada de abajo. Cuando la temperatura de trabajo se alcanza y estabiliza, entonces se hace pasar la mezcla del gas Argón con el HCl y H₂.
 - De esta forma se formarán los vapores precursores de cloruros in situ en el reactor por la reacción entre el HCl y el polvo de aluminio. Al contacto del HCl + H₂ con el polvo de aluminio, se elimina la capa de óxido. Será posible observar la salida de gases blancos por la parte alta del reactor, que será indicativo de que se está llevando exitosamente la formación de cloruros de aluminio gaseosos. Los gases precursores de Al_xCl_y provocarán el depósito de aluminio sobre la superficie de la muestra de acero y como consecuencia la formación del depósito a través de reacciones químicas y mecanismos de difusión. Posteriormente se adiciona Yodo en polvo por la parte superior del reactor con la finalidad de catalizar la formación de aluminuros.
 - Las muestras a depositar se cuelgan de un alambre de acero por un pequeño orificio en una esquina de la muestra durante el tiempo preestablecido de tratamiento.
 - Es de suma importancia el control de la temperatura durante el calentamiento y durante los experimentos, debido a que si la temperatura de fusión del aluminio se alcanza, se provocará una aglomeración de los polvos que obstaculizará la fluidización dentro del reactor.



- La cantidad del vapor de cloruros se controlará por la velocidad de entrada de la mezcla reactiva, que tiene que ser ligeramente mayor que la necesaria para obtener la fluidización, para evitar la aglomeración de los polvos y asegurar una distribución adecuada de la temperatura y masa a través del reactor.

3.3.3- PRUEBAS REALIZADAS.

3.3.3.1. DETERMINACIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURA DEL HORNO.

A fin de construir el reactor de forma tal que se aproveche el perfil de temperatura del horno para situar la zona fluidizada y promover su homogeneidad térmica, se determinó el perfil de temperatura del horno.

Para ello se dejó estabilizar la temperatura en el controlador electrónico del horno, conectado a un termopar tipo “J”, localizado en un orificio en la parte central del horno, casi en contacto con el tubo de cuarzo. Posteriormente se mide la temperatura con un termopar externo tipo “K” que se introduce dentro del tubo de cuarzo por la parte superior, midiendo la temperatura en diferentes puntos a lo largo del tubo de cuarzo, esperando en cada medición un tiempo de estabilización de 2 min. Esta temperatura se registró mediante un multímetro digital con entrada de termopar tipo “K” y se consideró la temperatura real del horno.

3.3.3.2. Ajuste del tamaño de partículas del reactor.

Se evaluó la operación del reactor de lecho fluidizado con diferentes cantidades y granulometría de cada componente, estableciendo la estabilidad del lecho fluidizado a diferentes flujos de gas y distintas temperaturas.

3.3.3.3. Ajuste del flujo del gas para la depositación.

Después de evaluar la importancia del tamaño de partícula fue necesario establecer el flujo adecuado de trabajo, que debe basarse en la velocidad mínima de fluidización y en la expansión del lecho fluidizado a partir de este valor, los cuales se establecieron experimentalmente.



3.3.3.4. Pruebas de depositación.

Se realizaron pruebas preliminares a temperaturas de 580 °C, observando la estabilidad del lecho fluidizado y la temperatura con el tiempo, así como el depósito formado a diferentes tiempos de depósito. Se observaron depósitos muy pobres a tiempos menores a 20 min, por lo que se estableció trabajar a una

Temperatura más cercana al punto de fusión del Al y establecer tiempos de depósito entre 15 y 60 min.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATOS Y DEPÓSITOS.

Para la caracterización de los sustratos y los depósitos se utilizó un Difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D8 focus AXS (Advance X-Ray Solutions) y un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol, Modelo 6300. Los difractogramas de Rayos X se realizaron en un rango de 20° a 110°, a una velocidad 2°/min usando una radiación Cu $k\alpha$ para identificar la formación del depósito a diferentes condiciones.



CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. PREDICCIÓN TERMODINÁMICA.

Se calcularon las fases de equilibrio de la fase gaseosa para generar la atmósfera reactiva de aluminizado (gases precursores), así como el posible depósito a formarse, mediante el programa; FactSage 5.5® y la sub rutina "EQUILIB". A diferencia de trabajos anteriores se consideró la interacción existente entre la atmósfera de aluminizado y la capa pasivadora del acero inoxidable para la formación del depósito.

4.1.1. PREDICCIÓN DE GASES PRECURSORES

Mediante la predicción termodinámica se obtuvo que al poner en contacto el Al sólido y la mezcla de gases, a las condiciones de presión y temperatura del reactor, se forman principalmente 2 gases, como se puede observar en la Tabla 1 y la (figura 15), en el intervalo de 400 a 625 °C.

Tabla1. Principales compuestos formados a las condiciones de operación supuestas.

Temperatura (°C)	AlCl(g)	AlCl ₂ (g)	AlCl ₃ (g)	Al ₂ Cl ₆ (g)
400	4.00E-05	7.05E-05	1.08E+00	6.73E-01
425	1.05E-04	1.59E-04	1.30E+00	4.46E-01
450	2.52E-04	3.27E-04	1.47E+00	2.75E-01
475	5.62E-04	6.22E-04	1.59E+00	1.61E-01
500	1.18E-03	1.11E-03	1.65E+00	9.26E-02
525	2.34E-03	1.90E-03	1.69E+00	5.35E-02
550	4.45E-03	3.11E-03	1.71E+00	3.14E-02
575	8.12E-03	4.94E-03	1.72E+00	1.88E-02
600	1.43E-02	7.59E-03	1.72E+00	1.15E-02
625	2.42E-02	1.14E-02	1.71E+00	7.22E-03

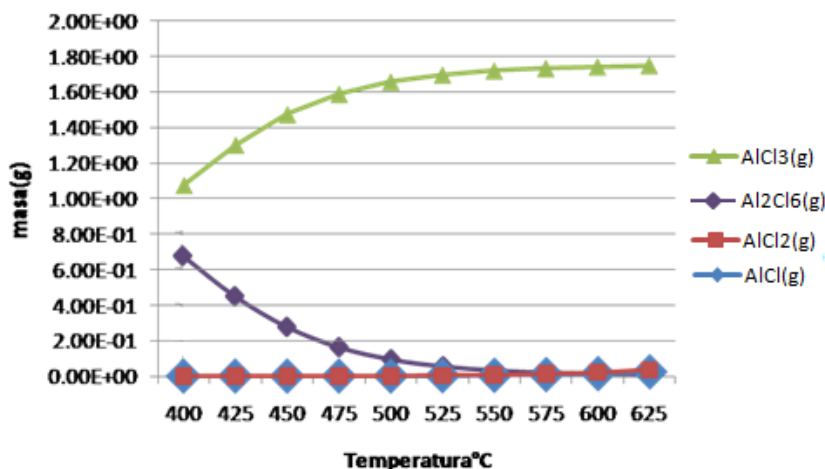


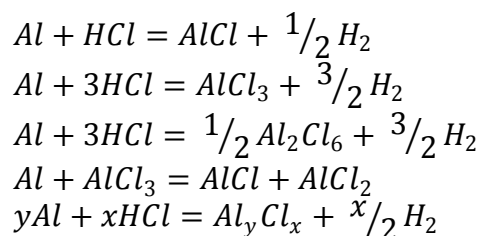
Fig. (15).Variación de la masa de gases precursores en relación a la temperatura del reactor.

Estos gases son: el compuesto AlCl_3 (g), que aumenta su concentración conforme aumenta la temperatura hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, y el compuesto Al_2Cl_6 (g), que se forma a temperaturas más bajas, pero conforme aumenta la Temperatura disminuye su concentración. Se observa una formación nula de los compuestos AlCl , AlCl_2 a las condiciones propuestas, pero se considera que a otras condiciones estos dos compuestos podrían ser considerables. Las condiciones termodinámicas a las cuales se realizaron los cálculos para cada intervalo de temperatura se muestran en el anexo "A". Puede considerarse que AlCl_3 (g), será el gas precursor predominante; sólo o mezclado con algunos de los otros cloruros de aluminio predichos termodinámicamente.

4.1.2. PREDICCIÓN DE LAS POSIBLES REACCIONES ENTRE LOS GASES

En base a los resultados encontrados, las reacciones posibles a ocurrir con la Mezcla de gases de Ar + 1.5 % HCl + 5.0 % H_2 +Al, son:

Reacciones:





4.1.3. PREDICCIÓN DE LA INTERACCIÓN DE LOS GASES PRECURSORES CON LA CAPA DE OXIDO DE CROMO.

Para la predicción del depósito a formarse se consideró en un primer plano la interacción de los gases precursores ($Al_2Cl_6(g)$, $AlCl_3(g)$) con la superficie del acero inoxidable, dicha superficie es una capa pasivadora de oxido de Cromo ($Cr_2O_3(s)$).

Los resultados obtenidos con programa termodinámico se muestran en la Tabla 2 y la (figura 16) y se observa que se forman los compuestos: $CrCl_2(s)$, $CrCl_3(s)$, cuando interaccionan los gases precursores y la capa de óxido de cromo.

Tabla2. Cloruros de cromo formados a las condiciones de operación supuestas.

Temperatura °C	$CrCl_3(s)$	$CrCl_2(s)$
400	2.08E-01	8.85E-05
450	2.07E-01	1.40E-03
500	2.01E-01	6.04E-03
550	2.01E-01	6.04E-03
600	1.24E-01	6.58E-02

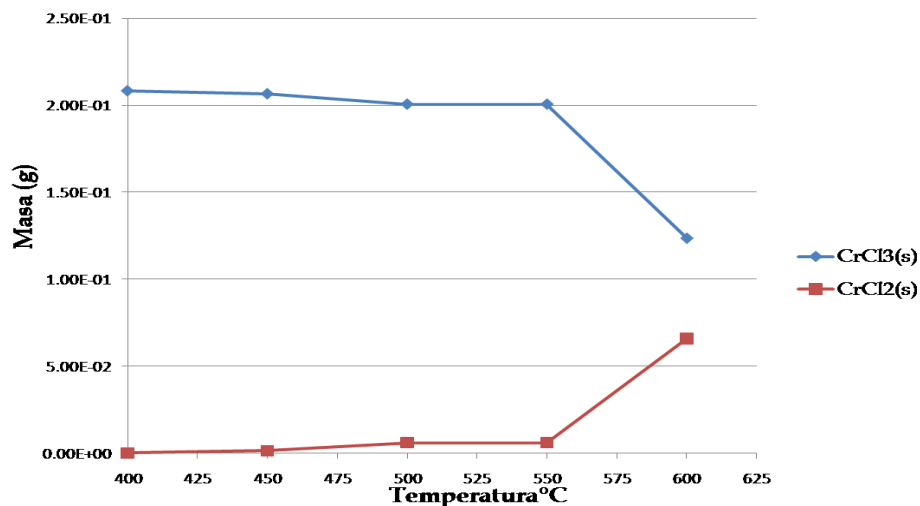


Fig. (16). Formación de cloruros de cromo

4.1.4. PREDICCIÓN DEL DEPÓSITO A FORMARSE.

Una vez obtenidos los resultados de la interacción de los gases precursores con el óxido de Cromo se procedió a calcular el posible depósito a formarse.

Para ello se consideró el compuesto intermetálico que se forma en un acero inoxidable 316, de acuerdo a lo encontrado en la caracterización por difracción de rayos X del sustrato, ver Sección 4.3.1.

