



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA EN METALURGIA Y MATERIALES**

**“Depósito, caracterización y
desempeño de películas delgadas
de óxido de cromo en la
protección de aleaciones ferrosas
en atmósferas carburizantes”**

Tesis Doctoral

Presenta:

M. en C. Lizbeth Melo Máximo

Asesores de Tesis:

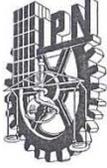
Dra. Olimpia Salas Martínez

Dr. Víctor Manuel López Hirata

México D.F.

Agosto, 2014





**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 14:00 horas del día 23 del mes de Junio del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

“Depósito, caracterización y desempeño de películas delgadas de óxido de cromo en la protección de aleaciones ferrosas en atmósferas carburizantes”.

Presentada por el alumno:

<u> MELO </u>	<u> MÁXIMO </u>	<u> LIZBETH </u>							
Apellido paterno	Apellido materno	Nombre(s)							
Con registro: <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"> <tr> <td>B</td> <td>1</td> <td>1</td> <td>0</td> <td>6</td> <td>7</td> <td>8</td> </tr> </table>			B	1	1	0	6	7	8
B	1	1	0	6	7	8			

aspirante de:

 DOCTORA EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

<u> Lopez Hirata Victor M. </u> DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA	<u> DRA. OLIMPIA SALAS MARTINEZ </u>
<u> DRA. ELSA MIRIAM MARCE ESTRADA </u>	<u> DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES </u>
<u> DR. JOAQUÍN ESTEBAN OSEGUERA PEÑA </u>	<u> DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ </u>

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


SECRETARÍA DE
ING. MIGUEL ÁNGEL ÁLVAREZ GÓMEZ CA
INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA
E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DIRECCIÓN



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 4 del mes de Julio del año 2014, la que suscribe Lizbeth Melo Máximo alumna del Programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Materiales, con número de registro B110678, adscrita a la sección de estudios de posgrado e investigación – ESIQIE, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Víctor Manuel López Hirata y de la Dra. Olimpia Salas Martínez cede los derechos del trabajo titulado “Deposito, caracterización y desempeño de películas delgadas de óxido de cromo en la protección de aleaciones ferrosas en atmosferas carburizantes”, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y de los directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección nimbus3600@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Lizbeth Melo Máximo
Nombre y firma

Agradecimientos

Al instituto politécnico nacional y a la escuela Superior de Ingeniería Química e industrias Extractivas, la sección de estudios de Posgrado e investigación y al departamento de Ingeniería metalúrgica y al ITESM-CEM por brindarme la oportunidad de incrementar mis conocimientos y desarrollar mis habilidades en el ámbito profesional y personal.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y al Programa Institucional para la Formación de investigadores (PIFI) ahora BEIFI por el apoyo económico recibido para la culminación de esta Tesis.

A mis asesores de tesis: Dra. Olimpia salas Martínez y el Dr. Victor Manuel López Hirata a quienes tengo una gran admiración y respeto por la labor docente y de investigación que tienen en el ámbito metalúrgico.

A los Doctores Elsa Miriam Arce Estrada, Dr. Héctor Dorantes Rosales, Dr. Joaquín Oseguera Peña y Dr. Jorge Luis González Velázquez. Por la asesoría en la revisión de este trabajo.

Una mención en especial para Dr. Ricardo Diego Torres, Dr. Roberto Martins de Sousa, Dr. Jianliang Lin y Dr. Mauricio Lepeansky por la gran colaboración y orientación en esta investigación.

Por último un agradecimiento entrañable para el Ing. Antonio García Macedo y la Dra. Dulce Viridiana Melo Máximo por estar siempre presentes, por ser guías para todos los alumnos de laboratorio de Ingeniería de Superficies del ITESM-CEM y a Víctor Alfonso Ramos Palomino por su apreciable ayuda como técnico en el DRX-ESIQUIE-IPN.

Finalmente a Dios y a mi Familia y amigos por ser quienes hacen que todo este trabajo tome sentido ya que todo se disfruta más estando acompañado

ÍNDICE

	Página
Lista de Figuras	i,ii
Lista de Tablas	iii
I Introducción	1
II Justificación	2
III Objetivos	2
IV Antecedentes Teóricos	3
4.1 Aceros inoxidables	3
4.1.1 Aceros Inoxidables 304,316, 1018 y HK40	4
4.2 Corrosión al altas temperaturas	5
4.3 Metal dusting	6
4.4 Métodos de protección contra el metal dusting	9
4.5 Depósito Físico de Vapores en fase plasma (Physical Vapor Deposition) PVD.	11
4.5.1 Crecimiento de películas delgadas	11
4.6 Estado del arte	17
V Metodología Experimental	18
5.1 Depósitos por PVD	18
5.2 Termogravimetría	21
5.3 Caracterización microestructural y mecánica de los depósitos	22
VI Resultados preeliminares	26
6.1 Experimentos de depósito	26
6.1.1 Efecto de la cantidad de oxígeno	27
6.1.2 Efecto del Voltaje Bias	27
6.1.3 Efecto del tipo de sustrato	28
6.1.4 Alimentación de oxígeno constante contra graduado	29
6.1.5 Efecto de la limpieza iónica	31
6.2 Pruebas de nanoindentación	33
6.3 Pruebas de adhesión	34
6.4 Pruebas de termogravimetría	36
VII Conclusiones	54
VIII Referencias	55

Lista de Figuras

Figura	Título	Página
1	Vínculos composicionales y propiedades en la familia de aleaciones de aceros inoxidable. ^[18]	4
2	Representación esquemática del mecanismo de "metal dusting" en aleaciones Fe-Cr-Ni. ^[31]	9
3	Zonas de crecimiento de películas delgadas propuesto por Thornton.	13
4	Estructura de las capas sobre el sustrato de acero 304, 316 o HK40.	18
5	Desarrollo experimental.	19
6	Esquema del reactor para depósitos por la técnica Reactive Magnetron <i>Sputtering</i> : (1-3) Magnetrones, (4) Fuente, (5) Bomba turbomolecular, (6) Bomba mecánica, (7) Válvula neumática, (8) Portamuestra, (9) Sustrato, (10) indicador de flujo, (11) Controladores de flujo, (12) Válvula, (13) Baratrón y medidor de vacío. ^[56]	20
7	Descripción esquemática para producir películas de Cr/Óxido de Cromo con flujo de oxígeno graduado.	21
8	Termobalanza SETARAM Setsis Evolution y colocación de la muestra.	22
9	Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS.	23
10	Microscopio Electrónico de Barrido	24
11	Nanoindentador XP MTS System.	25
12	Scratch tester CETR UMT Multi-Specimen Test System.	25
13	Efecto de la cantidad de oxígeno suministrado: (a) muestra 1 (5sccm) y (b) muestra 2 (20sccm), acero 304.	27
14	Efecto del voltaje BIAS: 14(a) voltaje BIAS 0 volts y 14(b) voltaje BIAS -200 volts, acero 316L.	28

15	Efecto del tipo de sustrato: película de 0.5sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm de oxígeno, 15(a) acero 304L, 15(b) acero 316L y 15(c) HK40	29
16	Alimentación de oxígeno constante: 5sccm constantes por 50 minutos (a) acero 304L y (b) acero HK40	30
17	Alimentación de oxígeno graduado: Acero 316L, (a) Flujo lento y (b) Flujo moderado.	30
18	Mejoramiento de películas: acero 304L con un Voltaje Bias de -300, figura 18(a) y -400, Figura 18(b).	31
19	Películas depositadas con un flujo de oxígeno constante, figura 19(a), con un flujo de oxígeno de 0.5/5minutos hasta llegar a 5, figura 19(b), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O ₂ 19(c), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm de O ₂ con 45W, 19(d), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O ₂ y 10 minutos de limpieza iónica, 19(e) y con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O ₂ con 10minutos de limpieza iónica y -300 de Voltaje Bias, 19(f).	32
20	Marcas de nanoindentación para las muestras 7, 5 y 1 respectivamente.	33
21	Dureza contra profundidad de penetración de las muestras 1,5 y 7 y Modulo de elasticidad para las mismas muestras.	34
22	Películas depositadas con un flujo de oxígeno de 0.5/5minutos hasta llegar a 5, figura 22(a), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O ₂ 22(b), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm de O ₂ con 45W, 22(c), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O ₂ y 10 minutos de limpieza iónica, 22(d) y con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O ₂ con 10minutos de limpieza iónica y -300 de Voltaje Bias, 22(e).	35
23	Gráficas de termogravimetría para las muestras 1 y 15.	37

24	Ganancia en peso contra tiempo para las muestras 1, 12, 13, 14 y 15 sometidas a pruebas de corrosión por 20 horas en una atmosfera carburizante con una mezcla de Ar+ CH ₄ + H ₂ a 800°C.	38
25	Mapeo por elementos para la muestra 1 después de someterse a 20 horas de TG en una atmósfera de CH ₄ + Ar	40
26	Difracción de rayos X para las muestras 1 y 15	40
27	Muestra el mapeo por elementos para la muestra 15 sometida a pruebas de corrosión con la nueva mezcla en diferentes zonas.	41
28	Muestra los resultados de Difracción de Rayos X para las muestras 1, 12, 13, 14 y 15 después de ser sometidas a pruebas de carburización.	43
29	muestra los mapeos por elementos para las muestras 1, 13 y 15 después de ser sometidas a pruebas de carburización con una mezcla de gases de CH ₄ + H ₂ y Argón por 20 horas a 800°. Difractogramas para las muestras 1, 12, 13, 14 y 15 después de ser sometidas a pruebas de carburización	44 45
30	Grafica de ganancia en peso para diferentes aleaciones base hierro y hierro puro sin recubrir sometidos a pruebas de corrosión en una atmósfera de CH ₄ +H ₂ a 800°C por 20 horas.	46
31	Muestras de Hierro puro sometidas a Pruebas de corrosión con purga en la cámara y sin purga.	47
32	Mapeo por elementos para las muestras de hierro puro sometidas a pruebas de corrosión con y sin purga de la cámara	48
33	Se muestra el mapeo por elementos para la sección transversal de las muestras de hierro puro con purga y sin purga en la cámara.	35
34	Mapeo por elementos y análisis por EDs para las muestras de hierro puro sometidas a pruebas de corrosión en la cámara con purga y sin purga.	50
35	Mapas de rayos X de las superficies de las muestras expuestas por 2.5 y 5 horas en una atmósfera carburizante.	52

RESUMEN

El *metal dusting* o la carburización catastrófica es la desintegración de metales y aleaciones a un polvo de partículas metálicas, óxidos y grafito en forma de picaduras o ataque general. Esto ocurre a altas temperaturas en atmósferas carburizantes y ataca a aleaciones base Fe, Ni y Co. Este tipo de corrosión causa falla de componentes en diversos procesos, lo que representa pérdidas económicas en diferentes industrias como la petroquímica y la de reducción directa de hierro. Una de las vías para incrementar la resistencia a la corrosión es la modificación superficial del metal mediante el uso de recubrimientos protectores. En el caso de metal dusting, las capas de óxido de cromo, principalmente, detienen la difusión de carbono a la matriz. En este trabajo se propone un método para prevenir y/o disminuir el *metal dusting* a través del depósito de capas protectoras obtenidas por Depósito Físico de Vapores utilizando la técnica "Reactive Magnetron Sputtering" (RMS). Entre las ventajas de este método se destacan: la posibilidad de controlar las características de las capas (densidad, morfología, composición) y por lo tanto su resistencia al metal dusting. Se pretende encontrar los valores de las variables de proceso para optimizar la estructura de recubrimientos de óxido de cromo protectores contra el metal dusting: en particular aumentar la densidad, la adherencia y disminuir los esfuerzos residuales que se traducen en fractura del recubrimiento y desprendimiento de las mismas. Se caracterizarán microestructural y mecánicamente los recubrimientos por MO, MEB+EDS, DRX, Nanoindentación y scratch tester; así como evaluar el desempeño protector de los recubrimientos por termogravimetría en atmosferas carburizantes en aceros HK40, 304 y 316. En resultados previos se ha observado una mejor densidad en las películas depositadas con la aplicación de un Voltaje Bias así como una disminución de la presencia de grietas o ampollas en películas depositadas con un flujo de oxígeno más lento. Finalmente se realizó un análisis por TG para muestras sin recubrir en tiempos cortos para indagar a cerca del proceso de corrosión.

ABSTRACT

The metal dusting or carburization is catastrophic disintegration of metals and alloys with a powder of metal particles, oxides and graphite in the form of pitting and general attack. This occurs at high temperature in carburizing atmospheres and attacks based alloys Fe, Ni and Co. This type of corrosion cause component failure in various processes, representing economic losses in different industries like petrochemicals and direct reduced iron. One way to increase the corrosion resistance is the surface modification of the metal by the use of protective coatings. In the case of metal dusting, the chromium oxide layer mainly suppress the carbon diffusion into the matrix. This paper proposes a method to prevent and/or reduce metal dusting via deposition of protective layers obtained by Physical Vapor Deposit using the technique "Reactive Magnetron Sputtering" (RMS). Among the advantages of this method are: the possibility of controlling the properties of the layers (density, morphology, composition) and therefore its resistance to metal dusting. It aims to find the values of the process variables to optimize the structure of protective oxide coatings on metal dusting chromium: in particular increase the density, adhesion and reduce the residual stresses that result in fracture and spalling of the coating same. Microstructural and mechanical coatings were characterized by MO, SEM + EDS, XRD, nanoindentation and scratch tester; and evaluate the protective performance of the coatings by thermogravimetry in carburizing atmospheres in steel HK40, 304 and 316. on previous studies it has been found better density in the films deposited with the application of a bias voltage and a decrease in the presence of cracks or blisters in films deposited with oxygen slower flow. Finally, an analysis by TG for uncoated samples was performed in a short time to inquire about the process of corrosion.