La predicción termodinámica del depósito posible a formarse indica que al poner en contacto los gases precursores y el óxido de cromo se formara CrCl , pero cuando se estudia la interacción entre estos gases y el intermetálico del cual está formado el acero inoxidable (Fe, Cr, Ni), se observa que el Fe y el Ni se reducen para después formar aluminuros de Fe y Ni; por lo tanto, los posibles intermetálicos a formarse sobre el sustrato de acero inoxidable son los siguientes: FeAl_3 y NiAl_3 . En la (figura 17) se muestra como la formación de aluminuros de Fe y Ni es promovida termodinámicamente a las condiciones de trabajo.

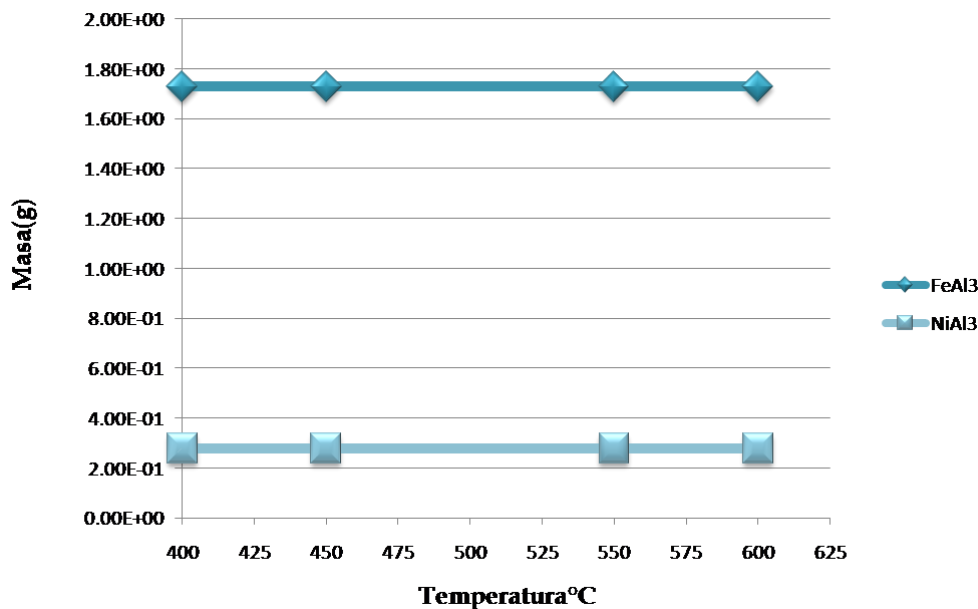


Fig. (17). Formación del depósito

4.2. AJUSTE DE PARÁMETROS DE OPERACIÓN DEL REACTOR

4.2.1. PERFIL DE TEMPERATURA DEL HORNO

En la (figura 18) se muestra la comparación del perfil de temperaturas del horno con el termopar del horno y el termopar externo.

Posteriormente se realizaron mediciones de temperaturas a diferentes distancias dentro del horno y a diferentes tiempos, ver (figura19).

En la Fig. (19) se observa que el horno tiene diferentes temperaturas a diferentes distancias, la zona intermedia (zona de trabajo) del horno se encuentra a mayor temperatura, por esta razón es de suma importancia mantener controlada la Temperatura durante las pruebas.

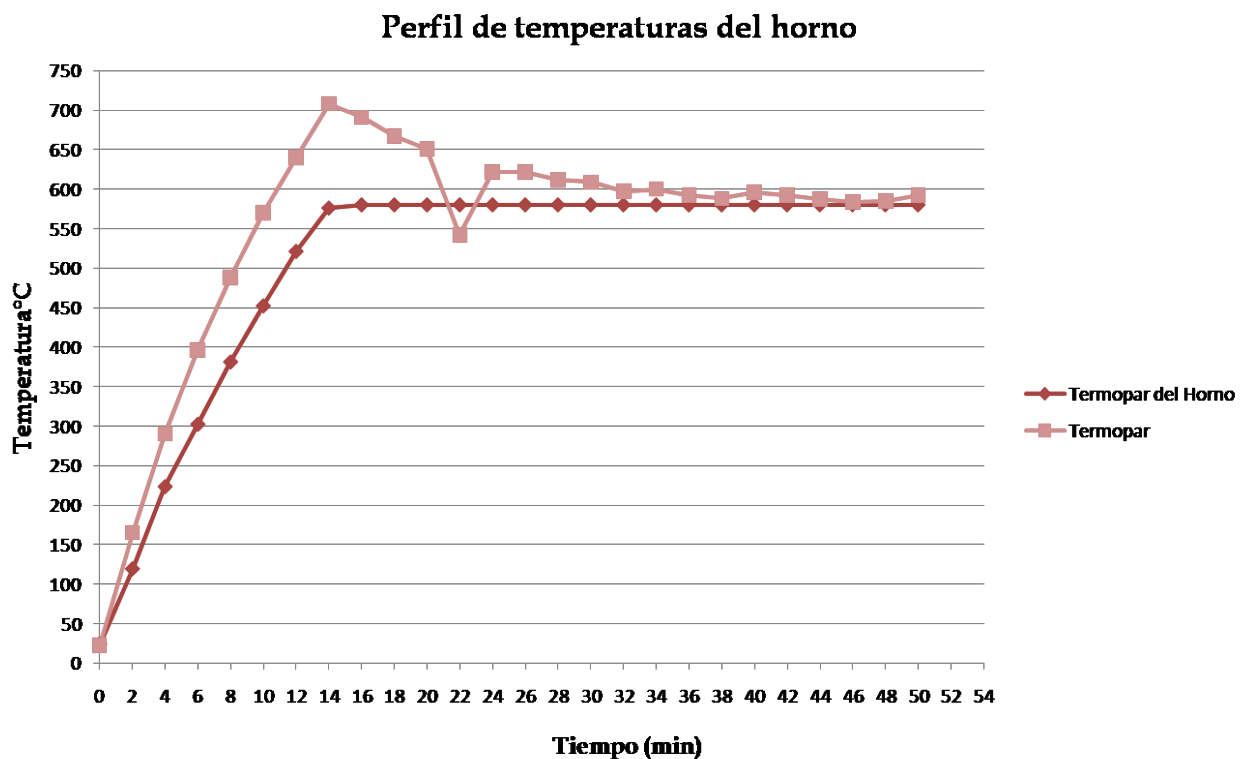


Fig. (18) Perfil de Temperatura del horno

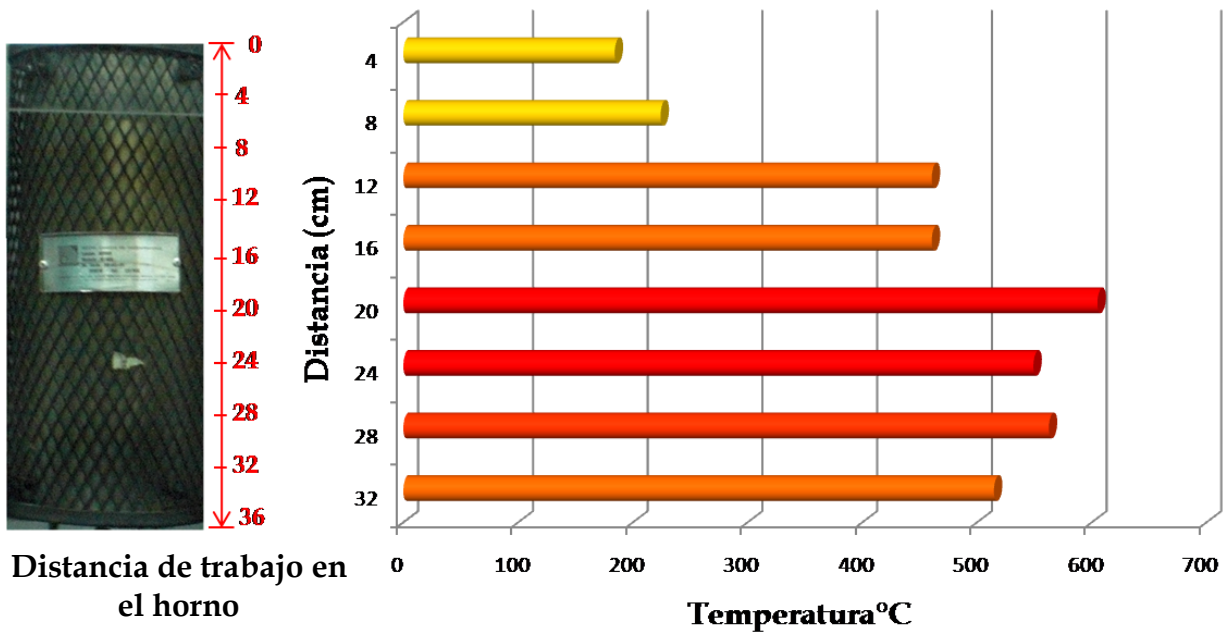


Fig. (19). Representación del Horno y su perfil de temperaturas.

4.2.2. AJUSTE DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS DEL REACTOR

Se evaluaron diferentes tamaños y cantidades de partícula, estableciéndose una cantidad de alúmina fina de 26.4 g y 10 g de Aluminio en polvo en granulometría de #-120 +150 mallas (partículas entre 63 y 160 μm), y de 36 g para la cama de alúmina gruesa con granulometría de #-20+30 mallas (entre 0.3 y 1.5 mm de diámetro), con lo cual se logra un lecho fluidizado homogéneo, lo cual es de suma importancia para lograr un proceso de depositación uniforme.

La conducta de la cama depende de las características de las partículas y de la velocidad del gas, vea la Fig. (20), donde se muestra una altura total de carga del reactor en estado estático (sin flujo de gas) de 12 cm. Se encontró que partículas más finas pueden ser arrastradas por el flujo de gas hacia fuera de la parte alta del reactor y partículas más gruesas no se separan tan fácilmente de la base de partículas más gruesas de alúmina.

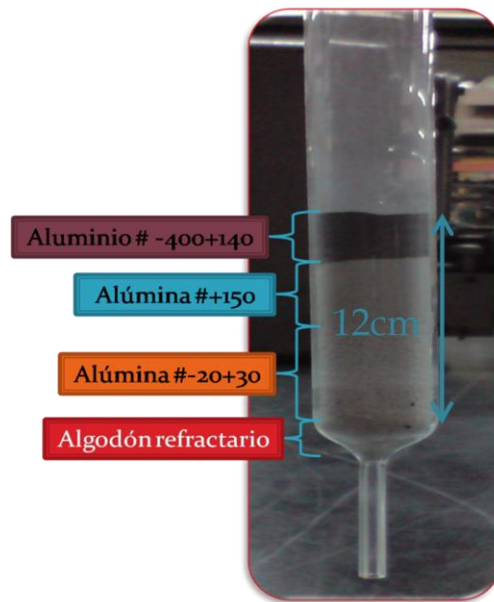


Fig. (20). Ajuste de tamaño de partícula

4.2.3. AJUSTE DEL FLUJO GASEOSO EN EL LECHO FLUIDIZADO

En la Fig. (21) se puede observar que se tiene un lecho fijo con un flujo de 0.4 l/min y al incrementar el flujo del lecho alcanza su velocidad mínima de fluidización a 0.5 l/min, en este punto se considera que el lecho ya está fluidizado; sin embargo no es suficiente este flujo debido a que se observa una mínima expansión del lecho, estableciendo el rango de trabajo entre 1 y 2 l/min observando a estas condiciones un burbujeo uniforme y mayor expansión.

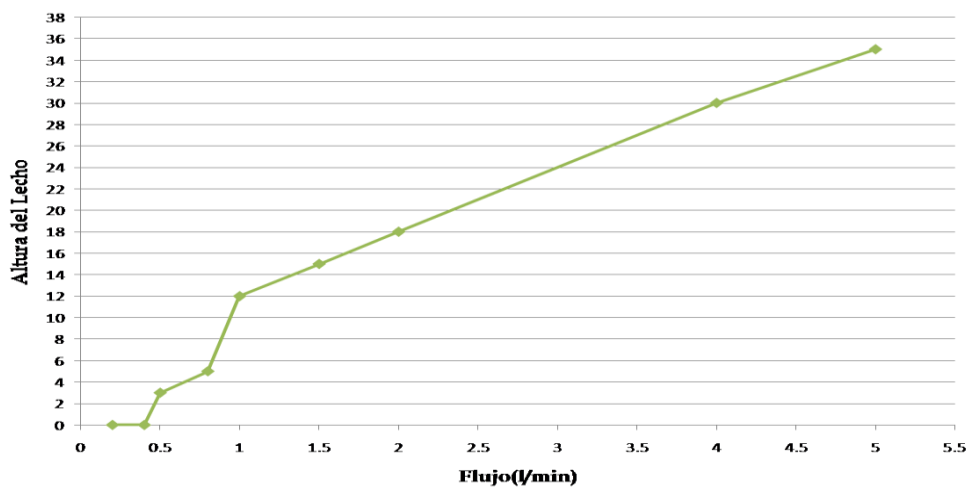


Fig. (21). Flujo vs Altura del lecho

Una vez establecidos y ajustados los parámetros del reactor, tales como perfiles de temperatura, tamaño de partículas y cantidad, flujo, se realizó un último ajuste de la medición de temperatura dentro del lecho para precisar la homogeneidad de la temperatura de trabajo. Se encontró que la temperatura del lecho es inestable hasta los 11min, posteriormente se mantiene constante como se muestra en la Fig. (22).

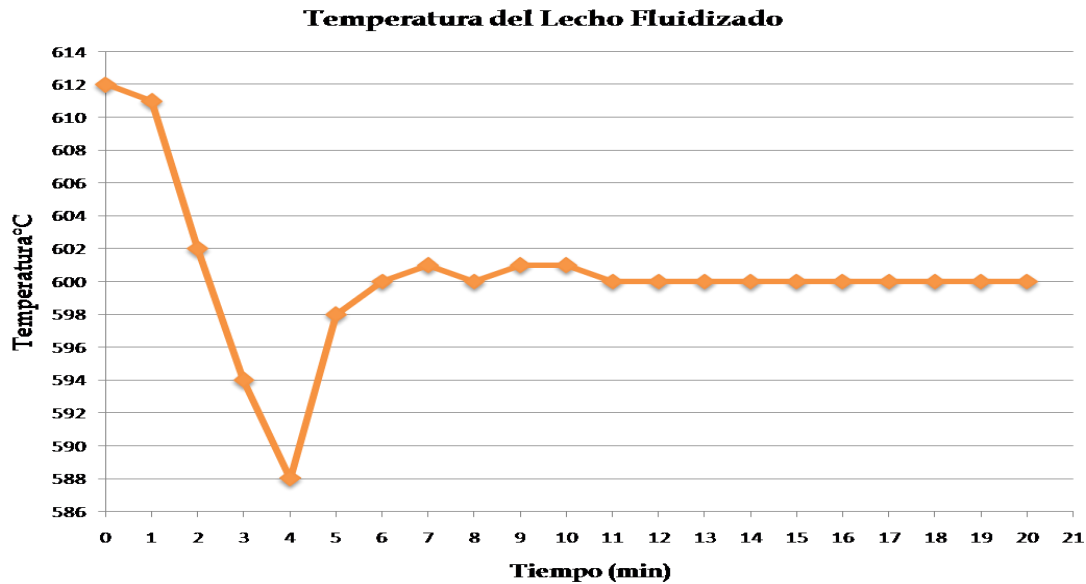


Fig. (22). Temperatura del Lecho Fluidizado

4.3. CARACTERIZACIÓN DE SUSTRATO Y DEPÓSITOS

El sustrato de acero inoxidable 316 fue caracterizado por Difracción de Rayos X (DR-X) y por microscopía electrónica de barrido (MEB), tanto en su forma original, como tras las diferentes pruebas de depositación a 580 y 600 °C.

4.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL SUSTRATO

Una de las piezas de placa de acero inoxidable a utilizar para las pruebas de recubrimiento se estudió por difracción de rayos X, obteniéndose el difractograma mostrado en la fig. 23. Se sabe que el acero tiene microestructura completamente

austenítica con distribución homogénea de los principales aleantes 18% Cr, 8% Ni y 2% Mo, y que básicamente el Cromo forma fácilmente una capa pasiva y delgada de óxido, aunque estos componentes podrían comportarse como metales puros en las reacciones con los cloruros gaseosos. Se identificó los picos obtenidos como el compuesto intermetálico $0.7\text{Fe}-0.19\text{Cr}-0.11\text{Ni}$.

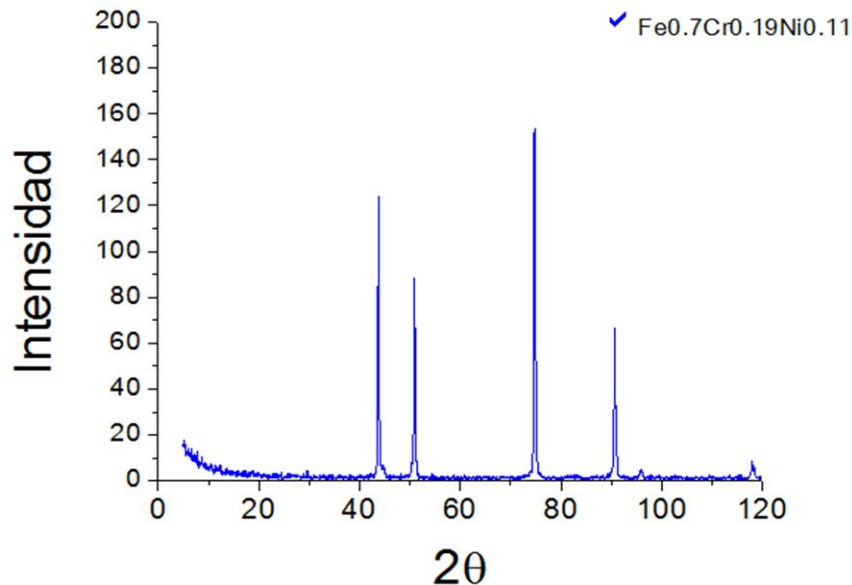


Fig. (23). Difractograma de acero inoxidable austenítico 316 sin aluminizar.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS DEPÓSITOS OBTENIDOS

4.3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Se utilizó esta técnica con el objetivo de corroborar la formación del depósito, su morfología y composición química mediante la técnica de EDS.

En las pruebas preliminares a una $T= 580^\circ\text{C}$ se observa ya la formación de un depósito no tan denso ni homogéneo al inicio de la depositación a 15min, Fig. (24a). El microanálisis de la zona marcada en la imagen corrobora el inicio del depósito, Fig. (24b), que además de los componentes primordiales del acero muestra la presencia de aluminio. En la Fig. (24c) se presenta una muestra

sometida también al proceso a $T= 580^{\circ}\text{C}$ y 30 min, encontrándose que de igual forma una depositación de partículas con Al muy incipiente.

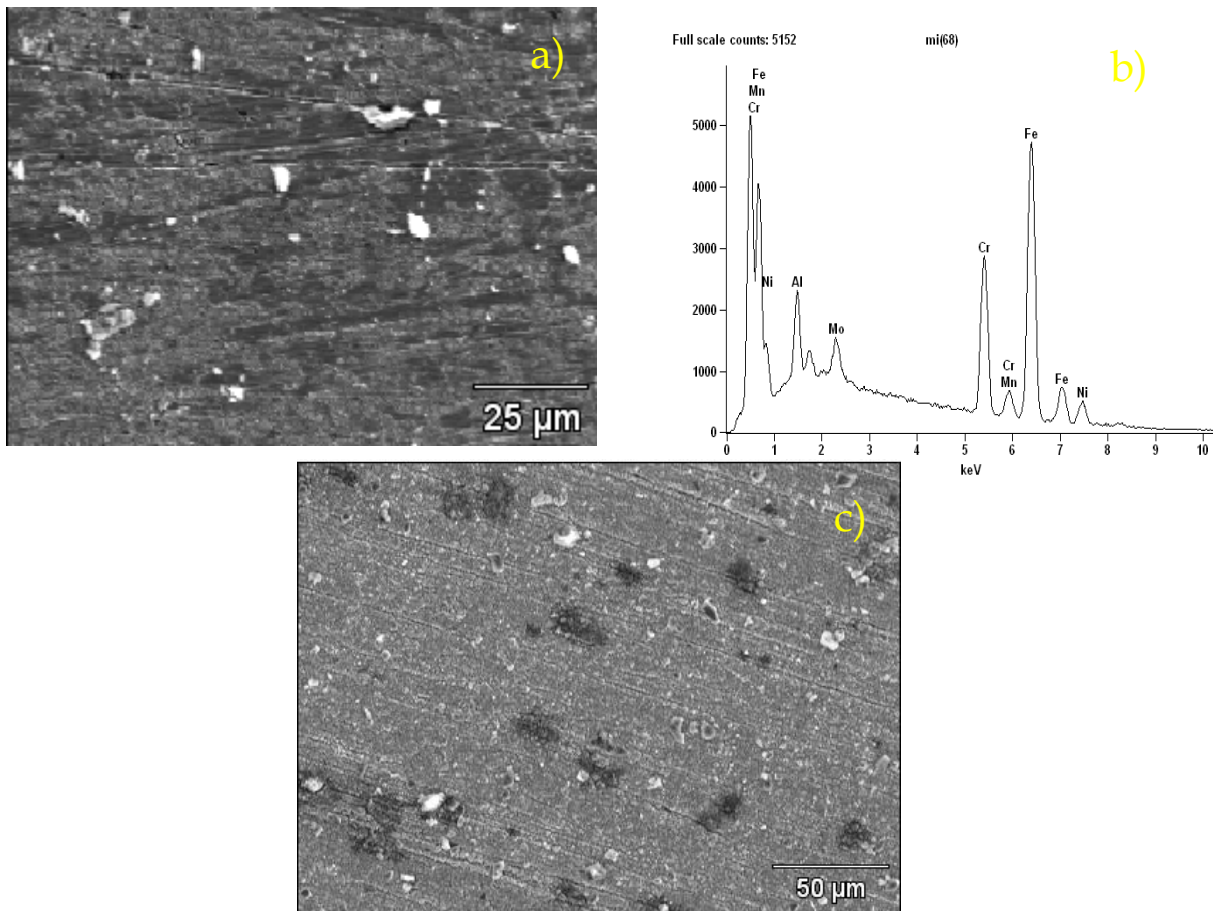


Fig.24 (a) Inicio de la formación del depósito a 15 min; (b) microanálisis puntual de la formación inicial del depósito, (c) Muestra sometida a depósito por 30 min.

En base a los resultados anteriores, donde se observó que no había la suficiente formación de depósito, se consideró catalizar las reacciones de depositación con adiciones de Yodo, así como la realización de las pruebas a una Temperatura un poco mayor, de 600°C .