I Introducción

El deterioro progresivo de las superficies metálicas en uso es debido a desgaste o corrosión que conduce a la pérdida de eficiencia de la operación de la plantas y en última instancia en una ruptura. El costo para la industria provocado por fallas por desgaste y corrosión en los equipos es alta y el reconocimiento de este hecho se encuentra detrás de la continua evolución de la tecnología conocida como ingeniería de superficies, esto incluye la aplicación de revestimiento a las superficies metálicas para mejorar su desempeño en condiciones de trabajo específicas. ^[1]

Los procesos de degradación a temperatura elevada en mezclas de gases pueden dar lugar a distintos fenómenos de corrosión, entre los que se pueden destacar los de sulfidización (en mezclas con especies de azufre como SO_2 y SO_3), clorinación (HCl , Cl_2), nitrificación (NO_x) y carburización (CH_4 , CO , CO_2). En particular, el proceso denominado "carburización catastrófica" o "*metal dusting*" ocurre en atmósferas reductoras en mezclas de gases de: H_2 , CH_4 , CO_2 , CO y vapor de H_2O que producen atmósferas con una actividad en carbono superior a **1**. La difusión de carbono hacia el interior de los materiales que producen estos gases eventualmente lleva a una corrosión catastrófica por carburización. ^[2-4]

Algunos métodos de protección contra el metal dusting se basa en prevenir la entrada de carbono al metal. ^[5]

Entre los métodos típicos de protección se encuentran:

- La adición de H_2S y $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ al gas de proceso, ^[6,7]
- La aleación con una combinación de elementos aleantes que formen óxidos^[8]
- "Laser surface melting"

Hasta ahora estas técnicas no han sido suficientes para detener éste proceso de corrosión. ^[9,10]

Se sabe que la presencia de óxidos como los de Cr_2O_3 y Al_2O_3 , debido a la casi nula solubilidad que tienen por el carbono, previenen la difusión del mismo hacia el interior de la aleación por lo que puede reducir la corrosión por "*metal dusting*". En las últimas décadas, se han desarrollado recubrimientos por Depósito Físico de Vapores (DFV) que han representado un impacto en el mejoramiento de propiedades superficiales de herramientas y dispositivos para uso industrial. Una opción que ha mostrado grandes mejoras en este sentido son los sistemas multicapas constituidas por diferentes materiales. Las multicapas se han venido utilizando en el área de los recubrimientos, solucionando problemas mecánicos de desgaste de materiales y problemas corrosivos. ^[11, 12, 13]

II Justificación

Las capas de óxido de cromo previenen la difusión de carbono al interior de la matriz.

Los recubrimientos por DFV muestran características promisorias por lo tanto la optimización de estos recubrimientos favorecerá su desempeño ante el metal dusting.

Las películas delgadas producidas por DFV tienen el potencial para desarrollar las funciones de protección.

III Objetivos

Encontrar los valores de las variables de proceso para optimizar la estructura de recubrimientos de óxido de cromo protectores contra el metal dusting: densidad, adherencia y esfuerzos residuales en aceros como el HK40, 304L y 316L.

Establecer la relación Proceso- Microestructura y propiedades a través de MO, MEB+EDS, DRX, GAX-RD, MFA, Nanoindentación y prueba de rayado.

Evaluar el desempeño protector de los recubrimientos por termogravimetría.

IV Antecedente teóricos

4.1 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones de Fe que contienen un mínimo aproximado de 11%Cr. Esta cantidad de Cr previene la formación de óxido de hierro.

Su resistencia a la corrosión se debe a una película muy delgada en la superficie, conocida como "película pasiva" que es autoformable en una amplia variedad de ambientes. Los aceros inoxidables se dividen en 3 grupos de acuerdo a su estructura:

- Austeníticos (cúbico centrado en las caras)
- Ferríticos (cúbico centrado en el cuerpo)
- Martensítico (tetragonal centrado en el cuerpo)
- Aceros dúplex que contienen austenita y ferrita usualmente en las mismas proporciones.

En muchos aceros inoxidables el contenido de Cr ahora se aproxima a 30 % y muchos otros elementos se adicionan para darle propiedades específicas o facilidad de fabricación.

Entre las modificaciones composicionales más importantes que mejoran la resistencia a la corrosión están:

- Adición de molibdeno o molibdeno más nitrógeno para mejorar la resistencia a las picaduras y grietas por corrosión.
- Disminución del contenido de carbono o estabilizar con titanio o niobio para reducir la corrosión intergranular de materiales soldados.
- Adición de Ni y Cr para mejorar la resistencia a la oxidación a altas temperaturas y la resistencia, y la adición de Ni para mejorar la resistencia a la corrosión por esfuerzos. ^[14-17]

La figura 1 muestra los vínculos composicionales de las aleaciones Ni-Cr-Fe.

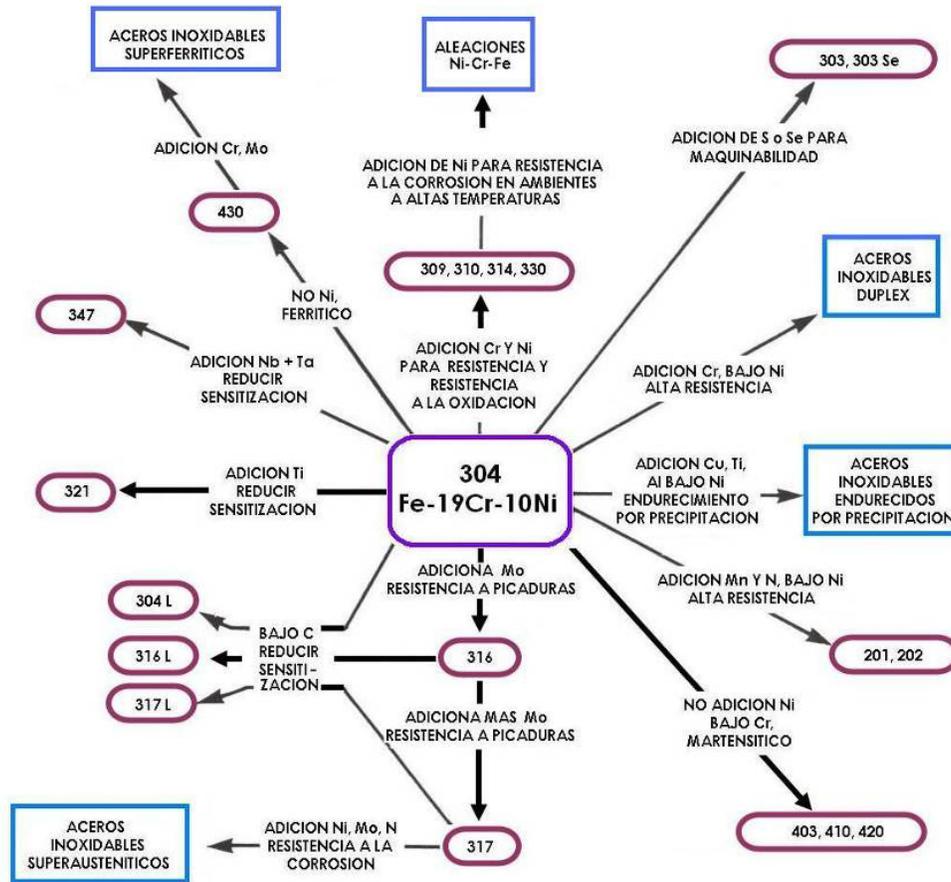


Figura 1. Vínculos composicionales y propiedades en la familia de aleaciones de aceros inoxidables. [18]

4.1.1 aceros inoxidables 304L, 316L, 1018 y HK40.

El acero inoxidable Tipo 304 (18-8) es un acero austenítico que posee un mínimo de 18% de cromo y 8% de níquel, combinado con un máximo de 0.08% de carbono. Es un acero no-magnetizable que no puede endurecerse por tratamiento al calor, pero en cambio debe de ser trabajado en frío para obtener resistencia a la tensión superior.

El contenido mínimo de 18% de cromo proporciona resistencia a la corrosión y la

oxidación. Las características metalúrgicas de la aleación se establecen principalmente por el contenido de níquel (8% mínimo), que también extiende la resistencia a corrosión causada por los químicos reductores. El carbono, una necesidad de beneficio mixto, se mantiene a un nivel (0.08% máximo.) que es satisfactorio para la mayoría de aplicaciones de servicio.

El acero inoxidable tipo 316L es austenítico, no-magnetizable y no-endurecible térmicamente como el Tipo 304L. El volumen del carbono se sostiene en un 0.08% máximo, mientras que el volumen de níquel se aumenta ligeramente. Lo que distingue al Tipo 316L del Tipo 304L es la adición de molibdeno hasta por un máximo de 3%.

El molibdeno aumenta la resistencia a la corrosión de esta aleación de cromo-níquel para resistir el ataque de muchos químicos industriales y solventes, y en particular, inhibe las picaduras causado por los cloruros. Como tal, el molibdeno es uno de los únicos aditivos de aleación más útiles en la lucha contra la corrosión.

La aleación HK mejor conocida como HK40 es una aleación Fe-Cr-Ni que ha sido un material estándar resistente al calor por muchas décadas, con moderada resistencia a la oxidación y a la carburización, esta aleación se usa en una variedad de aplicaciones industriales. Su composición oscila entre: 0.35-0.45% C, 0.4-1.5% Mn, 0.5-1.5% Si, 23-27% Cr, 19-22% Ni, 0.03 % máx. P y 0.03% máx. S. Los procesos de manufactura normalmente utilizados para esta aleación son: fundición centrífuga horizontal y vertical y fundición estática. ^[6]

4.2 Corrosión a altas temperaturas.

Cuando un metal es expuesto a un gas con oxígeno, carbono y azufre a altas temperaturas puede ocurrir corrosión por reacción directa con el gas sin necesidad de la presencia de un electrolito líquido. La velocidad de ataque se incrementa sustancialmente con la temperatura. La capa superficial se forma como resultado de la reacción entre la interfase de la capa/gas o metal/capa, debido al transporte

del catión o del anión a través de la capa, que se comporta como electrolito sólido. La estabilidad termodinámica y ciertas características morfológicas de la película formada son factores clave para determinar la resistencia de una aleación a un ambiente específico. ^[19]

Las características deseadas para una capa de óxidos protectora incluyen las siguientes:

- Alta estabilidad termodinámica (Una energía libre de Gibbs altamente negativa).
- Presión baja del vapor de modo que el óxido se forme como sólido y no se evapore en la atmósfera. ^[20]
- Una relación de Pilling-Bedworth (que es la razón de volumen de óxido producido por el consumo de metal por oxidación) mayor que 1.0 y que el óxido cubra completamente la superficie metálica.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes para que la capa tenga una velocidad de crecimiento lento. ^[21,22]
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al metal del sustrato, que usualmente envuelve un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficientemente plasticidad a alta temperatura o resistencia a la fractura por cambios en los esfuerzos de expansión térmica. ^[23]

Las fases protectoras "clásicas" pueden ser Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 y algunas de sus espinelas. ^[20-23]

4.3 Metal dusting

El "*metal dusting*" o la carburización catastrófica es la desintegración de metales y aleaciones a un polvo de partículas metálicas, óxidos y grafito en forma de picaduras o ataque general, ^[21] ver figura 3. Esto ocurre a altas temperaturas en atmósferas carburizantes con una actividad de carbono $a_c > 1$ y puede presentarse

en aleaciones base Fe, base Ni y base Co en contacto con gases reactivos a altas temperaturas y con alto potencial de carburización. ^[21,22]

Las atmósferas carburizantes y oxidantes pueden contener CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄, hidrocarburos y compuestos orgánicos. Su reactividad puede ser caracterizada por la actividad de carbono y la presión parcial de oxígeno. La actividad de carbono para la fase gaseosa en equilibrio puede ser calculado del equilibrio de las reacciones:



La actividad del carbono usualmente se define en relación a a_c = 1 para grafito.

Los mecanismos específicos del "*metal dusting*" dependen de la aleación y se han identificado tres tipos básicos. Tabla 1

Tabla 1. Tipos y Mecanismos del "*metal dusting*"

Tipo	Mecanismo
Tipo I	Descrito primero por Hochman ^[24] y detallado posteriormente por Grabke ^[23] involucra la descomposición de cementita metaestable. Se observa en Fe puro y aleaciones Fe-Cr. ^[21]
Tipo II	Se puede describir como una desintegración de una fase de carbono supersaturado por grafitización interna y fue descrito inicialmente por Hultgren y Hillert ^[24] y estudiado en detalle por Pippel. Se observa en Fe puro, aleaciones Fe-Cr, Fe-Cr-Al, Fe-Ni-Cr, Ni-Fe-Cr-Al. ^[26,27]
Tipo III	Opera en aceros de alta aleación y aleaciones base Ni estudiado inicialmente por Szakalos ^[24,28-30] envuelve la oxidación selectiva de carburos aleados, no carburos de hierro puros. Se observa en aleaciones Fe-Cr-Al, Fe-Ni-Cr, Ni-Fe-Cr-Al.

Tipo IV Puede adicionarse un mecanismo secundario, la formación de nanotubos de carbono. ^[24]

El tipo III y II operan en conjunto en aceros inoxidable austeníticos y aleaciones base Ni. ^[24]

Otros autores han propuesto mecanismos alternativos, en particular en el caso de aleaciones Fe-Cr-Ni propuesto por Grabke que sugiere los siguientes pasos descritos en la tabla 2 y representados esquemáticamente en la figura 2: ^[31]

Tabla 2 Mecanismos alternativos para aleaciones Fe-Cr-Ni propuesto por Grabke

Mecanismos alternativos para aleaciones Fe-Cr-Ni.	
	Carburización y formación de carburos M_7C_3 muy finos ricos en Cr, (zona gris) y carburos $M_{23}C_6$ en los límites de grano.
	Formación de una fase de cementita metaestable $(Fe,Ni)_3C$ en la matriz agotada de Cr, seguido por la descomposición de cementita y/o la fragmentación directa por grafitización. Los productos de corrosión pueden ser cementita y/o partículas de Fe/Ni, grafito y partículas de carburo ricas en Cr.
	Oxidación de los productos de corrosión en el coque, la oxidación de los muy finos carburos ricos en Cr esto posteriormente nos lleva a la formación de una espinela en el coque. ^[24,28-30]

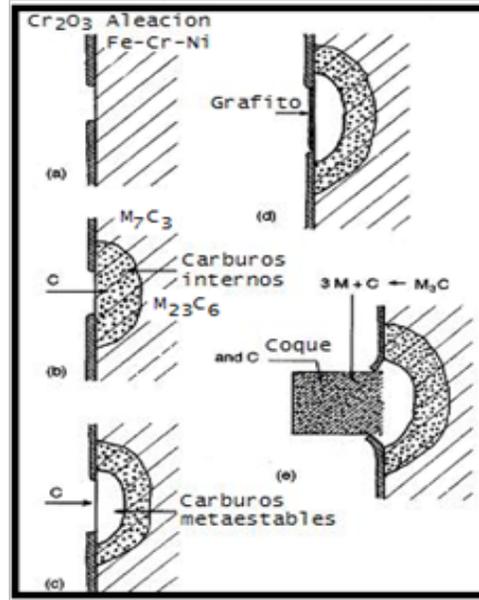


Figura 2. Representación esquemática del mecanismo de "metal dusting" en aleaciones Fe-Cr-Ni. [31]

4.4 Métodos de protección contra "metal dusting"

Entre los métodos de protección contra el "metal dusting" están los basados en prevenir la entrada de carbono al metal. [32] Algunos métodos típicos de protección son:

- La adición de H_2S y $(CH_3)_2S_2$ al gas de proceso con el fin de impedir la transferencia de carbono y retardar la corrosión por "metal dusting". La adición de H_2S conduce a su adsorción en las superficies de ferrita y cementita. El grado de protección depende de la cantidad de H_2S agregado. [33,34]
- La aleación en combinación con elementos aleantes formadores de óxidos, se necesita para contrarrestar la formación de fases de carburos primarios o de tipo cementita que es metaestable en presencia de grafito. Se busca principalmente la formación de una capa de óxidos. [32,35,36]
- "Laser surface melting". Este método crea una microestructura refinada que incrementa el coeficiente de difusión efectiva para Cr en la aleación por

introducción de alta densidad de trayectorias de difusión rápida y por lo tanto promueve la formación de una escala de óxidos protectora. La extensión del refinamiento microestructural puede ser controlado por variación de parámetros de procesamiento de láser. [37]

- Aplicación de recubrimientos con altas concentraciones de elementos formadores de óxidos, que se han utilizado para producir recubrimientos resistentes a la carburización y se ha probado su utilidad en condiciones de metal dusting. [38]

La escala de óxidos en aleaciones base Fe juegan un papel importante en la prevención de corrosión por "*metal dusting*". La formación de una fase espinela en la superficie de una aleación puede reducir la corrosión por "*metal dusting*". [28-30, 39, 40]

La presencia de óxidos como Cr_2O_3 y Al_2O_3 previenen la difusión del carbono hacia la aleación. El Cr_2O_3 es estable con actividades de O_2 muy bajas, por lo tanto, ésta es una posibilidad para un protector, creciendo lentamente la escala de Cr_2O_3 para formar en todos los ambientes en aleaciones Fe-Cr-Ni con suficiente contenido de Cr (>20%). Debajo de la escala de Cr_2O_3 la actividad de oxígeno corresponde a la presión de formación de Cr_2O_3 y por lo tanto es muy bajo.

Con un incremento en la actividad del carbono, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 y Cr_3C_2 pueden formarse en secuencia. En la práctica se observan los carburos del tipo M_{23}C_6 y M_7C_3 (Donde M=Cr, Fe, Ni con Cr como componente principal). Cuando incrementa a_c en la aleación, el carburo M_{23}C_6 con altos contenidos de Cr se forma primero. Posteriormente, a una a_c más alta puede también crecer por consumo de Fe y Ni. La formación de una escala de Cr ó Cr_2O_3 suprime efectivamente el ingreso de C al interior de acero de alta aleación. [20-23, 24, 27-31, 39-43]

La protección se atribuye a una densa y uniforme capa de óxido. Los recubrimientos cerámicos usados son usualmente estables termodinámicamente pero presentan el inconveniente de ser fácilmente dañados bajo la acción de

esfuerzos termomecánicos. La fragilidad de los recubrimientos cerámicos puede ser reducida usando una estructura multicapas, en la cual exista un cambio gradual del carácter metálico al carácter cerámico, en ese sentido se busca la formación de un recubrimiento adherente. [35-36]

4.5 Depósito Físico de Vapores en fase plasma (Physical Vapor Deposition: PVD)

Las microestructuras de los recubrimientos producido por el proceso de Depósito Físico de Vapores tienden a ser bastante buenas porque las tasas de amortiguación son muy rápidas. Además, la morfología del recubrimiento y la adherencia son variables que dependen de factores tales como la temperatura del sustrato, la presión del gas de trabajo y la energía de los átomos de incidentes. [44-45] Las películas son creadas por el proceso de nucleación y crecimiento involucra la absorción de los átomos incidentes en la superficie de la muestra. Los átomos son difundidos en la superficie del sustrato en sitios preferenciales en uniones o vacancias creciendo a partir de núcleos o clusters.

4.5.1 Crecimiento de películas delgadas

Las tres diferentes etapas de nucleación y crecimiento de los recubrimientos fueron examinados por Rigsbee.^[44] Se han identificado: (1) crecimiento por isla tridimensional de Volmer-Weber. (2) Crecimiento de dos dimensiones capa por capa de Frank –van der Merwe y (3) Crecimiento inicial capa por capa seguido por crecimiento de isla, este modo mezclado de crecimiento es referenciado a Stranski-Krastanov. El primer modo consiste en la formación de clusters, el crecimiento de estos alcanza un tamaño crítico, el choque eventual con la isla produce una película continua. El crecimiento de la película es típico en sistemas donde los átomos tienen gran movilidad por lo que se unen más fuertemente entre sí al sustrato. El crecimiento de modo mixto puede ser debido al crecimiento inicial de la capa epitaxial determinada por la acumulación de esfuerzos residuales que finalmente producen defectos en sitios para la nucleación y crecimiento en la isla.

Se han desarrollado diagramas útiles que clasifican los efectos de las variables de proceso en la microestructura y la morfología de recubrimientos elaborados por Depósito Físico de Vapores. El primer diagrama muestra esquemáticamente que el efecto de la temperatura del substrato es relativo a la temperatura de fusión T_m del material del recubrimiento. Este modelo fue desarrollado por Movchan y Demchishin ^[45] para la evaporación de recubrimientos de óxidos metálicos. El segundo diagrama incorpora el efecto de la presión del gas del sistema en la pulverización catódica para recubrimientos elaborados mediante pulverización desarrollado por Thornton. ^[46-47] El diagrama muestra varias zonas, figura 3, con rangos de condiciones de operación que producen morfologías muy diferentes de recubrimientos reconociendo que la evaporación térmica y el bombardeo iónico pueden producir estructuras finas con otras características dentro de microestructuras similares. La zona I se caracteriza por estar compuesta de cristales columnares definidos por límites abiertos de forma cónica invertida con superficies en forma de domos y además es porosa. Esta zona es promovida a bajas temperaturas del substrato según la presión del gas inerte, lo que introduce una gran cantidad de defectos y por ende, esfuerzos residuales intrínsecos.

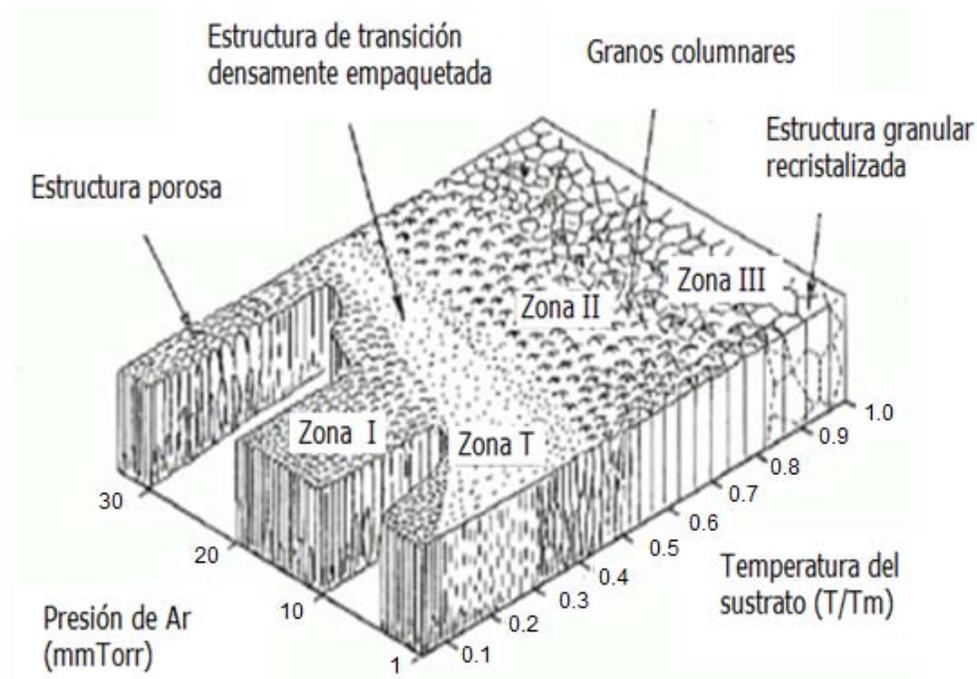


Figura 3. Zonas de crecimiento de películas delgadas propuesto por Thornton. ^[46]

En general, el mecanismo que predomina y controla esta estructura es el sombreado, por consiguiente es promovida por sustratos rugosos a una temperatura del sustrato relativamente alta. En superficies lisas el fenómeno predomina a valores de T/T_m mayor a 0.1, en donde se cree que la adsorción de gases residuales es la causante de que la movilidad de los átomos se restrinja ^[46] promoviendo la formación de la zona I. Un factor adicional que favorece la formación de esta zona es la adsorción de átomos del gas inerte, lo que es más factible cuando hay incidencia de átomos en trayectorias oblicuas o aquellos que han sido dispersados a ángulos bajos. ^[48]

La zona II consta de una estructura de granos columnares separados por fronteras interconectadas muy densas cuyo diámetro característico es constante. ^[49] La zona II es promovida a valores de T/T_m entre 0.4 y 0.7, donde los procesos de recuperación están activos y se disminuye la densidad de defectos en comparación con las zonas I y T; por ende la componente intrínseca del esfuerzo disminuye. Sin

embargo, los esfuerzos térmicos se vuelven importantes. ^[46] El mecanismo que controla el desarrollo de esta estructura es la difusión superficial, por lo que la difusión de átomos a lo largo de toda la superficie de valles a colinas y viceversa, tiene lugar como un requerimiento para reducir la energía superficial. ^[50]

La zona T de estructuras, llamada así por ser una zona de transición entre las zonas I y II se caracteriza por tener una población de defectos similares a la zona I, y si bien se considera columnar, su apariencia es más bien fibrosa, mostrando fronteras cerradas y cristales que crecen ausentes de domos. ^[49] En la zona T, la temperatura del substrato puede ser lo suficientemente alto como para que la difusión superficial de átomos venza los efectos de la rugosidad del substrato o de la nucleación inicial. El crecimiento de las zonas I y T es promovida por lo que se conoce como el crecimiento atemperado (bajas temperaturas del substrato), cuyo mecanismo tiene que ver con lo que se conoce como depósito balístico. Consiste en que la película crece por capas de átomos que arriban a la superficie y son inmovilizando inmediatamente con limitada difusión superficial. Por consiguiente, el crecimiento es afectado por la dirección de los átomos incidentes a los que se considera como proyectiles.

La zona III ocurre a mayor temperatura (0.6 menor a T/T_m menor a 1.0) donde la difusión volumétrica tiene lugar; y por ende, un efecto de recristalización y recocido continuo sobre el volumen de la película. La estructura se caracteriza por cristales más isotrópicos y equiaxiales, superficie más lisa y ranuras en las fronteras de grano. ^[49] El grado de recristalización dependerá de la deformación introducida durante el depósito, a mayor recristalización los esfuerzos residuales intrínsecos se vuelven despreciables aun que los esfuerzos térmicos se vuelven importantes. Las propiedades mecánicas de las películas o recubrimientos dependen estrechamente de la integridad microestructural y de los esfuerzos residuales originados durante el depósito de la película, por consiguiente, es posible establecer algunas relaciones entre dichas propiedades y el modelo de zonas de estructuras explicado en líneas interiores con algunas consideraciones.

Primero, hay que distinguir las propiedades generadas en las películas cuando son depositadas por pulverización catódica por Depósito Físico de Vapores o cuando se depositan por otros medios físicos. En primer lugar el proceso de depósito físico por pulverización catódica, excluyendo el efecto del magnetrón y la tecnología asociada a este, es un proceso que se desarrolla en un ambiente complejo con numerosas variables y efectos respecto a otros métodos de depósito, como lo discute ampliamente Thornton.^[48] Segundo, el modelo de zonas fue desarrollado en un principio para el depósito de metales y/o aleaciones lo que no significa que las conclusiones derivadas sobre estos no se puedan aplicar al depósito de películas cerámicas. Por ejemplo, la introducción de defectos a temperaturas de sustrato bajas suele elevar la dureza en metales depositados y generar esfuerzos intrínsecos compresivos. En contra parte, la introducción de dichos defectos de cerámicos puede debilitar el comportamiento fractomecánico del depósito a pesar de que eleva la dureza de la película.

En relación con la temperatura, temperaturas del sustrato bajas promueven la formación de la zona I de estructuras; con una elevada dureza y una alta densidad de dislocaciones; que en el caso de los metales tiende a generar esfuerzos residuales intrínsecos compresivos; mientras que en cerámicos tiende a generar depósitos con menores niveles de dureza y con un comportamiento fractomecánico pobre.^[46] A mayores temperaturas del sustrato, se promueve la formación de la zona T, entre 0.3 a 0.5 T/T_m , con una densidad de dislocaciones alta, dura, de alta resistencia y pobre ductilidad; en la zona II, entre 0.4 y 0.7 T/T_m , duro y pobre ductilidad con menor densidad de dislocaciones y la zona III entre 0.6 y 1.0 T/T_m , con una densidad de defectos baja y granos suaves recrystalizados. En estos dos últimos modelos, zonas II y III, la temperatura del sustrato es lo suficientemente alta para inducir recrystalización y recocido de películas metálicas, por ende los esfuerzos intrínsecos se hacen despreciables y los esfuerzos térmicos adquieren importancia.^[49,50] Sin embargo, el depósito de cerámicos que

desarrollan las zonas II y III de las estructuras muestra un incremento en la dureza. ^[46]

En cuanto a la presión del gas de trabajo, se observa que existen dos regímenes distintos, separados abruptamente, donde el cambio de las propiedades es casi discontinuo. Por un lado, presiones de pulverización bajas en combinación con gases de trabajo ligeros, blancos de masa atómica alta a velocidades de deposición lentas inducen esfuerzos intrínsecos compresivos y gases atrapados, característico de las zonas T de estructuras. Estos esfuerzos parecen ser inducidos por el "bombardeo" de partículas energéticas, principalmente iones y átomos emitidos por pulverización catódica, proceso conocido como "granallado atómico". En contraparte, presiones de pulverización altas en conjunto con gases más pesados, blancos de metales ligeros y un flujo de depósito oblicuo favorecen la formación de esfuerzos tensiles con menor cantidad de gases atrapados característico de la zona I de estructuras. ^[49]

4.6 Estado del Arte

En el grupo de investigación de ingeniería de superficies del ITESM-CEM se han fabricado películas delgadas de Cromo/óxido de Cromo modificando diferentes parámetros de depósito con el fin de encontrar un recubrimiento denso, bien adherido y con baja cantidad de esfuerzos residuales.

Tabla 2. Estado del arte en películas delgadas

Autor	Estudio	Análisis Realizado
Dulce Melo	Estudio de la prevención de metal dusting en el acero HK40 por medio de recubrimientos protectores obtenidos por PVD. México 2010. ^[51]	<ul style="list-style-type: none"> • Acabado superficial • Potencia • Graduación de oxígeno
Luis Miguel López	Caracterización y efecto de los esfuerzos residuales en el desempeño de los recubrimientos obtenidos por PVD. México 2010. ^[52]	<ul style="list-style-type: none"> • Graduación de oxígeno • Esfuerzos residuales
David Sigüenza	Efecto de la Presión y del Voltaje Bias en la estructura y resistencia al metal Dusting de recubrimientos de Óxido de Cromo. México 2010. ^[53]	<ul style="list-style-type: none"> • Graduación de oxígeno • Voltaje Bias
Lizbeth Melo	Caracterización y evaluación de películas de óxido de Cromo obtenidas por depósito físico de vapores para protección en atmosferas carburizantes. México 2011. ^[54]	<ul style="list-style-type: none"> • Adherencia
Jorge Álvarez	Producción de películas de óxido de aluminio por deposición física de vapores para prevenir la carburización de la aleación. México 2010. ^[55]	<ul style="list-style-type: none"> • Prevención del metal dusting (óxidos de Aluminio).