Los depósitos obtenidos en las pruebas realizadas a a una $T=600^{\circ}\text{C}$ se muestran en las Figs. 25 y 26. En (25a) se observa como y con un tiempo de 30min ya se comienza a formar el deposito, aunque no tan homogéneo. Del lado izquierdo puede verse una zona con depósito y del lado derecho apenas indicios del mismo. En (b) y (c) se presenta el depósito obtenido en 1hr de tratamiento. En (b) se presenta claramente un depósito homogéneo con partículas de tamaños entre 3 y $5\mu\text{m}$ promedio, mientras que en (c) se observa a menores aumentos el depósito con partículas más grandes encima del mismo.

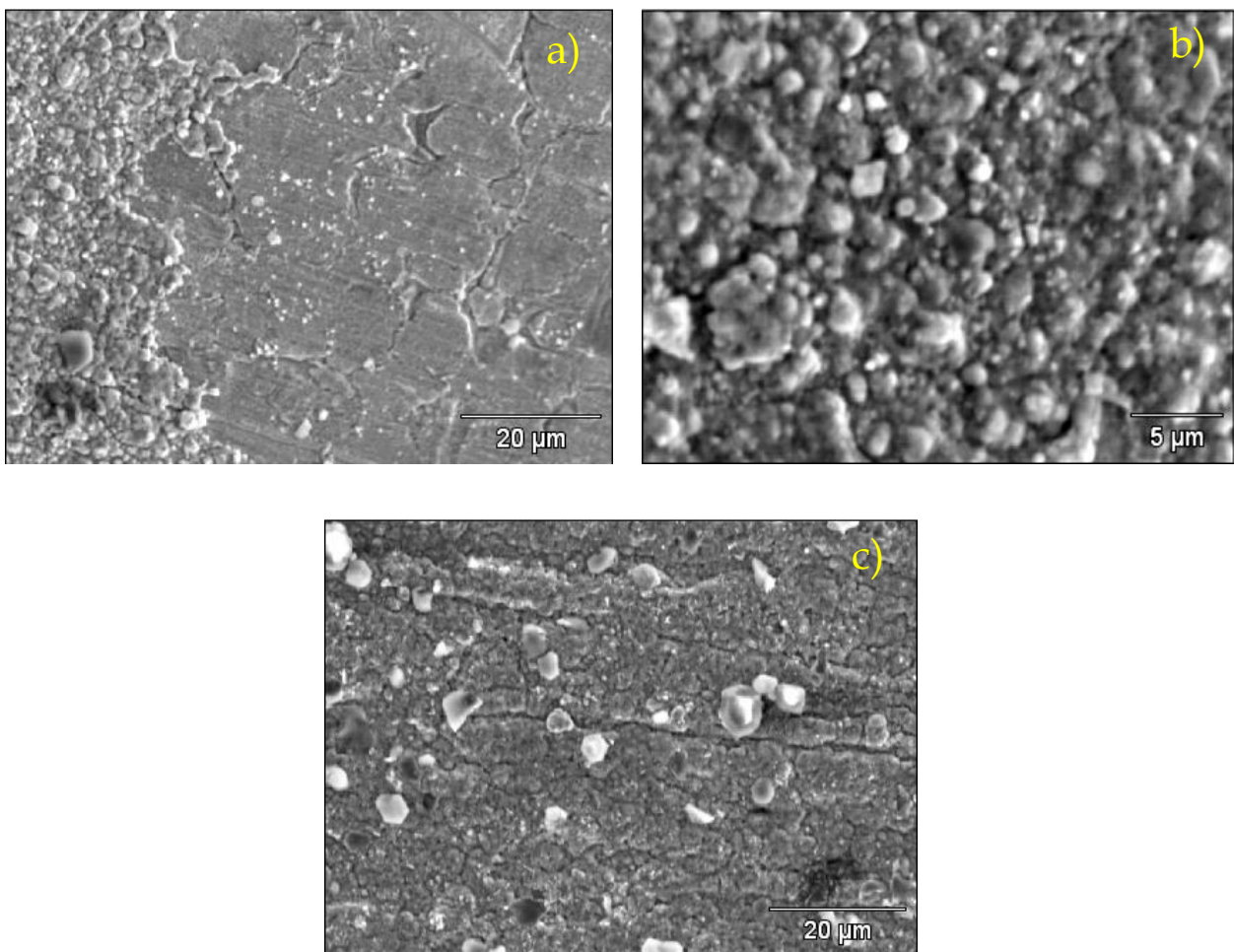


Fig.25. Depósito a 600°C . (a) Depósito incipiente en 30 min; (b) y (c) morfología del depósito homogéneo en 1 h.

En la Fig. 26 se observan zonas con depósito homogéneo y zonas sin depósito obtenidas en 1 h a 600 °C. En la Fig. (26a) se observa una sección con depósito homogéneo del lado izquierdo y del lado derecho se observa el sustrato de acero ya sin depósito. A menores aumentos en la Fig. (26b) se observan zonas con trozos del depósito aparentemente despegados, lo que da evidencia de que el depósito es quebradizo y tiene baja adherencia con el sustrato. En trabajos posteriores habrá que buscar la forma de lograr una mayor adherencia del depósito con el sustrato, y para la realización de estudios de la cinética de crecimiento del depósito, se deberá buscar una técnica para poder medir el espesor del depósito sin que se despegue, que podría ser una capa adicional, por ejemplo por niquelado.

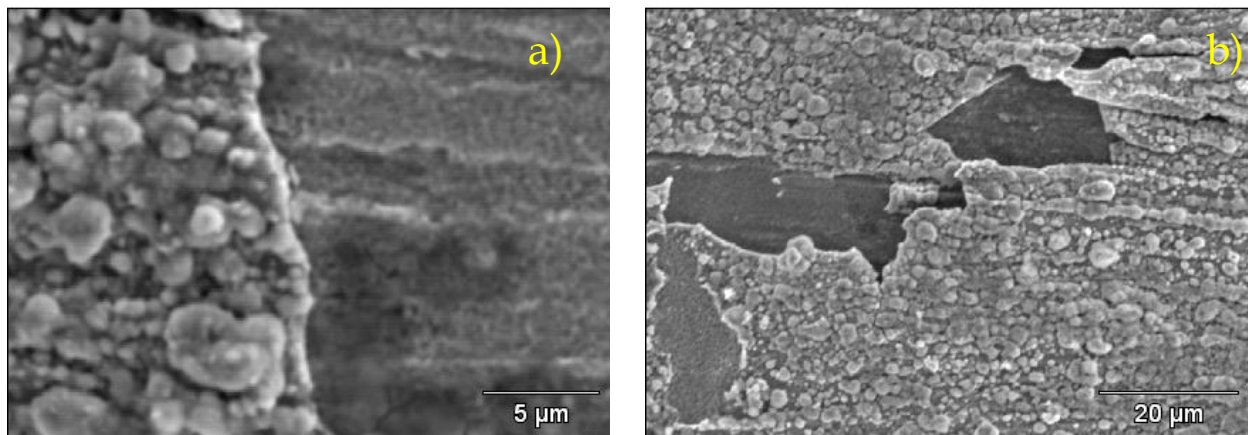


Fig.26 (a) depósito a 600°C, 1 hr ; (b) depósito quebradizo.

4.3.2.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS- X

Las muestras de acero sin aluminizar, y aluminizadas por tiempos de 15, 30 y 60 min a 600 °C fueron analizadas por Difracción de Rayos X. En la Fig. 27 se presenta la comparación de los difractogramas obtenidos. Se observa como conforme avanza el tiempo de procesamiento se van intensificando nuevos picos característicos de aluminuros de Fe, además de un óxido complejo y un aluminuro que no se pudo identificar en la base de datos, pero por datos de la literatura ⁽²⁸⁾ se trata de Fe_2Al_5 .

Cabe señalar que en las muestras sometidas a Difracción de Rayos X, no se tiene control del depósito en las zonas analizadas, por lo que es probable que se puedan analizar zonas con los picos del depósito considerablemente más intensas. Se

sugiere un estudio posterior de la cinética de deposición de aluminuros y su caracterización.

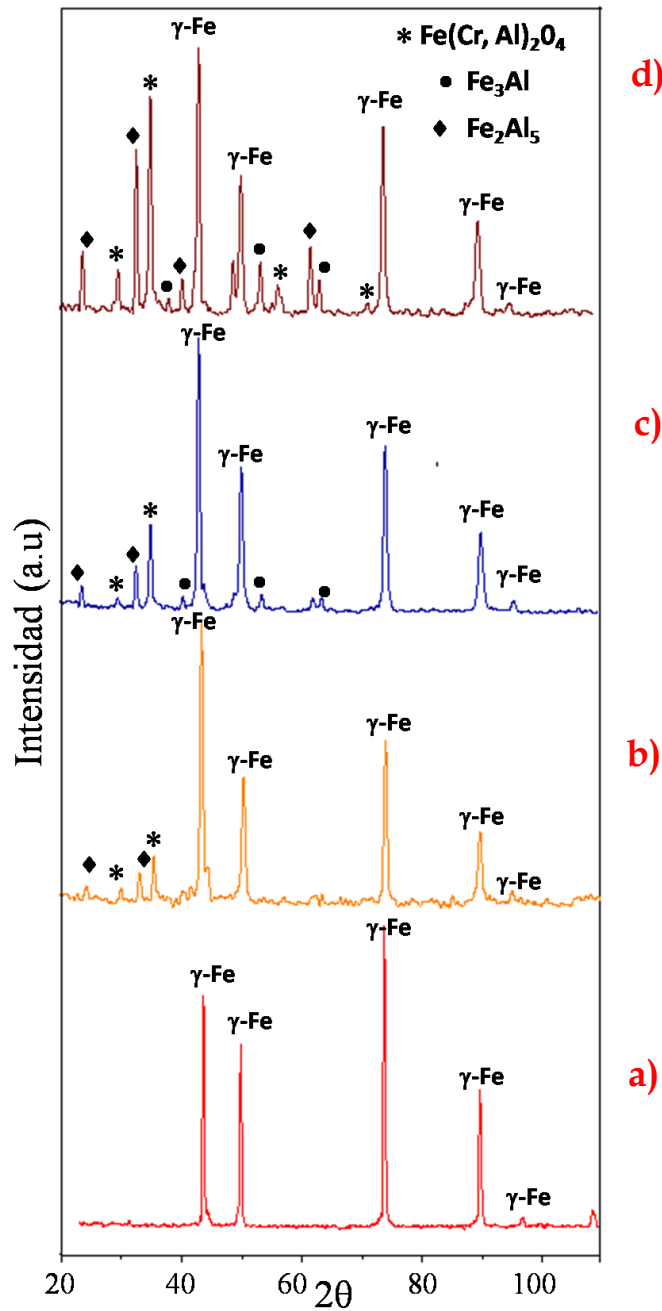


Fig. (27). Difractogramas de Rayos X sin y con diferentes tiempos de depósito. Se observan picos característicos de aluminuros de hierro. (a) Acero inoxidable 316; (b) Aluminizado a 15 min, T= 600°C; (c) Aluminizado a 30 min, T=600 °C; (d) Aluminizado a 1 hr, T=600 °C



Los estudios realizados permiten sugerir el fenómeno de depositación en 2 etapas, la nucleación de las primeras partículas del depósito sobre el sustrato, que al parecer puede resultar lento y un crecimiento posterior del depósito que al parecer se lleva a cabo con mayor velocidad, ambos aparentan acelerarse significativamente al aumentar la temperatura del proceso. Será necesario estudiar ambos fenómenos en detalle para determinar su cinética y su dependencia con los parámetros de operación.