V. Metodología Experimental

En este trabajo se pretende producir depósitos de óxidos de cromo sobre sustratos del acero HK40, 304L y 316L como alternativa para combatir el "*metal dusting*". La propuesta consiste de una capa de adhesión, una capa de soporte mecánico y una capa de óxidos que estará en contacto con el ambiente corrosivo, figura 4.

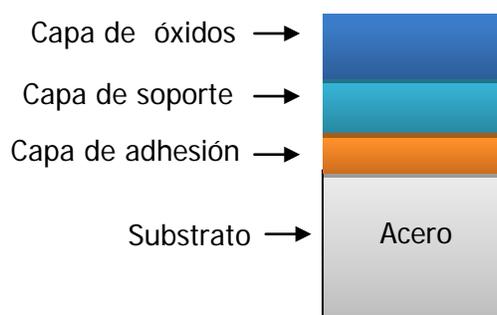


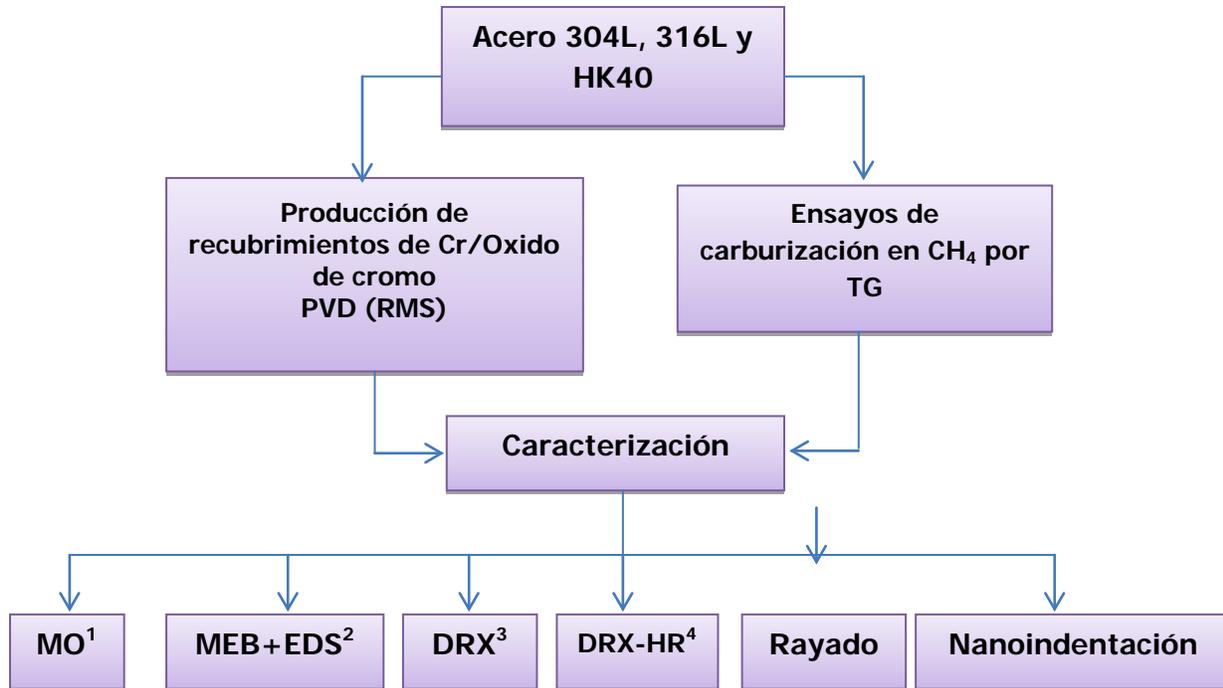
Figura 4. Estructura de las capas sobre el sustrato de acero 304, 316 o HK40.

Se parte de una aleación base Fe, los aceros utilizados son de tipo austenítico. En la figura 5 se presenta el diagrama de flujo del trabajo experimental, los depósitos se realizaron utilizando la técnica de *reactive magnetron sputtering*, posteriormente las películas con las mejores características así como muestras sin recubrir se estudiaron por termogravimetría para observar la ganancia en peso en una atmosfera reactiva.

5.1 Depósito Físico de Vapor

Los sustratos provinieron de muestras delgadas de acero HK40, 316 y 304 de aproximadamente 10mm de largo, 6mm de ancho y 1mm de espesor. Se lijaron por ambos lados con papel abrasivo de carburo de silicio desde el grado 240 hasta grado 800. Posteriormente se pulieron con pasta de diamante hasta obtener el

acabado a espejo. Justo antes de ser introducidas al reactor las muestras se limpiaron ultrasónicamente en etanol por 5 minutos.



¹ Microscopía Óptica

³ Microscopía Electrónica de Barrido + EDS

⁴ Difracción de Rayos X

⁵ Difracción de Rayos X por Haz Rasante

Figura 5. Desarrollo experimental.

El depósito de los recubrimiento se llevó a cabo por *reactive magnetron sputtering*, con un blanco de Cr en una atmósfera de O_2+Ar , ^[56] figura 6. Se realizaron experimentos preliminares que sirvieron de base para el trabajo subsecuente, ^[12,13] a continuación se describen estos experimentos. El proceso de depósito se realiza en dos etapas: inicialmente se depositó una capa de adhesión de Cr puro en una atmósfera de Ar Posteriormente, se introdujo una atmósfera de O_2 con el fin de depositar la capa de óxido teniendo como objeto encontrar las condiciones adecuadas de depósito para producir una capa densa y bien adherida.

Para la capa de óxido, se varió la composición de la mezcla en la atmósfera de O_2+Ar .

La secuencia del depósito inició con la evacuación de la cámara del reactor, hasta alcanzar una presión de 6.6×10^{-3} Pa. Posteriormente, se introdujo Ar a la cámara con una velocidad de flujo de 20 sccm, una vez alcanzada la presión de arranque, aproximadamente de 2 Pa se puede aplicar voltaje a la muestra para realizar una limpieza iónica por 10 minutos. Una vez finalizada, se aplicó una potencia de 50 W en el magnetrón para iniciar el plasma. El blanco es bombardeado con el fin de limpiarlo por 5 minutos, después de la limpieza del blanco la presión se ajusta aproximadamente a 1.5 Pa y entonces la muestra es colocada sobre el blanco de Cromo para ser recubierta. La figuras 6 y 7 describe las secuencias de depósito típica para los experimentos con flujo de oxígeno graduado. Se depositó primero una capa de adhesión de cromo puro en una atmósfera de Ar. Posteriormente, se introduce O_2 para el depósito de la capa de óxido, los detalles se presentan más adelante.

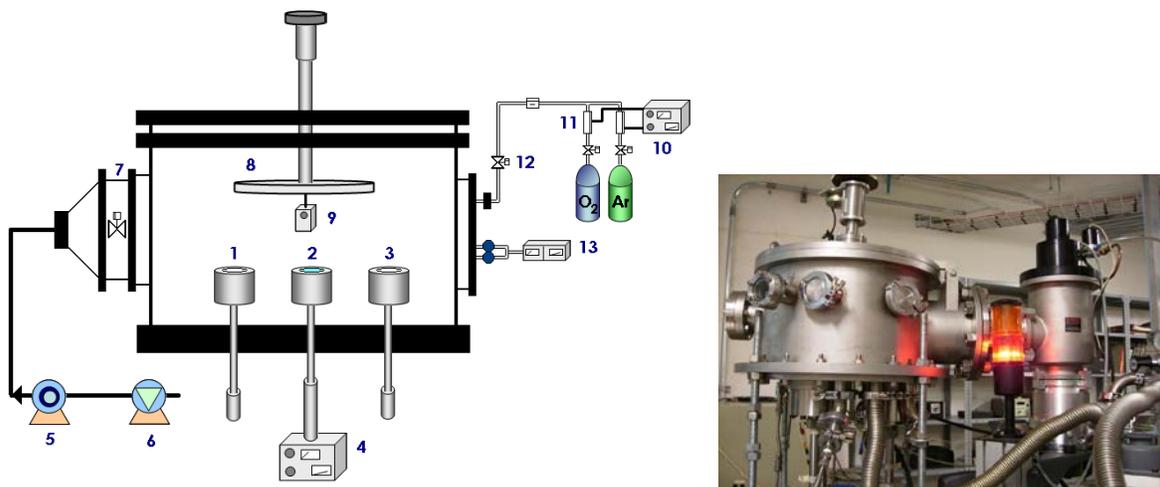


Figura 6. Esquema del reactor para depósitos por la técnica Reactivo Magnetron *Sputtering*: (1-3) Magnetrones, (4) Fuente, (5) Bomba turbomolecular, (6) Bomba mecánica, (7) Válvula neumática, (8) Portamuestra, (9) Sustrato, (10) indicador de flujo, (11) Controladores de flujo, (12) Válvula, (13) Baratrón y medidor de vacío. ^[56]

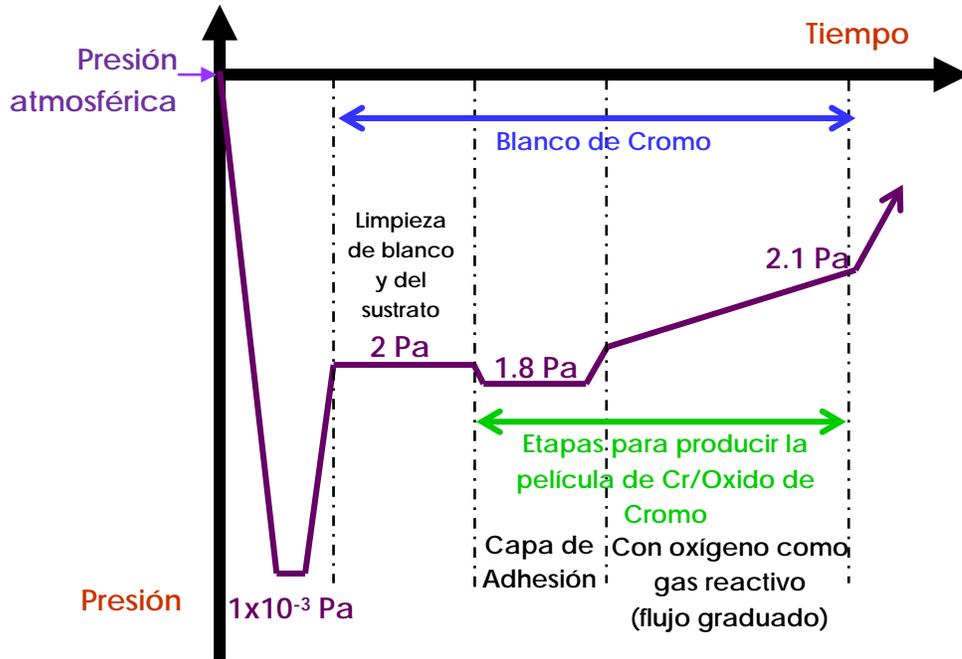


Figura 7. Descripción esquemática para producir películas de Cr/Óxido de Cromo con flujo de oxígeno graduado.

5.2 Termogravimetría

Para evaluar la capacidad protectora de los recubrimientos se realizaron pruebas de termogravimetría en atmósferas carburizantes a 800° por diferentes tiempos. La tabla 2 muestra las condiciones en que se realizaron estos ensayos.

Tabla 2. Condiciones utilizadas en las pruebas de termogravimetría

Temperatura	Mezcla de gases	Tiempo	
800°C	CH ₄ + Ar	20 horas	(a)
	CH ₄ + H ₂ + Ar	2.5 y 5 horas	(b)
		20 horas	

Las pruebas se realizaron en una Termobalanza marca SETARAM Setsis Evolution, se utiliza una atmósfera carburizante de descomposición de metano a 800 °C por distintos tiempos de exposición. Se adiciona metano (CH_4) como gas reactivo y argón como gas protector y gas de arrastre o una mezcla de $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ como gas reactivo y argón como gas protector y gas de arrastre, en este sentido se buscaron las condiciones óptimas de flujo de gases para obtener la atmósfera corrosiva rica en C deseada. El aparato para realizar un análisis termogravimétrico tiene una termobalanza que incluye: Una balanza analítica, un horno, un mecanismo de control y programación de la temperatura del horno, un registrador y un equipo opcional para trabajar en vacío o en atmósfera controlada a presión controlada, figura 8.



Figura 8. Termobalanza SETARAM Setsis Evolution y colocación de la muestra.

5.3 Caracterización estructural y mecánica de las muestras

La caracterización de las muestras se llevó a cabo en la superficie y secciones transversales de los substratos sin recubrir antes y después de ser sometidos a pruebas de corrosión, con el fin de observar los cambios a nivel microestructural

ocasionados por *metal dusting* sobre la aleación y de los sustratos recubiertos para medir la efectividad de los recubrimientos. Se utilizaron las técnicas de microscopía óptica (MO), Difracción de Rayos X (DRX), Difracción de Rayos X por Haz Rasante (DRX-HR), Microscopio Electrónico de Barrido y microanálisis por dispersión de energía (MEB+EDS), Nanoindentación y Prueba de Rayado.

La caracterización de las muestras por **microscopia óptica** tuvo como fin observar los cambios microestructurales en las secciones transversales, el equipo utilizado fue el microscopio óptico Olympus modelo PMG 3 del ITESM-CEM.

El análisis por Difracción **de Rayos X** se realizó con el fin de identificar las fases en los recubrimientos producidos. Estas pruebas se realizaron en un difractómetro D8 FOCUS de la ESQIE IPN, figura 9, con radiación $K\alpha$ de cobre monocromada utilizando 35 kV y 25 mA con la finalidad de minimizar las contribuciones del sustrato en el patrón de difracción. El ensayo por **haz rasante de rayos X** se utiliza para registrar el patrón de difracción de películas delgadas, con la contribución mínima del sustrato, es por eso que se utilizó esta técnica para caracterizar la estructura de las películas depositadas.



Figura 9. Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS.

El Microscopio Electrónico de Barrido es un equipo capaz de producir imágenes de alta resolución de superficies. El microanálisis por dispersión de energía (EDS) es una técnica analítica usada para la caracterización química. Siendo un tipo de espectroscopia, sus capacidad de caracterización se deben al principio fundamental de que cada elemento de la tabla periódica tiene una estructura electrónica única y así, una respuesta única a las ondas electromagnéticas; es por eso que el MEB equipado con EDS se convierte en una herramienta para analizar la composición los depósitos obtenidos por DFV. Utilizando MEB+EDS se obtienen imágenes de la estructura, espesor de las películas así como el mapeo de elementos de las películas depositadas, figura 10.



Figura 10. Microscopio Electrónico de Barrido

Nanoindentación. Las pruebas de nanoindentación se realizaron usando el equipo Nano Indenter XP de MTS System, figura 11, con punta tipo Berkovich de diamante, tiene un ángulo de 65.3° entre el eje de la punta y las caras de la pirámide triangular y con 16 ciclos de carga crecientes desde 0.2 micronewtons hasta una carga máxima de 400 micronewtons. Para observar los resultados obtenidos se contó con una lente óptica de 40x. Los análisis de nanoindentación se realizaron en la Universidad Federal del estado de Paraná en Brasil.

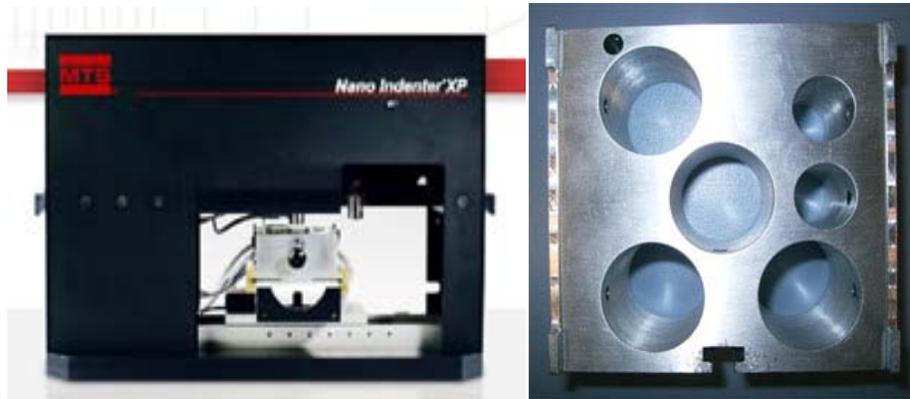


Figura 11. Nanoindentador XP MTS System.

En la **prueba de rayado** los parámetros fueron los siguientes, se inicia con una precarga de 1N hasta 20N en una distancia de 2mm con una velocidad de 0.2 mm/s con un tiempo total de prueba aproximado de 25 segundos, de acuerdo a la norma Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing ^[57], se realizó un análisis de la geografía de la marca. Estas pruebas se realizaron en el ITESM-CEM, figura 12.



Figura 12. Scratch tester CETR UMT Multi-Specimen Test System.

VI Resultados

6.1 Experimentos de depósito.

Se evaluó la influencia de las condiciones del depósito modificando los parámetros del proceso que incluyen: cantidad de oxígeno, voltaje Bias, tipo de sustrato y modo de alimentación del oxígeno. Los valores seleccionados de los parámetros se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de depósito y proceso para las distintas muestras

Muestra	Substrato	Voltaje BIAS	Flujo de O ₂ (sccm)	Modo de alimentación de O ₂	Potencia de trabajo (W)	Limpieza iónica		
1	304	0	0-5 c/d 5 min	Graduado	50	0		
2			0-20 c/d 5 min					
3	316		0.5-5 c/d 5min					
4		-200	1-5 c/d 10 min					
5	304	0	0.5-5 c/d 5 min	Constante			50	0
6	HK40							
7	304		5					
8	HK40							
9	316	-300	1-5 c/d 5 min	Graduado	45	10 minutos		
10	304							
11			0					
12	304	0	0-5 c/d 5 min					
13			0-5 c/d 5 min					
14	304	-300	0-5 c/d 5 min	Sin Recubrir				
15								

A continuación se presentan los resultados de dichas pruebas.

6.1.1 Efecto de la Cantidad de oxígeno: En sustratos de acero 304L se aumentó el flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm de O_2 y de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 20sccm de O_2 , Figura 13 (muestras 1 y 2). Para este caso se puede observar que la película elaborada con un flujo de oxígeno menor 13(a) es compacta, tiene un espesor de $1.34\mu\text{m}$, está bien adherida al sustrato, no se observan fracturas en la superficie sin embargo la morfología superficial del recubrimiento sigue un patrón que refleja la rugosidad del sustrato. Para el recubrimiento elaborado con un flujo de oxígeno similar pero en mayor cantidad, figura 13(b) se observa una película con una estructura muy densa y con un espesor mayor a $8\mu\text{m}$, presenta baja adherencia y se fractura fácilmente, una probable causa de esta fragilidad es la acumulación de esfuerzos residuales durante el crecimiento de estas películas tan gruesas. Debido a que la densidad es una característica muy importante para estos recubrimientos fue importante indagar las condiciones de depósito que permitieran optimizar la adherencia y la integridad mecánica de este recubrimiento.

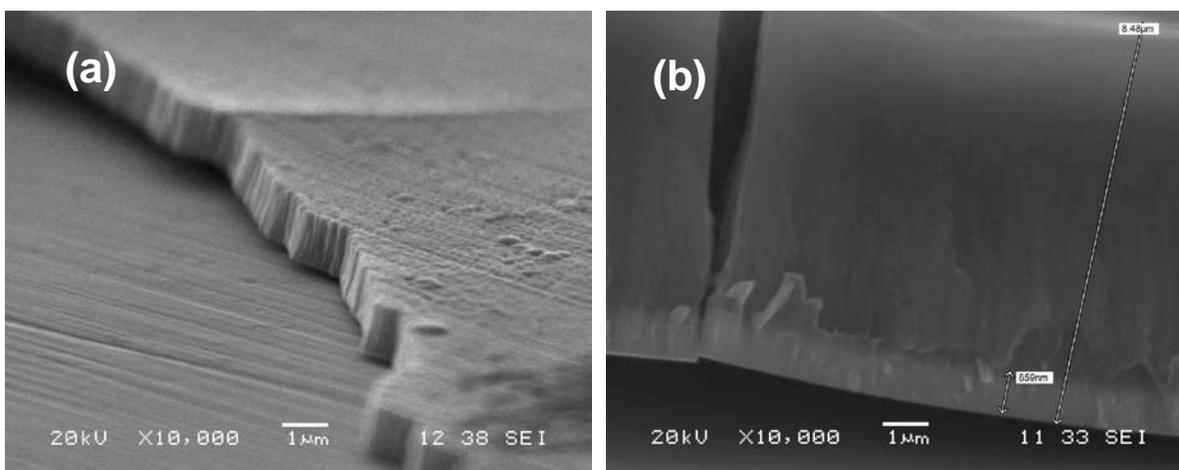


Figura 13. Efecto de la cantidad de oxígeno suministrado: (a) muestra 1 (5sccm) y (b) muestra 2 (20sccm), acero 304.

6.1.2 Efecto del voltaje BIAS: Para observar el efecto del Voltaje Bias en los depósitos se utilizó un acero 316L como sustrato, figura 14. Se depositó para el caso de la figura 14(a) una película de Cr/ óxido de cromo de 0.5sccm/5 minutos

hasta llegar a 5sccm de O_2 sin el uso de Voltaje Bias. La película muestra un crecimiento columnar, con grietas en dos direcciones lo que sugiere la presencia de esfuerzos residuales biaxiales. La figura 14(b) muestra una película de Cr/óxido de cromo con 1sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm de O_2 , utilizando para este caso un Voltaje Bias de -200V. En esta imagen se puede observar una capa densa y mejor adherida a la superficie del sustrato.

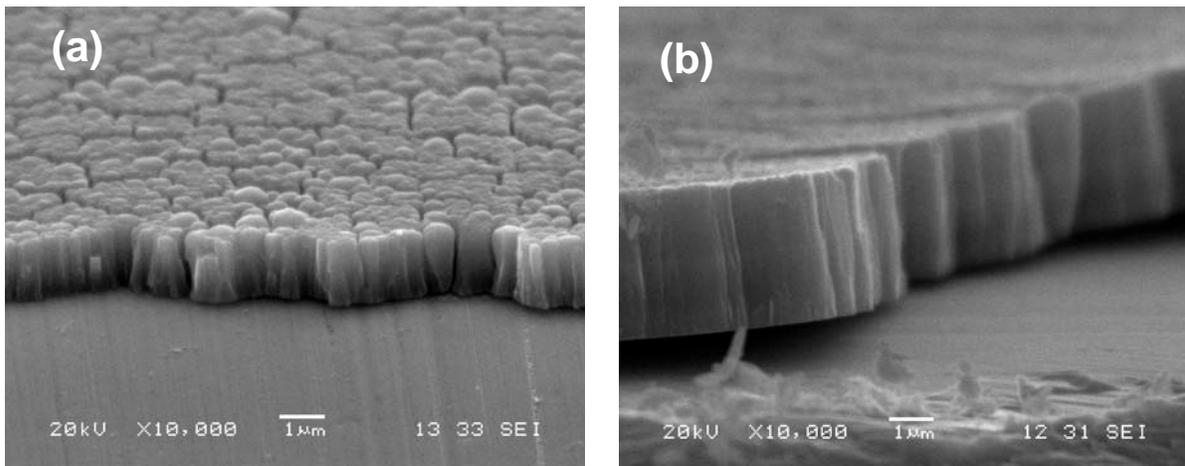


Figura 14. Efecto del voltaje BIAS: 14(a) voltaje BIAS 0 volts y 14(b) voltaje BIAS -200 volts, acero 316L.

6.1.3 Efecto del Tipo de sustrato: Una película de Cr/óxido de cromo fue depositada de 0.5sccm/5minutos hasta llegar a 5 sin voltaje BIAS, utilizando como sustrato aceros 304, 316 y HK40, figura 15 (a-c) respectivamente (muestras 5, 3 y 6). Para este caso se observó que el espesor de las películas obtenidas es similar, alrededor del orden de $1.5\mu\text{m}$, las películas presentan una estructura columnar similar, con fracturas debido a esfuerzos residuales de tensión, cabe mencionar que no hay una diferencia notable en las características de la película depositada sobre los diferentes sustratos.

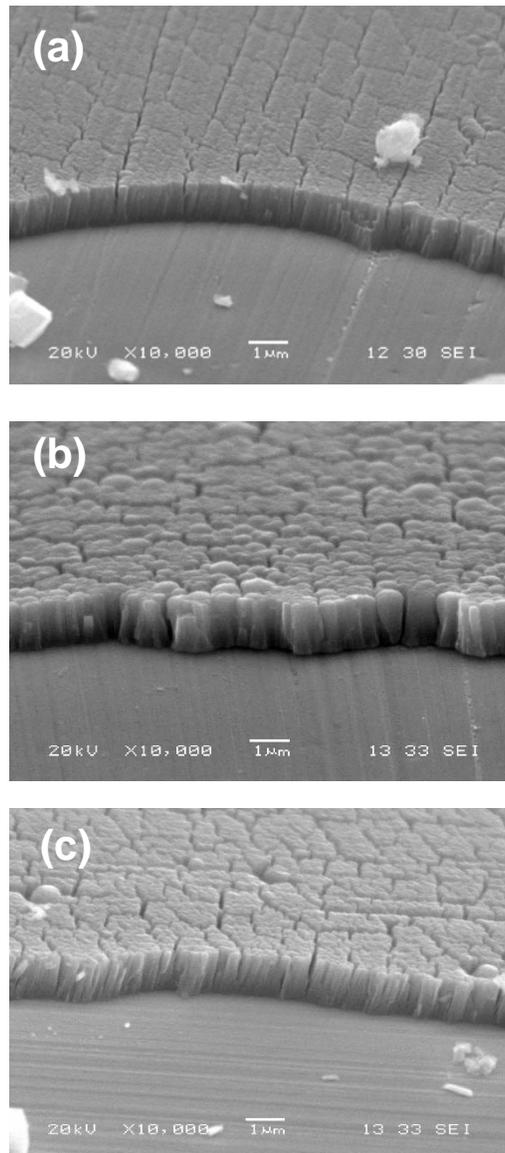


Figura 15. Efecto del tipo de sustrato: película de 0.5sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm de oxígeno, 15(a) acero 304L, 15(b) acero 316L y 15(c) HK40.

6.1.4 Alimentación de oxígeno constante contra graduado.

Una película de Cr/óxido de cromo con un flujo constante de oxígeno de 5sccm durante 50 minutos, Figura 16, fue depositada sobre sustratos de acero 304L, Figura 16(a) y acero HK40, figura 16(b). Se puede observar en ambos casos que las películas presentan crecimiento columnar, presentan también fracturas por

esfuerzos residuales de tensión que siguen las líneas de pulido aunque son películas densas y bien adheridas al sustrato, muestras 7 y 8.

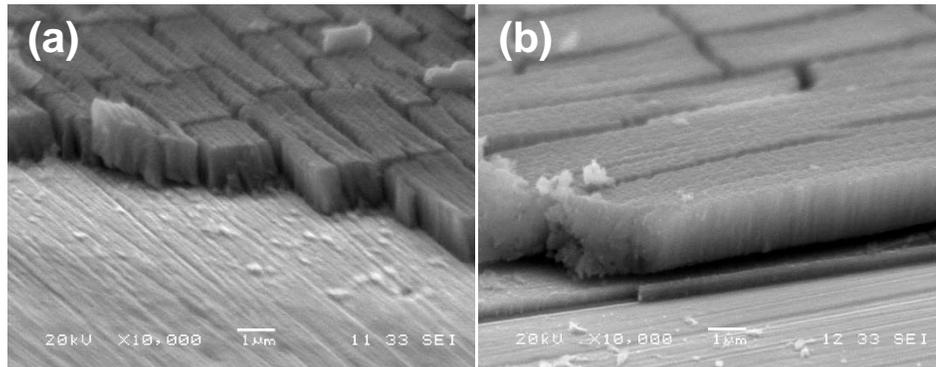


Figura 16. Alimentación de oxígeno constante: 5sccm constantes por 50 minutos (a) acero 304L y (b) acero HK40.

Un acero 316L fue utilizado como sustrato para depositar una película de Cr/óxido de cromo con un flujo graduado de oxígeno, en la figura 17 (muestras 3 y 11) se puede observar que en el caso de la figura 17(a) con 0.5sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm de O_2 (flujo lento), la estructura es columnar, con una gran cantidad de fracturas mientras que en la figura 17(b) con 1sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm de O_2 (flujo moderado) es una película densa y bien adherida al sustrato con ausencia de fracturas, la película sigue el patrón del acabado superficial. Cabe mencionar que la alimentación de flujo de oxígeno graduado fue más lento para el caso de la película de la figura 17 (a).