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS

5.1. CONCLUSIONES

- 1) Se comprobó algunas ventajas del proceso de depositación química de vapor en lecho fluidizado (FB-CVD) para realizar recubrimientos, como son una zona fluidizada de distribución homogénea de temperatura además de una concentración uniforme de los gases, explicadas por una alta transferencia de masa a bajas temperaturas de operación.
- 2) Se identificó un lecho fijo con un flujo de 0.4 l/min y al incrementarlo alcanza su velocidad mínima de fluidización a 0.5 l/min, en este punto se observa que el lecho ya esta fluidizado; determinándose experimentalmente que el rango óptimo de trabajo es entre 1l/min y 2 l/min.
- 3) Mediante la predicción termodinámica con el paquete termodinámico FACT se obtuvo en diferentes etapas que:
 - a. Al poner en contacto la mezcla de gases de Ar + 1.5 % HCl + 5.0 % H₂ y el Al sólido se elimina la posible capa de óxido y puede formar los compuestos Al₂Cl₆ (g) y AlCl₃ (g), en un intervalo de temperatura de 400°C a 625°C.
 - b. A su vez al contacto con la capa pasivadora de Cr₂O₃(s) en la superficie del acero inoxidable forman CrCl₂(s), que incrementa su concentración conforme aumenta la temperatura o el compuesto CrCl₃(s), que por el contrario es menos estable al aumentar la temperatura y disminuye su concentración.
 - c. Al interaccionar los gases formados con el acero inoxidable 316, el Fe y Ni forman los aluminuros: FeAl₃ y NiAl₃.



- 4) Se observa claramente el inicio de la formación de núcleos del depósito a 600 °C y tiempos cortos de exposición, y a partir de cierto tiempo de proceso se identifica la formación de capas densas y homogéneas, como la observada a 1 h de prueba.
- 5) Se determinó un aumento considerable en los fenómenos de formación de cloruros gaseosos y de depositación al aumentar la temperatura de 580 a 600°C, además de un efecto catalizador importante para la formación de los cloruros al adicionar yodo, esperándose un aumento de los fenómenos de formación con el incremento de la temperatura, sin llegar al punto de fusión del polvo de Al.
- 6) Se identificó el depósito mediante DR-X, evidenciando que hay formación de dos aluminuros de hierro, Fe_3Al y Fe_2Al_5 , observándose claramente el crecimiento de sus picos en el difractograma conforme avanza el tiempo de proceso.
- 7) Se considera que el depósito se forma en 2 etapas, una etapa de nucleación de partículas independientes sobre el sustrato, que puede ser lento y podría determinarse una constante de activación, y una segunda etapa de crecimiento sobre una capa inicial homogénea, al parecer proporcional al tiempo de tratamiento.
- 8) Se determinó que la capa de aluminuros de hierro formada tiende a separarse del sustrato y aparenta ser quebradiza, lo cual deberá ser resuelto en su caso para obtener depósitos protectores del sustrato.



5.2- SUGERENCIAS

1. Al determinar que el aluminuro que se forma con el acero inoxidable 316 es quebradizo y de baja adherencia al sustrato, se requerirá determinar alguna técnica para corregir estos defectos, como algún depósito adicional, por ejemplo niquelado o en su caso observar el efecto de la composición del sustrato sobre ellos.
2. Se considera que el reactor debe mejorar su eficiencia de formación del depósito, aumentando aún más la temperatura, pero asegurando que el Al no llegue a su punto de fusión y cuidando que no se forme una capa muy gruesa de óxido de aluminio sobre los polvos de Al, por ejemplo con el uso permanente durante el calentamiento de Ar de alta pureza o con la renovación frecuente del polvo de aluminio.
3. Se sugiere evaluar las condiciones con la misma metodología establecida para reactores de mayores dimensiones, por ejemplo mayor diámetro del reactor.
4. Se sugiere desarrollar estudios para determinar la cinética completa de formación de la capa aluminizada en su etapa inicial y durante el crecimiento del depósito, así como su dependencia con los parámetros del proceso.
5. También sería deseable un estudio más detallado de las características químicas del depósito a formarse y si tiene dependencia con los parámetros de proceso, incluyendo la composición química del sustrato.
6. Después de establecer los parámetros de trabajo del reactor, el manejo del reactor es muy sencillo debido a que no requiere condiciones especiales como un reactor cerrado ni de condiciones diferentes a las atmosféricas, por lo es viable de ser escalado a escala industrial para hacer depósitos en forma mucho más simple y barata en piezas más grandes y de geometría compleja, por ejemplo para mejorar su resistencia a la corrosión.



CAPÍTULO 6

REFERENCIAS

- (1) Adrián Inchaurreza Zavala. Aceros inoxidables. LIMUSA. 410pp. México 1989.
- (2) Pat L. Mangonon, Diseño y selección de materiales. Pearson Education México 2001.
- (3) www.cendi.org.mx consulta en agosto de 2008.
- (4) Zurek J, Wessel E, Niewolak L, Schmitz T-K Kern F, Singheiser L, Quadackers WJ. *Corros Sci.*, 2004; No. 46, pp. 2301-17.
- (5) Ishitsuka T, Inoue Y, Ogawa H. *Oxid M11*. Zhan Y, Pint BA, Haynes JA, Tortorelli PF. *Oxid Met*, 2004; No. 62(1/2), pp. 103-20.
- (6) Zhan Y, Pint BA, Haynes JA, Tortorelli PF. *Oxid Met*, 2004; No. 62(1/2), pp. 103-20.
- (7) Wright IG, Pint BA, Tortorelli PF. *Oxid Met*, 2001; No. 55(3/4), pp. 333-5.
- (8) Han, Cho WD. *Oxid Met*, 2002; No. 58(3/4), pp. 391-413.
- (9) Wang, Chen, Leu. *Mater Sci Eng A*, 2003, No. 357, pp. 27-38.
- (10) Dueñas Pérez Ana María. "*Análisis de la evolución microestructural de los aceros grado maquinaria (AISI 4140 y AISI 9840) durante el temple en un lecho fluidizado alumina-aire*". Tesis de Maestría, ESQIE-IPN, 2006.
- (11) Constantin Vahlas, Bri Gitte Caussat, Philippe Serp, George N. Angelopoulos. "*Principles and application on CVD powder technology*". *Materials Science and Engineering R* 53, (2006), pp. 1-72 .
- (12) Lau KH, Sanjurjo A, Wood BJ. *Surf Coat Tech* 1992; No. 54/55, pp. 234-40.
- (13) Perez FJ, Hierro MP, Pedraza F, Gomez C, Carpintero MC. "*Aluminizing and chromizing bed treatment by CVD in a fluidized bed reactor on austenitic stainless steels*", *Surf Coat Technol*, 1999; No. 120-121, pp. 151-7.
- (14) Perez FJ, Hierro MP, Pedraza F, Gomez C, Carpintero MC, Trilleros JA. "*Kinetic studies of Cr and Al deposition using CVD-FBR on different metallic substrates*", *Surf Coat Technol*, 1999; No. 122, pp. 281-9.
- (15) Voudouris N, Christoglou Ch, Angelopoulos GN. "*Formation of aluminide coatings on nickel by a fluidised bed CVD process*", *Surf Coat Technol.*, 2001; No. 141, pp. 275-82.



-
- (16) Christoglou Ch, Voudouris N, Angelopoulos GN. *Surf Coat Technol.*, 2002; No. 155, pp. 51-8.
- (17) Stefan Kinkel GN, Angelopoulos DC. Papamantellos and Winfried Dahl. *Steel Res.*, 1995; No. 66, pp. 318-24.
- (18) Sanjurjo A, Lau K, Wood B. *Surf Coat Technol.*, 1992; No. 54/55, pp.219-23.
- (19) Tsipas DN, Anthymidis KG, Flitris Y. *J Mater Process Technol.*, 2003; No. 134, pp. 145-52.
- (20) Anthymidis KG, Stergioudis E, Tsipas DN. *Mater Lett.*, 2001; No. 51, pp. 156-60.
- (21) Anthymidis KG, Stergioudis G, Tsipas DN. *Sci Tech Adv Mater.*, 2002; No. 3, pp. 303-11.
- (22) Anthymidis KG, Maragoudakis N, Stergioudis G, Haidar O, Tsipas DN. *Mater Lett.*, 2003; No. 57, pp. 2399-403.
- (23) Ji G, Grosdidier T, Liao HL, Morniroli J-P, Coddet C. *Intermetallics*, 2005; No. 13, pp. 596-607.
- (24) Totemier TC, Wright RN, Swank WD. *Intermetallics*, 2004; No. 12, pp.1335-44.
- (25) J.M. Brossard, M.P. Hierro, L. Sánchez, F.J. Bolívar, F.J. Pérez. ***“Thermodynamical analysis of Al and Si halide gaseous precursors in CVD, Review and approximation for deposition and moderate temperature in FBR-CVD process”***, *Surface & Coatings Technology*, (2006).
- (26) Octavio Rodríguez- Edgar Casal Álvarez. Principios de fluidización, Puebla, México. 2006.
- (27) J. Casal Fregara, ***introducción al comportamiento hidrodinámico de los lechos fluidizados***, seminarios: “fluidizacion” Universitat politècnica de Catalunya, Barcelona, España 1986.
- (28) F.J. Pérez, M.P hierro, J.A. Trilleros, M.C. Carpintero, L. SáNchez, J.M. Brossard, F.J. Bolívar. ***“iron alumínide coatings on ferritic steel by CVD- FBR technology”***.2005



ANEXO A
“CONDICIONES TERMODINÁMICAS PARA LA FORMACIÓN DE GASES
PRECURSORES”



Page 1 - 400 K

1.5 HCl + 5 H₂ + 98 Ar + 924 Al =

T = 400.00 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 3.4136E+03 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
HCl	5.47E+01
H ₂	1.01E+01
Ar	3.91E+03
Al	2.49E+04

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: Gas	gr		atm
Ar_FACT	9.80E+01	9.80E-01	9.42E-01
H ₂ _FACT	2.90E-01	2.90E-03	5.53E-02
Al ₂ C ₁₆ _FACT	1.67E+00	1.67E-02	2.40E-03
AlCl ₃ _FACT	7.59E-04	7.59E-06	2.18E-06
AlCl ₂ _FACT	1.02E-12	1.02E-14	4.01E-15
HCl_FACT	2.71E-13	2.71E-15	2.85E-15
AlCl_FACT	1.07E-13	1.07E-15	6.58E-16
H_FACT	8.18E-27	8.18E-29	3.11E-27
AlH_FACT	1.82E-28	1.82E-30	2.50E-30
Al_FACT	7.92E-35	7.92E-37	1.13E-36
Cl_FACT	2.79E-38	2.79E-40	3.02E-40
Cl ₂ _FACT	1.94E-51	1.94E-53	1.05E-53
Al ₂ _FACT	5.88E-53	5.88E-55	4.18E-55
TOTAL :	1.31E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s)_FACT	2.49E+04	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.61E+04	2.26E+06	4.98E+04	-1.77E+07	3.41E+03



Page 1 - 450 K

1.5 HCl + 5 H2 + 98 Ar + 924 Al =

T = 450.00 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 3.8403E+03 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
HCl	5.47E+01
H2	1.01E+01
Ar	3.91E+03
Al	2.49E+04

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: Gas	gr		atm
Ar_FACT	9.80E+01	9.80E-01	9.42E-01
H2_FACT	2.90E-01	2.90E-03	5.53E-02
Al2Cl6_FACT	1.66E+00	1.66E-02	2.39E-03
AlCl3_FACT	6.41E-03	6.41E-05	1.85E-05
AlCl2_FACT	1.61E-10	1.61E-12	6.30E-13
HCl_FACT	1.68E-11	1.68E-13	1.77E-13
AlCl_FACT	2.56E-11	2.56E-13	1.57E-13
H_FACT	1.22E-23	1.22E-25	4.65E-24
AlH_FACT	1.01E-24	1.01E-26	1.39E-26
Al_FACT	4.73E-30	4.73E-32	6.74E-32
Cl_FACT	2.25E-33	2.25E-35	2.44E-35
Cl2_FACT	3.67E-45	3.67E-47	1.99E-47
Al2_FACT	6.55E-46	6.55E-48	4.66E-48
TOTAL :	1.47E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s)_FACT	2.49E+04	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.66E+04	3.58E+06	5.29E+04	-2.02E+07	3.84E+03



Page 1 - 500 K

1.5 HCl + 5 H2 + 98 Ar + 924 Al =

T = 500.00 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 4.2672E+03 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
HCl	5.47E+01
H2	1.01E+01
Ar	3.91E+03
Al	2.49E+04

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: Gas	gr		atm
Ar_FACT	9.80E+01	9.80E-01	9.42E-01
H2_FACT	2.90E-01	2.90E-03	5.53E-02
Al2Cl6_FACT	1.63E+00	1.63E-02	2.35E-03
AlCl3_FACT	3.47E-02	3.47E-04	9.99E-05
AlCl2_FACT	9.00E-09	9.00E-11	3.53E-11
AlCl_FACT	2.01E-09	2.01E-11	1.24E-11
HCl_FACT	4.54E-10	4.54E-12	4.78E-12
H_FACT	4.27E-21	4.27E-23	1.63E-21
AlH_FACT	9.90E-22	9.90E-24	1.36E-23
Al_FACT	3.11E-26	3.11E-28	4.43E-28
Cl_FACT	1.90E-29	1.90E-31	2.06E-31
Cl2_FACT	3.81E-40	3.81E-42	2.06E-42
Al2_FACT	2.81E-40	2.81E-42	2.00E-42
TOTAL :	1.64E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s) FACT	2.49E+04	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.71E+04	4.92E+06	5.57E+04	-2.29E+07	4.27E+03



Page 1 - 550 K

1.5 HCl + 5 H2 + 98 Ar + 924 Al =

T = 550.00 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 4.6946E+03 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
HCl	5.47E+01
H2	1.01E+01
Ar	3.91E+03
Al	2.49E+04

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: Gas	gr		atm
Ar_FACT	9.80E+01	9.80E-01	9.42E-01
H2_FACT	2.90E-01	2.90E-03	5.53E-02
Al2Cl6_FACT	1.54E+00	1.54E-02	2.21E-03
AlCl3_FACT	1.34E-01	1.34E-03	3.85E-04
AlCl2_FACT	2.36E-07	2.36E-09	9.25E-10
AlCl_FACT	7.01E-08	7.01E-10	4.31E-10
HCl_FACT	6.63E-09	6.63E-11	6.98E-11
H_FACT	5.17E-19	5.17E-21	1.97E-19
AlH_FACT	2.74E-19	2.74E-21	3.75E-21
Al_FACT	4.12E-23	4.12E-25	5.85E-25
Cl_FACT	3.08E-26	3.08E-28	3.34E-28
Al2_FACT	1.12E-35	1.12E-37	8.00E-38
Cl2_FACT	4.75E-36	4.75E-38	2.57E-38
TOTAL :	1.80E+05	1.00E+00	1.00E+00
	g		ACTIVITY
Al(s) FACT	2.49E+04		1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.76E+04	6.28E+06	5.83E+04	-2.58E+07	4.69E+03



Page 1 - 600 K

1.5 HCl + 5 H2 + 98 Ar + 924 Al =

T = 600.00 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 5.1232E+03 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
HCl	5.47E+01
H2	1.01E+01
Ar	3.91E+03
Al	2.49E+04

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: Gas	gr		atm
Ar_FACT	9.80E+01	9.80E-01	9.42E-01
H2_FACT	2.90E-01	2.90E-03	5.53E-02
Al2Cl6_FACT	1.29E+00	1.29E-02	1.85E-03
AlCl3_FACT	3.83E-01	3.83E-03	1.10E-03
AlCl2_FACT	3.40E-06	3.40E-08	1.33E-08
AlCl_FACT	1.31E-06	1.31E-08	8.07E-09
HCl_FACT	6.04E-08	6.04E-10	6.36E-10
H_FACT	2.84E-17	2.84E-19	1.08E-17
AlH_FACT	2.94E-17	2.94E-19	4.03E-19
Al_FACT	1.63E-20	1.63E-22	2.32E-22
Cl_FACT	1.43E-23	1.43E-25	1.55E-25
Al2_FACT	7.62E-32	7.62E-34	5.42E-34
Cl2_FACT	1.18E-32	1.18E-34	6.36E-35
TOTAL :	1.97E+05	1.00E+00	1.00E+00
	g		ACTIVITY
Al(s) FACT	2.49E+04		1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.81E+04	7.68E+06	6.07E+04	-2.88E+07	5.12E+03



Page 1 - 650 K

1.5 HCl + 5 H2 + 98 Ar + 924 Al =

T = 650.00 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 5.5536E+03 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
HCl	5.47E+01
H2	1.01E+01
Ar	3.91E+03
Al	2.49E+04

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: Gas	gr		atm
Ar_FACT	9.80E+01	9.80E-01	9.41E-01
H2_FACT	2.90E-01	2.90E-03	5.52E-02
AlCl3_FACT	8.16E-01	8.16E-03	2.35E-03
Al2Cl6_FACT	8.53E-01	8.53E-03	1.23E-03
AlCl2_FACT	2.96E-05	2.96E-07	1.16E-07
AlCl_FACT	1.49E-05	1.49E-07	9.14E-08
HCl_FACT	3.74E-07	3.74E-09	3.93E-09
H_FACT	8.44E-16	8.44E-18	3.21E-16
AlH_FACT	1.52E-15	1.52E-17	2.09E-17
Al_FACT	2.57E-18	2.57E-20	3.65E-20
Cl_FACT	2.49E-21	2.49E-23	2.69E-23
Al2_FACT	1.32E-28	1.32E-30	9.35E-31
Cl2_FACT	8.00E-30	8.00E-32	4.33E-32
TOTAL :	2.13E+05	1.00E+00	1.00E+00
	g		ACTIVITY
Al(s) FACT	2.49E+04		1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.87E+04	9.10E+06	6.30E+04	-3.19E+07	5.55E+03



ANEXO B "INTERACCIÓN DE GASES PRECURSORES CON LA SUPERFICIE DEL SUSTRATO (Cr₂O₃)"



Page 1 - 400 C

(gram) 7.05E-5 AlCl₂ + 1.08E+00 AlCl₃ + 6.73E-1 Al₂Cl₆ + .1 Cr₂O₃ =
(400,1,g,#1) (400,1,g,#1) (400,1,g,#1) (400,1,s,#1)

T = 673.15 K
P = 1.0000E+00 atm
V = -2.4384E-01 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY atm
AlCl ₂ (g)	7.05E-05			
AlCl ₃ (g)	1.08E+00			
Al ₂ Cl ₆ (g)	6.73E-01			
Cr ₂ O ₃ (s)	1.00E-01			
PHASE: gas_real				
Al ₂ Cl ₆ _FACT	9.50E+01	9.50E-01	9.50E-01	9.05E-01
AlCl ₃ _FACT	4.96E+00	4.96E-02	4.96E-02	9.46E-02
AlCl ₂ _FACT	3.56E-12	3.56E-14	3.56E-14	9.24E-14
Cl FACT	2.85E-13	2.85E-15	2.85E-15	2.04E-14
Cl ₂ _FACT	1.46E-13	1.46E-15	1.46E-15	5.22E-15
AlCl FACT	2.21E-20	2.21E-22	2.21E-22	8.98E-22
OAlCl FACT	1.98E-24	1.98E-26	1.98E-26	6.40E-26
Cr FACT	1.81E-32	1.81E-34	1.81E-34	8.84E-34
CrO ₂ Cl ₂ _FACT	2.01E-33	2.01E-35	2.01E-35	3.30E-35
ClO FACT	1.06E-36	1.06E-38	1.06E-38	5.23E-38
O FACT	4.53E-39	4.53E-41	4.53E-41	7.20E-40
Al FACT	1.25E-40	1.25E-42	1.25E-42	1.18E-41
CrO FACT	9.03E-41	9.03E-43	9.03E-43	3.38E-42
O ₂ _FACT	1.61E-45	1.61E-47	1.61E-47	1.28E-46
AlO FACT	1.40E-45	1.40E-47	1.40E-47	8.28E-47
Cl ₂ O FACT	3.07E-46	3.07E-48	3.07E-48	8.98E-48
CrO ₂ _FACT	5.59E-47	5.59E-49	5.59E-49	1.69E-48
Al ₂ O FACT	4.70E-51	4.70E-53	4.70E-53	1.71E-52
(AlO) ₂ _FACT	2.20E-58	2.20E-60	2.20E-60	6.49E-60
CrO ₃ _FACT	1.83E-58	1.83E-60	1.83E-60	4.66E-60
AlO ₂ _FACT	4.90E-60	4.90E-62	4.90E-62	2.11E-61
ClO ₂ _FACT	1.40E-63	1.40E-65	1.40E-65	5.26E-65
TOTAL :	8.71E+01	1.00E+00	1.00E+00	1.00E+00
g				
CrCl ₃ (s)_FACT	2.08E-01			1.00E+00
Al ₂ O ₃ _corundum(alpha)(s4)_FACT	6.71E-02			1.00E+00
CrCl ₂ (s)_FACT	8.85E-05			1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
6.77E-01	-7.02E+02	-7.44E-01	-2.01E+02	-2.44E-01



Page 1 - 450 C

(gram) 3.27E-4 AlCl2 + 1.47E+0 AlCl3 + 2.75E-1 Al2Cl6 + 2.52E-4 AlCl + .1 Cr2O3 =
 (450,1,g,#1) (450,1,g,#1) (450,1,g,#1) (450,1,g,#1) (450,1,s,#1)