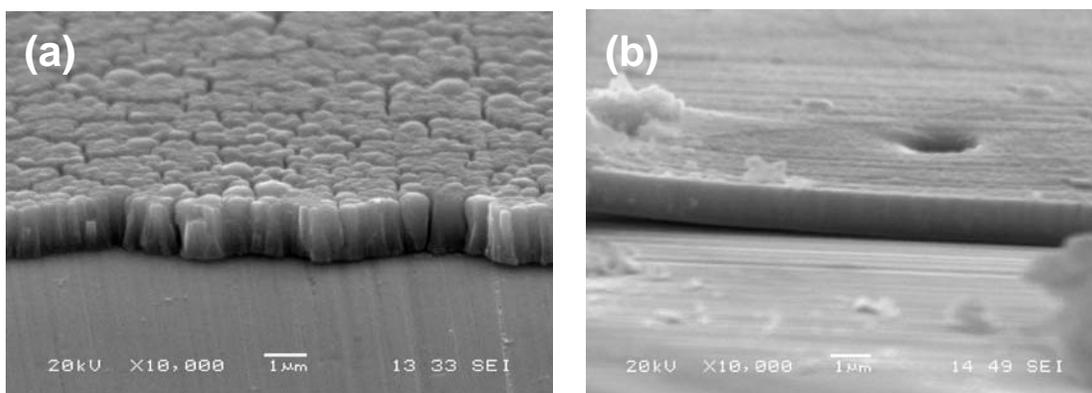


Figura 17. Alimentación de oxígeno graduado: Acero 316L, (a) Flujo lento y (b) Flujo moderado.

En la comparación realizada de estos dos efectos podemos concluir que un flujo graduado de oxígeno dio como resultado películas con mejores características como adherencia, menor cantidad de grietas por esfuerzos residuales de tensión y mayor densidad.

6.1.5 Efecto de la limpieza iónica.

Con el fin de desarrollar recubrimientos con mejores características, se decidió probar la limpieza iónica con plasma para aumentar la adherencia de los mismos al sustrato, adicionando también un Voltaje Bias para mejorar la densidad de las películas. Se probó realizando un depósito similar al de la muestra 1 sobre acero 304L Figura 18 ahora con voltajes Bias de -300 y -400, más 10 minutos de limpieza iónica con plasma para eliminar residuos de la superficie del sustrato con el fin de mejorar la calidad de la película (muestras 11 y 12). En la figura 18(a) se observa una película con una estructura columnar, densa y bien adherida al sustrato, en este caso fue difícil encontrar un lugar adecuado para medir el espesor por lo que se tomó de una parte desprendida. El espesor es de aproximadamente de $1\mu\text{m}$.

Para la Figura 18(b) podemos decir que muestra un crecimiento columnar, es densa y bien adherida al sustrato pero con mayor rugosidad y con un espesor de $2\mu\text{m}$ aproximadamente.

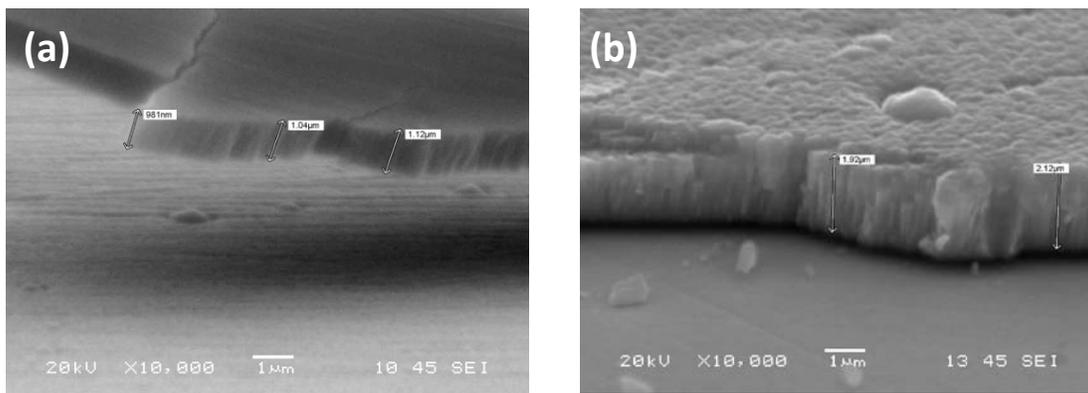


Figura 18. Mejoramiento de películas: acero 304L con un Voltaje Bias de -300, figura 18(a) y -400, Figura 18(b).

En la figura 19 se presenta el resultado de aplicar diferentes variables a un recubrimiento. Recubrimiento de las muestras 7, 19(a) O₂ constante, muestra 5, 19(b) flujo graduado lento y muestra 1, 19(c) flujo graduado y las muestras 12, 19(d) flujo graduado con 45 W, muestra 13, 19(e) 10 minutos de limpieza iónica y Flujo graduado y muestra 14, 19(f) con 10 minutos de limpieza iónica, flujo graduado y -300 Voltaje bias.

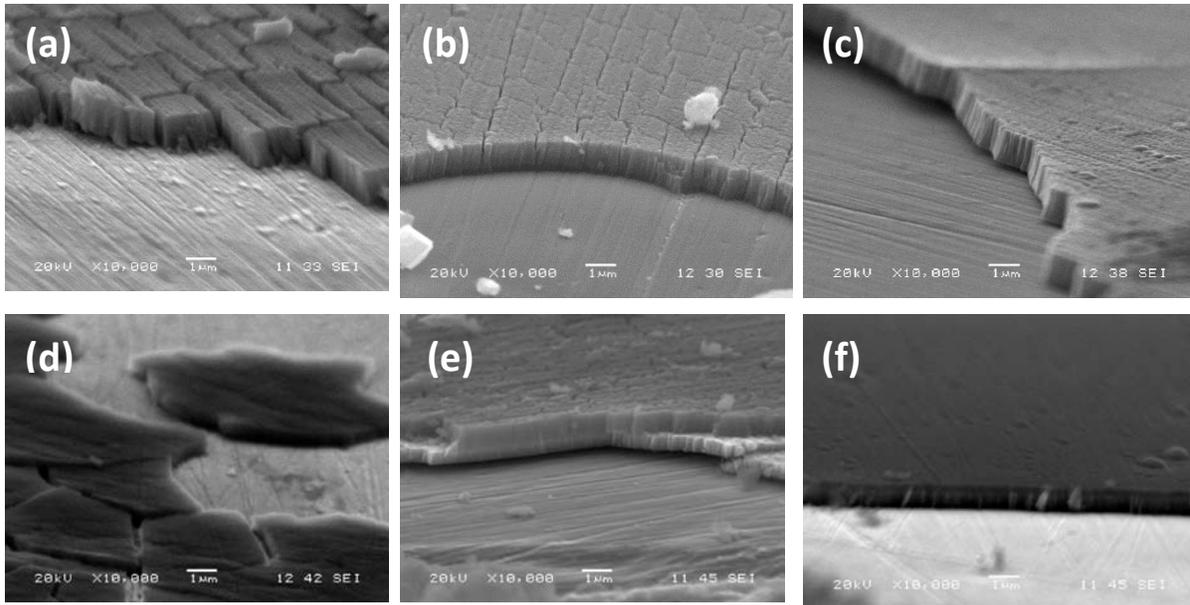


Figura 19. Películas depositadas con un flujo de oxígeno constante, figura 19(a), con un flujo de oxígeno de 0.5/5 minutos hasta llegar a 5, figura 19(b), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O₂ 19(c), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm de O₂ con 45W, 19(d), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O₂ y 10 minutos de limpieza iónica, 19(e) y con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O₂ con 10 minutos de limpieza iónica y -300 de Voltaje Bias, 19(f).

6.2 Pruebas de nanoindentación:

Se realizaron pruebas de nanoindentación con el fin de evaluar la dureza de las películas depositadas en acero 304 elaboradas bajo diferentes condiciones y comparando los efectos. Acero 304 con 5sccm constantes por 50 minutos (muestra 7), acero 304 con 0.5sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm de O₂ (muestra 5) y

acero 304 con 1sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm de O₂ (muestra 1). La figura 20 muestra las superficies y las marcas del ensayo de nanoindentación para dichas muestras.

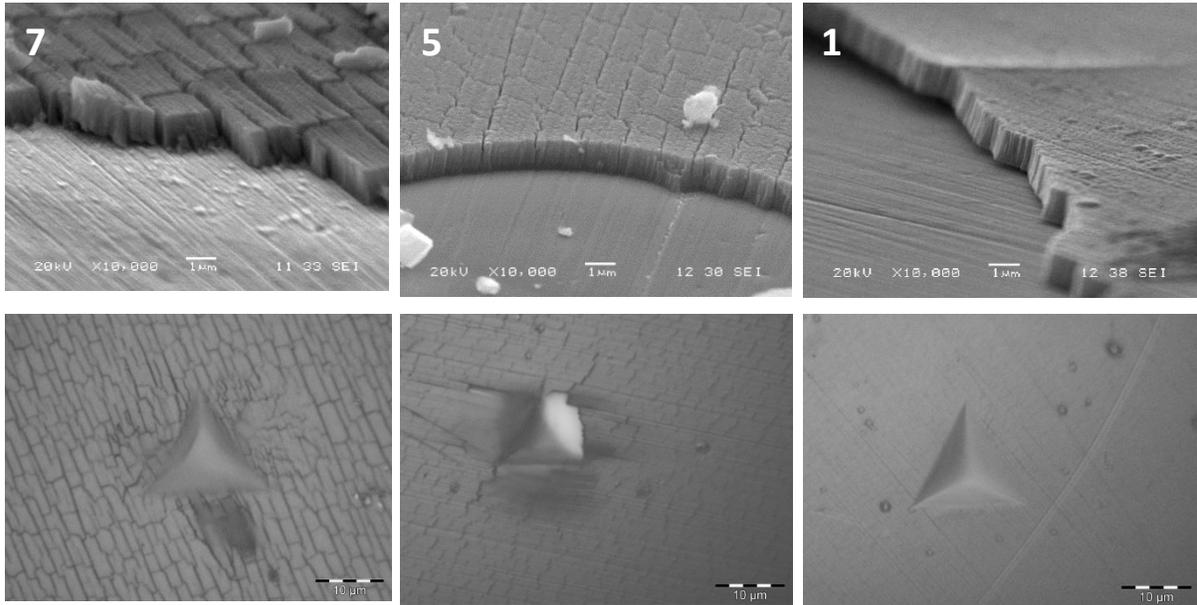


Figura 20. Marcas de nanoindentación para las muestras 7, 5 y 1 respectivamente.

A pesar de que las propiedades mecánicas no son las más relevantes para la presente aplicación, los resultados de nanoindentación permiten inferir algunas características importantes tales como la naturaleza del óxido (amorfo o cristalino), adherencia y tenacidad cualitativamente a través de la observación de las huellas. La figura 21 muestra la gráfica de dureza contra profundidad de penetración para las muestras 7,5 y 1, la cual indica que efectivamente la película con mayor cantidad de grietas (muestra 7) presenta la menor dureza, por el contrario la muestra 1 presenta la mayor dureza.

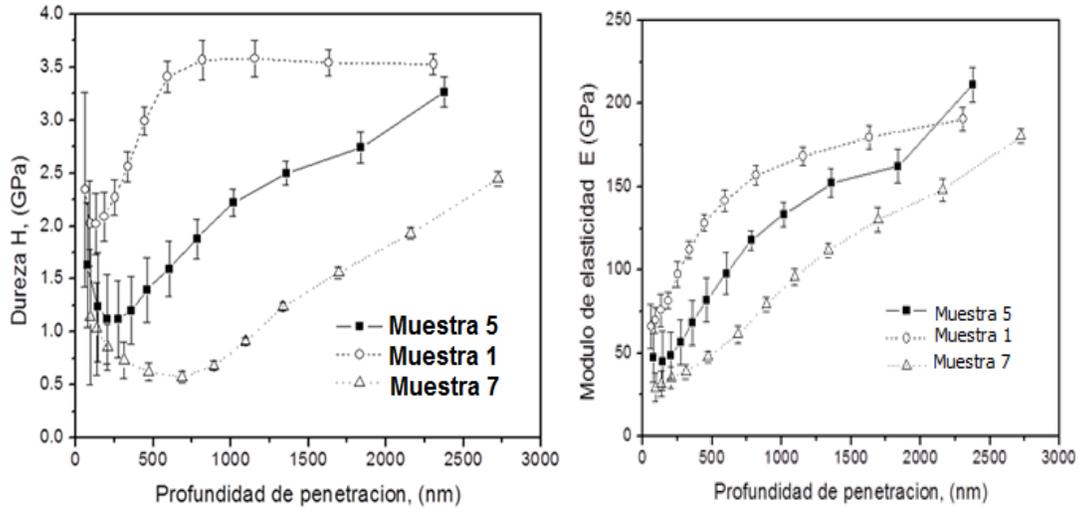


Figura 21. Dureza contra profundidad de penetración de las muestras 1,5 y 7 y Modulo de elasticidad para las mismas muestras.

Los valores de dureza y módulo de elasticidad pueden dar indicios de la naturaleza del depósito, en particular, los valores tan bajos reflejan entre otras cosas que la película es amorfa.

6.3 Pruebas de adhesión.

La adherencia es una característica esencial para el desempeño de las películas por lo que aún es necesario, no solo medirla de manera cuantitativa, sino optimizarla para su funcionamiento adecuado como protección contra el "*metal dusting*". Se han realizado algunos ensayos de rayado para medir la adherencia de las películas producidas en las muestras 5, 1, 13, 12 y 14. Los resultados obtenidos se presentan en la figura 22. El análisis detallado de las huellas de estos ensayos se realizan para poder establecer una relación entre adherencia, estructura y parámetros de proceso.