T = 723.15 K
 P = 1.0000E+00 atm
 V = -3.2936E-01 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr			
AlCl2(g)	3.27E-04			
AlCl3(g)	1.47E+00			
Al2Cl6(g)	2.75E-01			
AlCl(g)	2.52E-04			
Cr2O3(s)	1.00E-01			
		EQUIL	MASS	
		AMOUNT	FRACTION	FUGACITY
		gr		atm
PHASE: gas_real				
Al2Cl6_FACT	8.94E+01	8.94E-01	8.09E-01	
AlCl3_FACT	1.06E+01	1.06E-01	1.91E-01	
AlCl2_FACT	4.48E-11	4.48E-13	1.10E-12	
Cl_FACT	9.77E-12	9.77E-14	6.64E-13	
Cl2_FACT	7.75E-12	7.75E-14	2.64E-13	
AlCl_FACT	6.57E-19	6.57E-21	2.54E-20	
OAlCl_FACT	3.85E-22	3.85E-24	1.18E-23	
CrO2Cl2_FACT	2.17E-29	2.17E-31	3.37E-31	
Cr_FACT	6.15E-30	6.15E-32	2.85E-31	
ClO_FACT	6.96E-33	6.96E-35	3.26E-34	
O_FACT	2.67E-35	2.67E-37	4.03E-36	
CrO_FACT	5.73E-37	5.73E-39	2.03E-38	
Al_FACT	5.88E-38	5.88E-40	5.26E-39	
O2_FACT	1.06E-40	1.06E-42	8.02E-42	
AlO_FACT	6.34E-42	6.34E-44	3.55E-43	
Cl2O_FACT	1.22E-41	1.22E-43	3.38E-43	
CrO2_FACT	3.41E-42	3.41E-44	9.80E-44	
Al2O_FACT	1.19E-47	1.19E-49	4.10E-49	
CrO3_FACT	1.94E-52	1.94E-54	4.67E-54	
(AlO)2_FACT	6.49E-54	6.49E-56	1.82E-55	
AlO2_FACT	8.64E-55	8.64E-57	3.53E-56	
ClO2_FACT	2.38E-57	2.38E-59	8.50E-59	
Al2_FACT	1.72E-68	1.72E-70	7.69E-70	
TOTAL :	9.32E+01	1.00E+00	1.00E+00	
				ACTIVITY
		g		
CrCl3(s)_FACT	2.07E-01			1.00E+00
Al2O3_corundum(alpha)(s4)_FACT	6.71E-02			1.00E+00
CrCl2(s)_FACT	1.40E-03			1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
1.18E+00	-8.39E+02	-8.73E-01	-2.08E+02	-3.29E-01



Page 1 - 500 C

(gram) 1.18E-3 AlCl + 1.11E-3 AlCl₂ + 1.65 AlCl₃ + 9.26E-2 Al₂Cl₆ + .1 Cr₂O₃ =
 (500,1,g,#1) (500,1,g,#1) (500,1,g,#1) (500,1,g,#1) (500,1,s,#1)

T = 773.15 K

P = 1.0000E+00 atm

V = -3.5991E-01 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
AlCl (g)	1.18E-03
AlCl ₂ (g)	1.11E-03
AlCl ₃ (g)	1.65E+00
Al ₂ Cl ₆ (g)	9.26E-02
Cr ₂ O ₃ (s)	1.00E-01

PHASE: gas_real	EQUIL AMOUNT gr	MASS FRACTION	FUGACITY atm
Al ₂ Cl ₆ _FACT	7.98E+01	7.98E-01	6.65E-01
AlCl ₃ _FACT	2.02E+01	2.02E-01	3.35E-01
Cl FACT	2.19E-10	2.19E-12	1.37E-11
AlCl ₂ _FACT	4.00E-10	4.00E-12	9.08E-12
Cl ₂ _FACT	2.54E-10	2.54E-12	7.94E-12
AlCl FACT	1.25E-17	1.25E-19	4.45E-19
OAlCl FACT	3.86E-20	3.86E-22	1.09E-21
CrO ₂ Cl ₂ _FACT	7.58E-26	7.58E-28	1.09E-27
Cr FACT	1.02E-27	1.02E-29	4.37E-29
ClO FACT	1.55E-29	1.55E-31	6.69E-31
O FACT	5.45E-32	5.45E-34	7.57E-33
CrO FACT	1.24E-33	1.24E-35	4.05E-35
Al FACT	1.25E-35	1.25E-37	1.03E-36
O ₂ _FACT	1.82E-36	1.82E-38	1.26E-37
Cl ₂ O FACT	1.30E-37	1.30E-39	3.31E-39
CrO ₂ _FACT	5.43E-38	5.43E-40	1.43E-39
AlO FACT	9.83E-39	9.83E-41	5.07E-40
Al ₂ O FACT	1.07E-44	1.07E-46	3.40E-46
CrO ₃ _FACT	3.78E-47	3.78E-49	8.38E-49
(AlO) ₂ _FACT	5.09E-50	5.09E-52	1.31E-51
AlO ₂ _FACT	3.34E-50	3.34E-52	1.26E-51
ClO ₂ _FACT	6.86E-52	6.86E-54	2.26E-53
Al ₂ _FACT	1.11E-64	1.11E-66	4.58E-66
O ₃ _FACT	5.43E-68	5.43E-70	2.51E-69
TOTAL :	9.97E+01	1.00E+00	1.00E+00
	g		ACTIVITY
CrCl ₃ (s)_FACT	2.01E-01		1.00E+00
Al ₂ O ₃ _corundum(alpha) (s4)_FACT	6.71E-02		1.00E+00
CrCl ₂ (s) FACT	6.04E-03		1.00E+00

Cp_EQUIL J.K-1	H_EQUIL J	S_EQUIL J.K-1	G_EQUIL J	V_EQUIL litre
1.62E+00	-8.53E+02	-8.57E-01	-1.91E+02	-3.60E-01



Page 1 - 550 C

(gram) 1.18E-3 AlCl + 1.11E-3 AlCl₂ + 1.65 AlCl₃ + 9.26E-2 Al₂Cl₆ + .1 Cr₂O₃ =
 (550,1,g,#1) (550,1,g,#1) (550,1,g,#1) (550,1,g,#1) (550,1,s,#1)

T = 823.15 K
 P = 1.0000E+00 atm
 V = -3.2672E-01 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr			
AlCl(g)	1.18E-03			
AlCl ₂ (g)	1.11E-03			
AlCl ₃ (g)	1.65E+00			
Al ₂ Cl ₆ (g)	9.26E-02			
Cr ₂ O ₃ (s)	1.00E-01			
		EQUIL	MASS	
		AMOUNT	FRACTION	FUGACITY
		gr		atm
PHASE: gas_real				
AlCl ₃ _FACT	3.43E+01		3.43E-01	5.11E-01
Al ₂ Cl ₆ _FACT	6.57E+01		6.57E-01	4.89E-01
Cl_FACT	3.50E-09		3.50E-11	1.96E-10
Cl ₂ _FACT	5.59E-09		5.59E-11	1.57E-10
AlCl ₂ _FACT	2.66E-09		2.66E-11	5.40E-11
AlCl_FACT	1.62E-16		1.62E-18	5.15E-18
OAlCl_FACT	2.23E-18		2.23E-20	5.65E-20
CrO ₂ Cl ₂ _FACT	1.09E-22		1.09E-24	1.40E-24
Cr_FACT	9.54E-26		9.54E-28	3.64E-27
ClO_FACT	1.45E-26		1.45E-28	5.60E-28
O_FACT	4.76E-29		4.76E-31	5.91E-30
CrO_FACT	1.13E-30		1.13E-32	3.31E-32
O ₂ _FACT	1.06E-32		1.06E-34	6.57E-34
Al_FACT	1.35E-33		1.35E-35	9.92E-35
Cl ₂ O_FACT	4.78E-34		4.78E-36	1.09E-35
CrO ₂ _FACT	2.97E-34		2.97E-36	7.01E-36
AlO_FACT	6.33E-36		6.33E-38	2.92E-37
Al ₂ O_FACT	4.03E-42		4.03E-44	1.14E-43
CrO ₃ _FACT	1.94E-42		1.94E-44	3.85E-44
AlO ₂ _FACT	3.77E-46		3.77E-48	1.27E-47
(AlO) ₂ _FACT	1.33E-46		1.33E-48	3.08E-48
ClO ₂ _FACT	4.77E-47		4.77E-49	1.40E-48
Al ₂ _FACT	2.29E-61		2.29E-63	8.41E-63
O ₃ _FACT	8.82E-62		8.82E-64	3.65E-63
TOTAL :	1.06E+02		1.00E+00	1.00E+00
		g		ACTIVITY
CrCl ₃ (s)_FACT	2.01E-01			1.00E+00
Al ₂ O ₃ _corundum(alpha)(s4)_FACT	6.71E-02			1.00E+00
CrCl ₂ (s)_FACT	6.04E-03			1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
1.78E+00	-7.46E+02	-7.23E-01	-1.51E+02	-3.27E-01



Page 1 - 600 C

(gram) 1.43E-2 AlCl + 7.59E-3 AlCl2 + 1.72 AlCl3 + 1.15E-2 Al2Cl6 + .1 Cr2O3 =
 (600,1,g,#1) (600,1,g,#1) (600,1,g,#1) (600,1,g,#1) (600,1,s,#1)

T = 873.15 K
 P = 1.0000E+00 atm
 V = -2.9780E-01 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
AlCl (g)	1.43E-02
AlCl2 (g)	7.59E-03
AlCl3 (g)	1.72E+00
Al2Cl6 (g)	1.15E-02
Cr2O3 (s)	1.00E-01

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: gas_real	gr		atm
AlCl3_FACT	5.18E+01	5.18E-01	6.83E-01
Al2Cl6_FACT	4.82E+01	4.82E-01	3.17E-01
Cl2_FACT	8.78E-08	8.78E-10	2.18E-09
Cl_FACT	4.16E-08	4.16E-10	2.06E-09
AlCl2_FACT	1.34E-08	1.34E-10	2.41E-10
AlCl_FACT	1.48E-15	1.48E-17	4.17E-17
OAlCl_FACT	8.06E-17	8.06E-19	1.81E-18
CrO2Cl2_FACT	7.60E-20	7.60E-22	8.61E-22
ClO_FACT	6.63E-24	6.63E-26	2.26E-25
Cr_FACT	5.42E-24	5.42E-26	1.83E-25
O_FACT	2.05E-26	2.05E-28	2.25E-27
CrO_FACT	5.05E-28	5.05E-30	1.31E-29
O2_FACT	2.56E-29	2.56E-31	1.41E-30
Cl2O_FACT	7.29E-31	7.29E-33	1.47E-32
CrO2_FACT	6.75E-31	6.75E-33	1.41E-32
Al_FACT	8.13E-32	8.13E-34	5.29E-33
AlO_FACT	1.93E-33	1.93E-35	7.90E-35
CrO3_FACT	3.36E-38	3.36E-40	5.90E-40
Al2O_FACT	7.12E-40	7.12E-42	1.79E-41
AlO2_FACT	1.52E-42	1.52E-44	4.53E-44
ClO2_FACT	1.03E-42	1.03E-44	2.69E-44
(AlO)2_FACT	1.37E-43	1.37E-45	2.80E-45
O3_FACT	3.26E-56	3.26E-58	1.19E-57
Al2_FACT	1.74E-58	1.74E-60	5.65E-60
TOTAL :	1.14E+02	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
CrCl3 (s)_FACT	1.24E-01	1.00E+00
Al2O3_corundum(alpha) (s4)_FACT	6.71E-02	1.00E+00
CrCl2 (s)_FACT	6.58E-02	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
2.68E+00	-7.14E+02	-6.06E-01	-1.85E+02	-2.98E-01



ANEXO C "INTERACCIÓN DE GASES PRECURSORES Y EL SUSTRATO"



Page 1 - 450 C

(gram) 1.18E+3 AlCl + 1.11E+3 AlCl₂ + 1.65 AlCl₃ + 9.26E-2 Al₂Cl₆ + Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} + .1 CrCl₃ + .1 CrCl₂ =

T = 723.15 K
P = 1.0000E+00 atm
V = 4.5523E+02 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
AlCl	1.18E+03
AlCl ₂	1.11E+03
AlCl ₃	1.65E+00
Al ₂ Cl ₆	9.26E-02
Fe _{0.7} Cr _{0.19} Ni _{0.11}	1.00E+00
CrCl ₃	1.00E-01
CrCl ₂	1.00E-01

PHASE: gas_real	EQUIL AMOUNT gr	MASS FRACTION	FUGACITY atm
Al ₂ Cl ₆ _FACT	8.94E+01	8.94E-01	8.09E-01
AlCl ₃ _FACT	1.06E+01	1.06E-01	1.91E-01
AlCl ₂ _FACT	6.59E-04	6.59E-06	1.62E-05
AlCl_FACT	1.42E-04	1.42E-06	5.50E-06
Al_FACT	1.88E-16	1.88E-18	1.68E-17
FeAl ₂ Cr ₁₈ _FACT	2.09E-15	2.09E-17	1.28E-17
Cl_FACT	6.64E-19	6.64E-21	4.51E-20
FeCl ₂ _FACT	3.55E-20	3.55E-22	6.76E-22
Cr_FACT	1.35E-20	1.35E-22	6.26E-22
NiAl ₂ Cr ₁₈ _FACT	3.88E-24	3.88E-26	2.36E-26
Al ₂ _FACT	1.75E-25	1.75E-27	7.82E-27
Cl ₂ _FACT	3.58E-26	3.58E-28	1.22E-27
AlCl ₆ Fe_FACT	6.91E-27	6.91E-29	5.64E-29
Fe_FACT	4.80E-28	4.80E-30	2.07E-29
FeCl ₃ _FACT	7.36E-29	7.36E-31	1.09E-30
NiCl ₂ _FACT	5.14E-29	5.14E-31	9.56E-31
NiCl_FACT	1.15E-30	1.15E-32	2.93E-32
FeCl_FACT	1.42E-31	1.42E-33	3.75E-33
Ni_FACT	4.06E-33	4.06E-35	1.67E-34
(FeCl ₂) ₂ _FACT	4.25E-37	4.25E-39	4.04E-39
(FeCl ₃) ₂ _FACT	1.88E-55	1.88E-57	1.40E-57
TOTAL :	1.10E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s)_FACT	4.41E+02	1.00E+00
FeAl ₃ (s)_FACT	1.73E+00	1.00E+00
NiAl ₃ (s)_FACT	2.77E-01	1.00E+00
Cr(s)_FACT	2.53E-01	1.00E+00

Cp_EQUIL J.K-1	H_EQUIL J	S_EQUIL J.K-1	G_EQUIL J	V_EQUIL litre
2.97E+03	-8.23E+06	5.30E+03	-1.21E+07	4.55E+02
4.45E+03	-7.86E+06	5.78E+03	-1.26E+07	6.30E+02



Page 1 - 500 C

(gram) 1.18E+3 AlCl + 1.11E+3 AlCl₂ + 1.65 AlCl₃ + 9.26E-2 Al₂Cl₆ + Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} + .1 CrCl₃ + .1 CrCl₂ =

T = 773.15 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 5.2884E+02 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
AlCl	1.18E+03
AlCl ₂	1.11E+03
AlCl ₃	1.65E+00
Al ₂ Cl ₆	9.26E-02
Fe _{0.7} Cr _{0.19} Ni _{0.11}	1.00E+00
CrCl ₃	1.00E-01
CrCl ₂	1.00E-01

PHASE: gas_real	EQUIL AMOUNT gr	MASS FRACTION	FUGACITY atm
Al ₂ Cl ₆ _FACT	7.98E+01	7.98E-01	6.64E-01
AlCl ₃ _FACT	2.02E+01	2.02E-01	3.35E-01
AlCl ₂ _FACT	3.28E-03	3.28E-05	7.44E-05
AlCl_FACT	8.40E-04	8.40E-06	2.99E-05
Al_FACT	6.86E-15	6.86E-17	5.64E-16
FeAl ₂ Cl ₈ _FACT	2.50E-14	2.50E-16	1.41E-16
Cl_FACT	2.68E-17	2.68E-19	1.68E-18
FeCl ₂ _FACT	2.57E-18	2.57E-20	4.50E-20
Cr_FACT	1.03E-18	1.03E-20	4.41E-20
Al ₂ _FACT	3.37E-23	3.37E-25	1.39E-24
NiAl ₂ Cl ₈ _FACT	1.31E-22	1.31E-24	7.35E-25
Cl ₂ _FACT	3.77E-24	3.77E-26	1.18E-25
Fe_FACT	1.30E-25	1.30E-27	5.18E-27
AlCl ₆ Fe_FACT	6.36E-25	6.36E-27	4.78E-27
FeCl ₃ _FACT	1.59E-26	1.59E-28	2.17E-28
NiCl ₂ _FACT	1.27E-26	1.27E-28	2.17E-28
NiCl_FACT	4.37E-28	4.37E-30	1.03E-29
FeCl_FACT	6.96E-29	6.96E-31	1.69E-30
Ni_FACT	2.35E-30	2.35E-32	8.87E-32
(FeCl ₂) ₂ _FACT	4.29E-34	4.29E-36	3.76E-36
(FeCl ₃) ₂ _FACT	1.78E-51	1.78E-53	1.22E-53
TOTAL :	1.17E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s)_FACT	4.41E+02	1.00E+00
FeAl ₃ (s)_FACT	1.73E+00	1.00E+00
NiAl ₃ (s)_FACT	2.77E-01	1.00E+00
Cr(s)_FACT	2.53E-01	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre

3.72E+03	-8.06E+06	5.52E+03	-1.23E+07	5.29E+02
----------	-----------	----------	-----------	----------



Page 1 - 550 C

(gram) 1.18E+3 AlCl + 1.11E+3 AlCl₂ + 1.65 AlCl₃ + 9.26E-2 Al₂Cl₆ + Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} + .1 CrCl₃ + .1 CrCl₂ =

T = 823.15 K
P = 1.0000E+00 atm
V = 6.2966E+02 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
AlCl	1.18E+03
AlCl ₂	1.11E+03
AlCl ₃	1.65E+00
Al ₂ Cl ₆	9.26E-02
Fe _{0.7} Cr _{0.19} Ni _{0.11}	1.00E+00
CrCl ₃	1.00E-01
CrCl ₂	1.00E-01

PHASE: gas_real	EQUIL AMOUNT gr	MASS FRACTION	FUGACITY atm
AlCl ₃ _FACT	3.43E+01	3.43E-01	5.11E-01
Al ₂ Cl ₆ _FACT	6.56E+01	6.56E-01	4.88E-01
AlCl ₂ _FACT	1.33E-02	1.33E-04	2.69E-04
AlCl_FACT	4.04E-03	4.04E-05	1.28E-04
Al_FACT	1.68E-13	1.68E-15	1.23E-14
FeAl ₂ Cl ₈ _FACT	1.94E-13	1.94E-15	9.77E-16
Cl_FACT	7.02E-16	7.02E-18	3.93E-17
Cr_FACT	4.86E-17	4.86E-19	1.85E-18
FeCl ₂ _FACT	1.09E-16	1.09E-18	1.71E-18
Al ₂ _FACT	3.54E-21	3.54E-23	1.30E-22
NiAl ₂ Cl ₈ _FACT	2.53E-21	2.53E-23	1.27E-23
Cl ₂ _FACT	2.24E-22	2.24E-24	6.28E-24
Fe_FACT	1.86E-23	1.86E-25	6.60E-25
AlCl ₆ Fe_FACT	3.07E-23	3.07E-25	2.06E-25
NiCl ₂ _FACT	1.59E-24	1.59E-26	2.44E-26
FeCl ₃ _FACT	1.73E-24	1.73E-26	2.12E-26
NiCl_FACT	8.21E-26	8.21E-28	1.73E-27
FeCl_FACT	1.63E-26	1.63E-28	3.54E-28
Ni_FACT	6.51E-28	6.51E-30	2.20E-29
(FeCl ₂) ₂ _FACT	1.77E-31	1.77E-33	1.38E-33
(FeCl ₃) ₂ _FACT	5.05E-48	5.05E-50	3.09E-50
NiFe ₂ Cl ₈ _FACT	1.03E-68	1.03E-70	4.52E-71
TOTAL :	1.25E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s)_FACT	4.41E+02	1.00E+00
FeAl ₃ (s)_FACT	1.73E+00	1.00E+00
NiAl ₃ (s)_FACT	2.77E-01	1.00E+00
Cr(s)_FACT	2.53E-01	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre



Page 1 - 600 C

(gram) 1.18E+3 AlCl + 1.11E+3 AlCl₂ + 1.65 AlCl₃ + 9.26E-2 Al₂Cl₆ + Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} + .1 CrCl₃ + .1 CrCl₂ =

T = 873.15 K

P = 1.0000E+00 atm

V = 7.5537E+02 litre

STREAM CONSTITUENTS	AMOUNT/gr
AlCl	1.18E+03
AlCl ₂	1.11E+03
AlCl ₃	1.65E+00
Al ₂ Cl ₆	9.26E-02
Fe _{0.7} Cr _{0.19} Ni _{0.11}	1.00E+00
CrCl ₃	1.00E-01
CrCl ₂	1.00E-01

	EQUIL AMOUNT	MASS FRACTION	FUGACITY
PHASE: gas_real	gr		atm
AlCl ₃ _FACT	5.18E+01	5.18E-01	6.82E-01
Al ₂ Cl ₆ _FACT	4.81E+01	4.81E-01	3.17E-01
AlCl ₂ _FACT	4.43E-02	4.43E-04	7.93E-04
AlCl_FACT	1.61E-02	1.61E-04	4.52E-04
Al_FACT	2.90E-12	2.90E-14	1.89E-13
FeAl ₂ Cl ₈ _FACT	9.84E-13	9.84E-15	4.39E-15
Cl_FACT	1.26E-14	1.26E-16	6.26E-16
Cr_FACT	1.51E-15	1.51E-17	5.08E-17
FeCl ₂ _FACT	2.92E-15	2.92E-17	4.05E-17
Al ₂ _FACT	2.22E-19	2.22E-21	7.20E-21
Cl ₂ _FACT	8.10E-21	8.10E-23	2.01E-22
NiAl ₂ Cl ₈ _FACT	2.89E-20	2.89E-22	1.28E-22
Fe_FACT	1.53E-21	1.53E-23	4.82E-23
AlCl ₆ Fe_FACT	8.29E-22	8.29E-24	4.92E-24
NiCl ₂ _FACT	1.12E-22	1.12E-24	1.52E-24
FeCl ₃ _FACT	1.04E-22	1.04E-24	1.12E-24
NiCl_FACT	8.46E-24	8.46E-26	1.58E-25
FeCl_FACT	2.02E-24	2.02E-26	3.88E-26
Ni_FACT	9.73E-26	9.73E-28	2.91E-27
(FeCl ₂) ₂ _FACT	3.35E-29	3.35E-31	2.32E-31
(FeCl ₃) ₂ _FACT	5.02E-45	5.02E-47	2.71E-47
NiFe ₂ Cl ₈ _FACT	1.59E-64	1.59E-66	6.15E-67
TOTAL :	1.33E+05	1.00E+00	1.00E+00

	g	ACTIVITY
Al(s)_FACT	4.41E+02	1.00E+00
FeAl ₃ (s)_FACT	1.73E+00	1.00E+00
NiAl ₃ (s)_FACT	2.77E-01	1.00E+00
Cr(s)_FACT	2.53E-01	1.00E+00

Cp_EQUIL	H_EQUIL	S_EQUIL	G_EQUIL	V_EQUIL
J.K-1	J	J.K-1	J	litre
4.72E+03	-7.62E+06	6.05E+03	-1.29E+07	7.55E+02