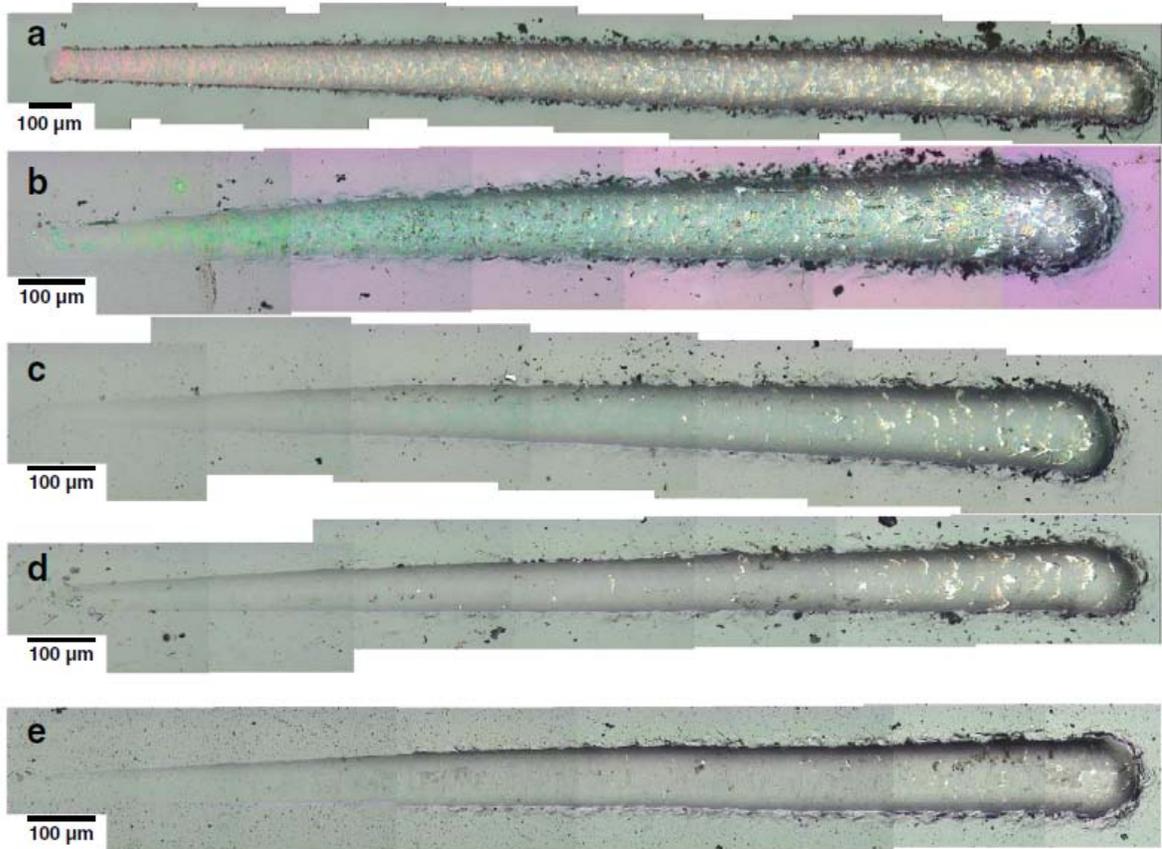


Figura 22. Películas depositadas con un flujo de oxígeno de 0.5/5 minutos hasta llegar a 5, figura 22(a), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O_2 22(b), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm de O_2 con 45W, 22(c), con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O_2 y 10 minutos de limpieza iónica, 22(d) y con un flujo de oxígeno de 1sccm/5 minutos hasta llegar a 5sccm O_2 con 10 minutos de limpieza iónica y -300 de Voltaje Bias, 22(e).

Observaciones importantes

De los resultados anteriores se clasificaron las mejores condiciones de depósito:

Cantidad de oxígeno: es un factor importante que indicó que a menores cantidades de oxígeno obtenemos una película más densa, con menor espesor y por lo tanto mejor adherida al substrato. Para mejorar la adherencia es

necesario realizar estudios aplicando limpieza iónica sobre el sustrato para observar su contribución.

Efecto del Voltaje Bias: una película formada con el uso de un voltaje Bias de -300 arroja mejores resultados en la densidad de la película así como en la adhesión de la misma al sustrato y con una influencia muy marcada en los esfuerzos residuales de tensión ya que se vieron minimizados.

Tipo de sustrato: El tipo de sustrato no tiene mayor influencia en el acabado de las películas por lo que se sugiere utilizar acero 304 para próximos depósitos además de tomar en cuenta que si una película depositada sobre este sustrato puede minimizar el metal dusting también podrá hacerlo con el acero HK40 que es el que se utiliza a nivel industrial.

Alimentación de oxígeno constante contra graduado: un flujo de oxígeno graduado y moderado resulta en películas con mejores características tales como: adherencia, densidad y menor cantidad de esfuerzos residuales.

Pruebas de nanoindentación: el análisis de las indentaciones puede darnos indicios de la naturaleza del depósito. Sin embargo es notable que la baja dureza en las mismas pueda reflejar que son amorfas.

6.4 Pruebas de termogravimetría.

Se realizaron ensayos de termogravimetría de acuerdo a los parámetros de la tabla 2(a) $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ por 20 horas a 800°C para la muestra 1 (recubierta) y muestra 15 (sin recubrir). La figura 23 muestra una clara diferencia en la respuesta a la atmósfera carburizante entre la muestra recubierta y la no recubierta. Se observa que hay menor ganancia en peso en la muestra recubierta, por lo que se puede hablar del carácter protector de la película de Cromo/óxido de cromo.

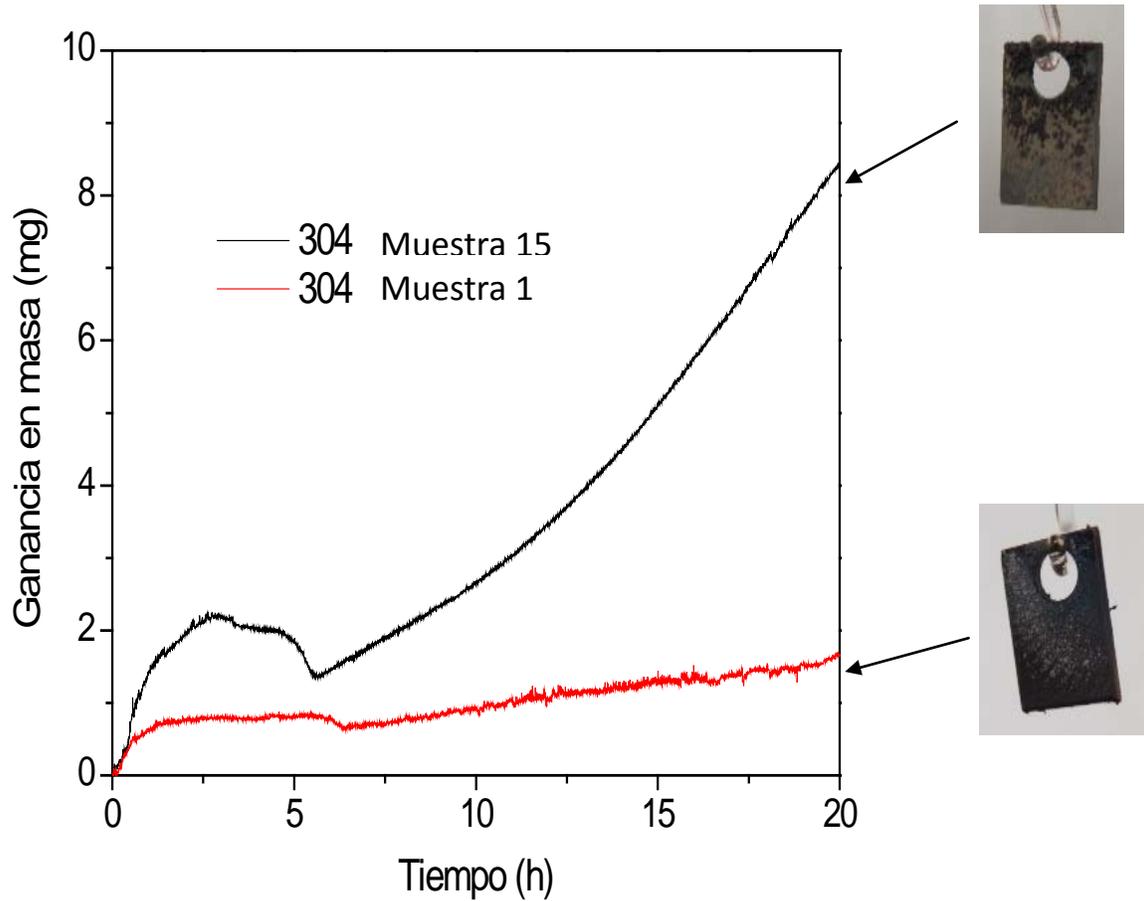


Figura 23. Gráficas de termogravimetría para las muestras 1 y 15.

En la figura 24 se muestran una recopilación de las curvas de ganancia en peso para los substratos recubiertos y sin recubrir durante la exposición a una atmósfera de $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ junto con las imágenes de las muestras después de salir de la termobalanza. En primer lugar es claro que las muestras sin recubrir no solo ganó más peso que las recubiertas sino que también exhibieron un comportamiento distinto.

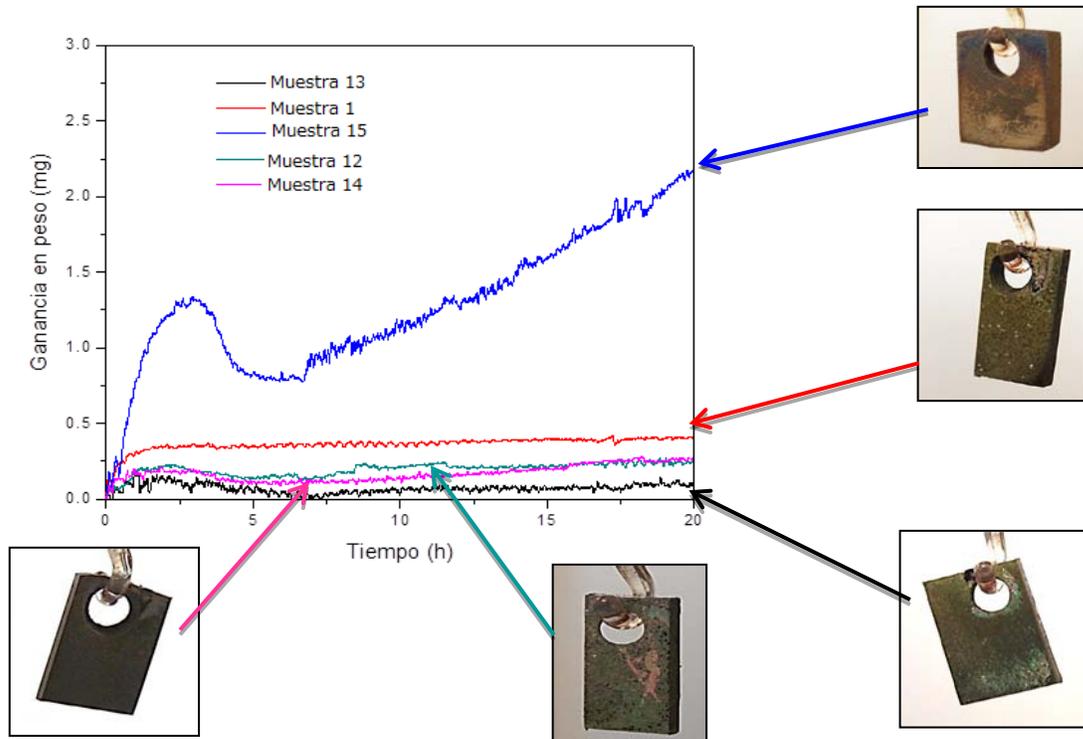


Figura 24. Ganancia en peso contra tiempo para las muestras 1, 12, 13, 14 y 15 sometidas a pruebas de corrosión por 20 horas en una atmosfera carburizante con una mezcla de $Ar + CH_4 + H_2$ a $800^{\circ}C$.

Las fotografías muestran que hay una diferencia general entre los substratos con y sin recubrimiento, ya que cambian en grado de cobertura y en color. En muestra 15 los productos de corrosión son más abundantes. En la muestra no recubierta muestra una superficie de color naranja mientras que en las recubiertas se observó un color verdoso.

En la Muestra 1 de la figura 24 sometida a corrosión se observan claramente dos zonas con tonalidades distintas. La figura 25 muestra el mapeo por elementos de 2 regiones observadas en la muestra 1 recubierta con 1sccm de $O_2/5$ min hasta llegar a 5sccm de O_2 sometida a pruebas de corrosión por 20 horas en MEB. Se observa una zona con gran cantidad de productos de corrosión en la región en la que se delamino la película, por otro lado se observa la película aún adherida al sustrato con una menor cantidad de productos de corrosión.

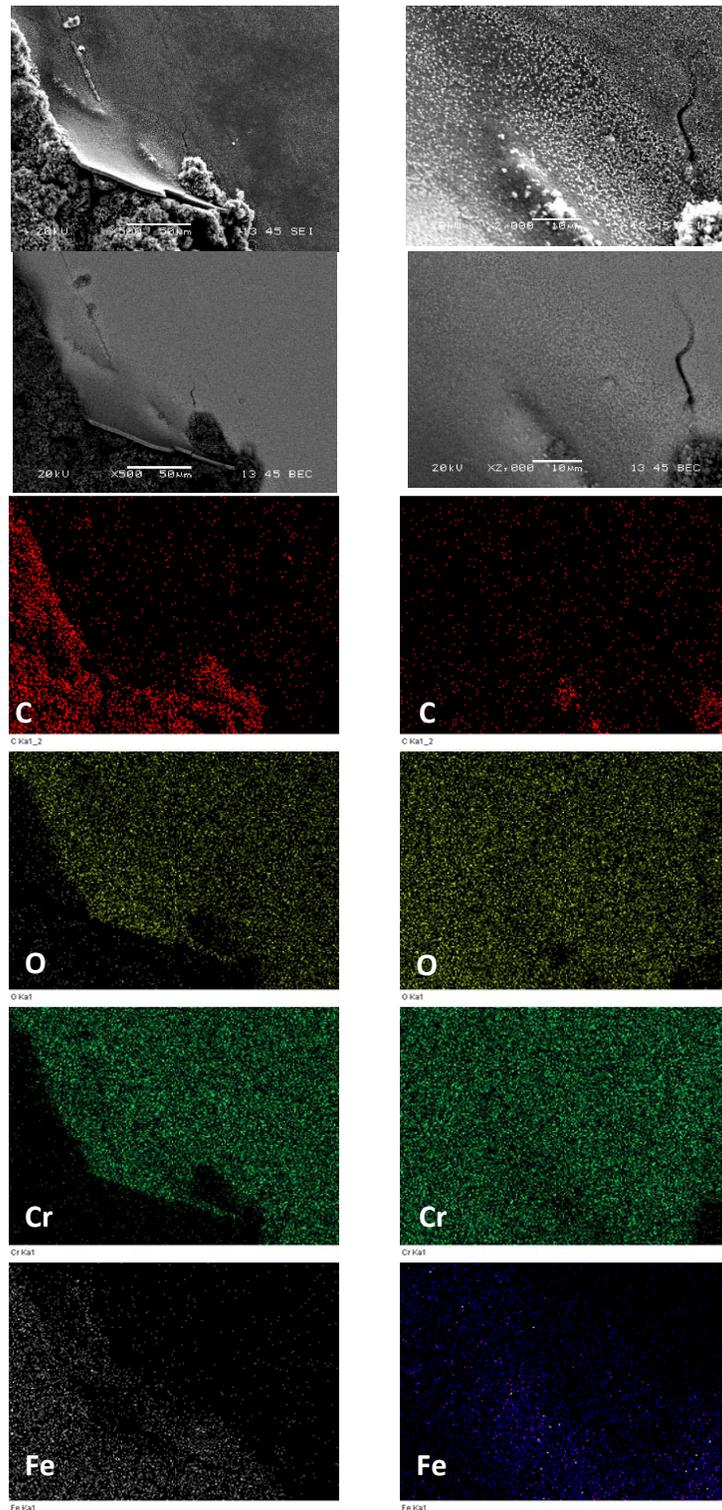


Figura 25. Mapeo por elementos para la muestra 1 después de someterse a 20 horas de TG en una atmósfera de $\text{CH}_4 + \text{Ar}$.

La figura 26 muestra el mapeo por elementos de la superficie de la muestra 1 después de 20 horas de prueba de corrosión.

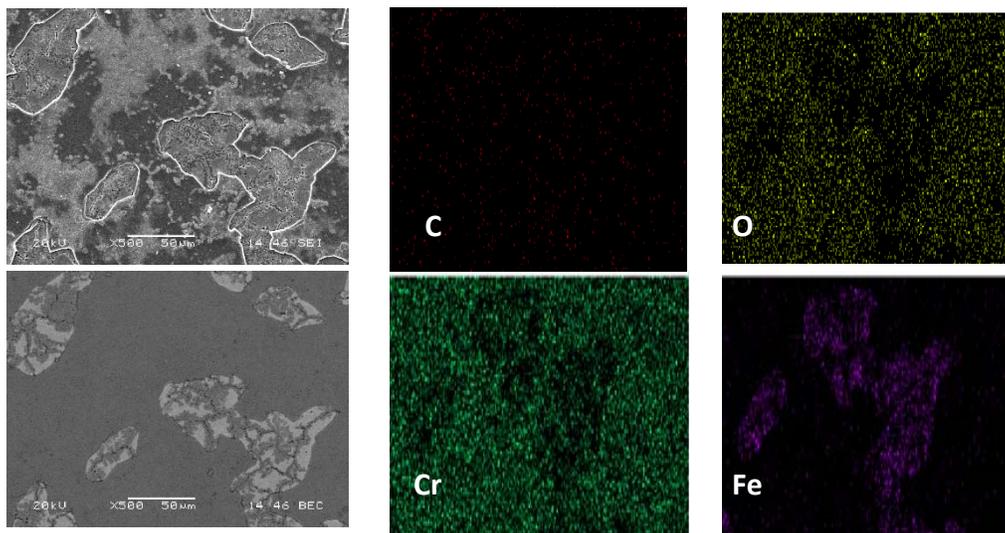


Figura 26. Mapeo por elementos de la muestra 1 después de someterse a 20 horas de Tg en una mezcla de $\text{CH}_4 + \text{Ar}$.

La figura 27 muestra el análisis por difracción de rayos X para la muestra 1 antes y después de ser sometida a pruebas de corrosión y muestra 15 (304L si recubrir después de TG).

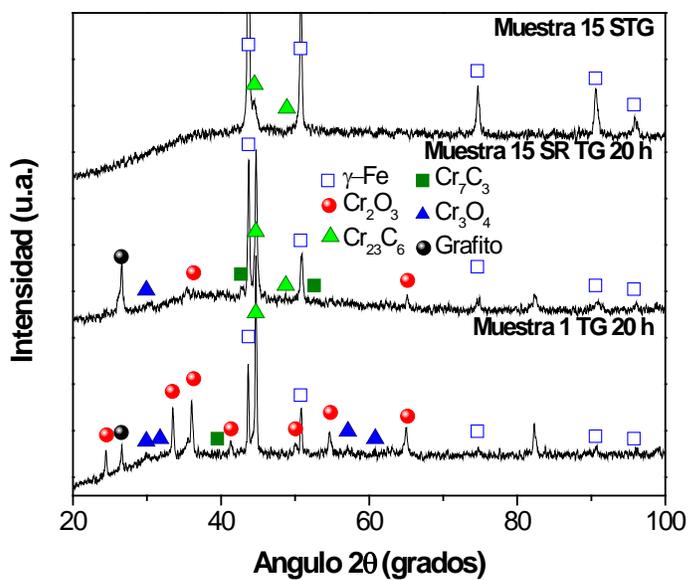


Figura 27. Difracción de rayos X para las muestras 1 y 15.

La figura 28 muestra las imágenes y los mapas de rayos X de la superficie de la muestra sin recubrir después de 20 horas de prueba de carburización. El sustrato no mostro una formación uniforme de productos de corrosión a lo largo de la superficie, pero se desarrolla en varias zonas.

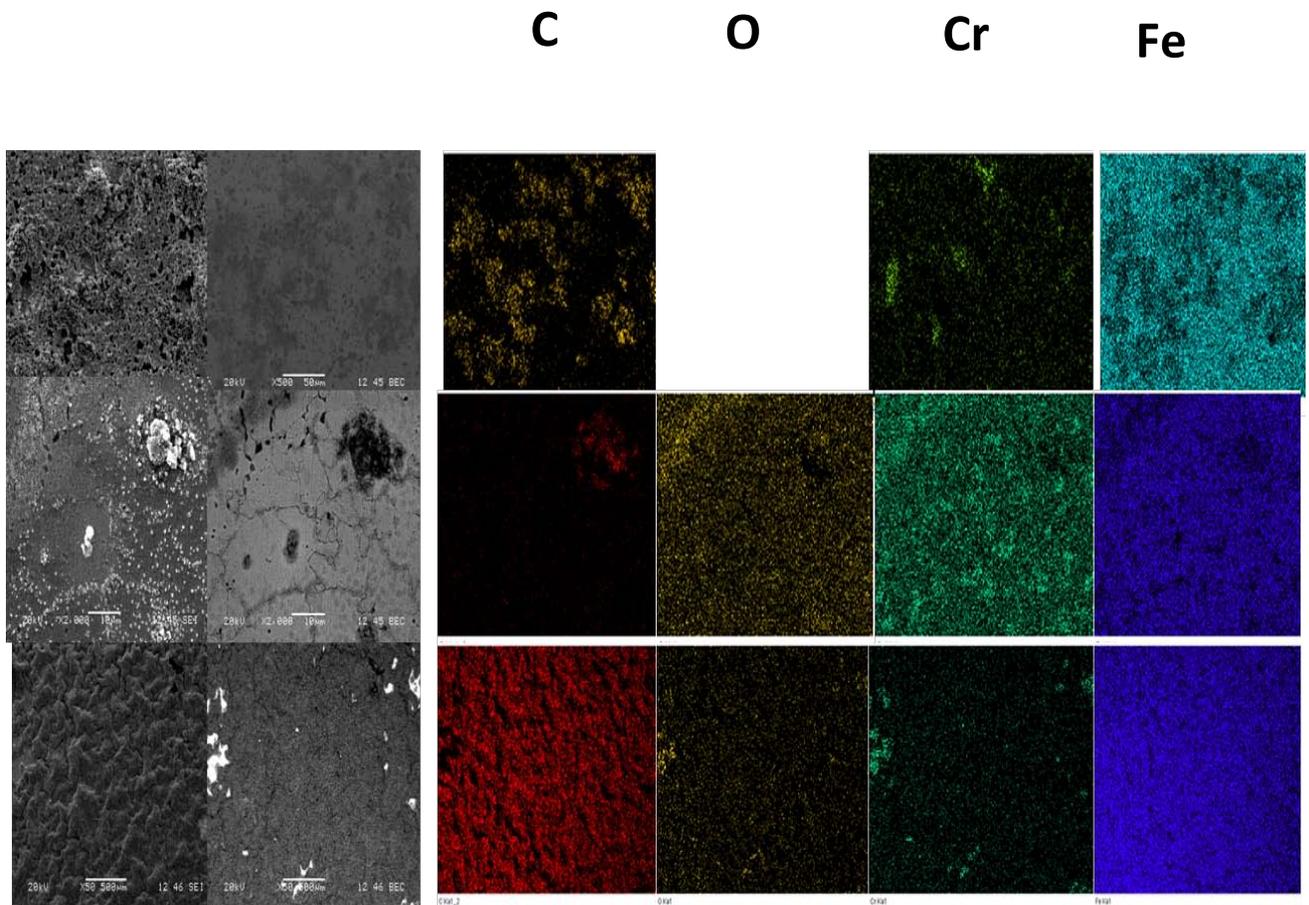
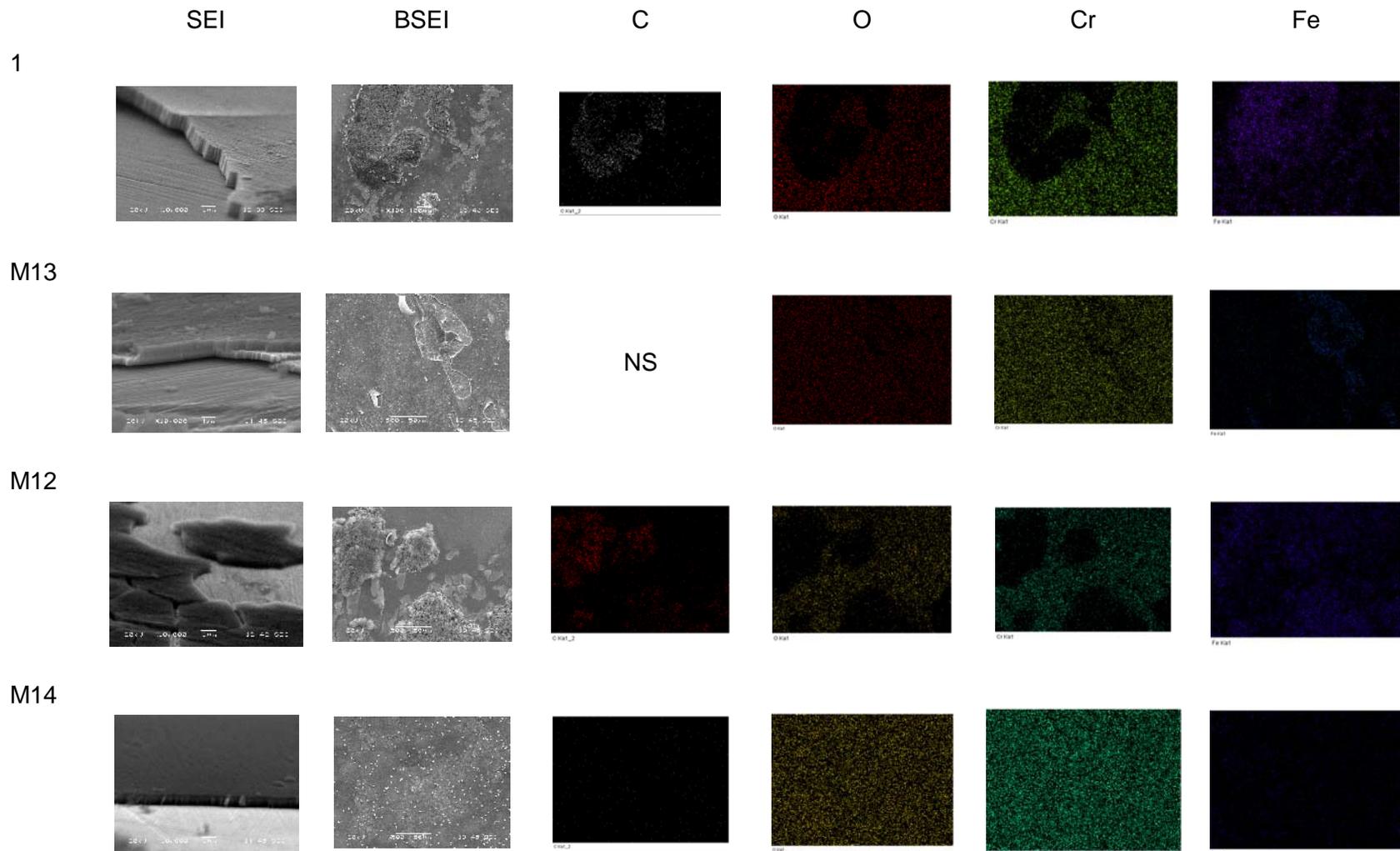


Figura 28 Muestra el mapeo por elementos para la muestra 15 sometida a pruebas de corrosión con la nueva mezcla en diferentes zonas.

Por ejemplo en algunas regiones (zona1) el contorno superficial del metal inicial se pueden delinear por difusión preferencial del cromo a través de los límites de grano, estas partes se asemejan a las observadas en las primeras 5 horas de exposición, tanto en morfología y composición de fases que consta principalmente de fases de óxidos de cromo y de hierro. En otras regiones (zona 2 y 3) sin embargo se observa una pequeña señal de oxígeno y en la superficie claramente presencia de fases ricas en cromo, en la zona 2, además de esta fase con carbono se observa una región rica en hierro, mientras que en la zona 3 la superficie está cubierta por carbono y aun puede ser detectada una señal de hierro.

Las imágenes de MEB presentadas en la figura 29 corresponden a las regiones en las que eran visibles algunos productos de corrosión para proporcionar más información en cuanto a la evolución del ataque eventual de estas muestras en la atmosfera carburizante.



La figura 29 muestra los resultados de Difracción de Rayos X para las muestras 1, 12, 13, 14 y 15 después de ser sometidas a pruebas de carburización.

En cuanto a la evolución del ataque en los sustratos recubiertos, está claro que se inicia en las regiones donde la película protectora se ha desprendido, como se ilustra en la figura 30 y desde ese punto evoluciona básicamente como el sustrato no recubierto, con unas pocas diferencias. Esta imagen muestra que en la región donde se expone el sustrato, la dilución de carbono es abundante a lo largo de los límites de grano de la aleación y condujo a la formación de óxido de cromo en estos lugares que se extienden hacia el interior de los granos. El posible agotamiento de cromo de la aleación conduce básicamente a la exposición del Hierro-Niquel y en las regiones se forma como un óxido de hierro no protector. El crecimiento adicional de este óxido con estructura porosa permite la difusión del hierro hacia el exterior de la superficie donde puede oxidarse o actuar como catalizador para la reacción con carbono como se evidencia en la figura 30-M13 y similar al sustrato recubierto.

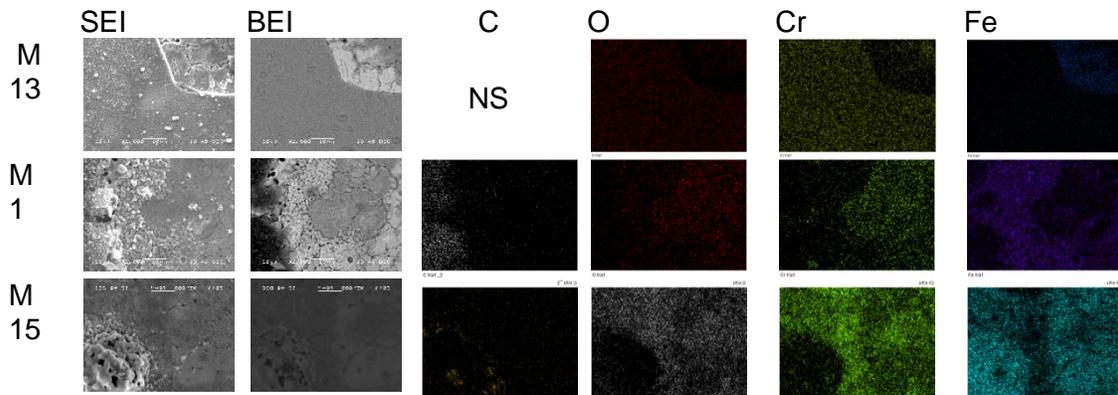


Figura 30 muestra los mapeos por elementos para las muestras 1, 13 y 15 después de ser sometidas a pruebas de carburización con una mezcla de gases de $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ y Argón por 20 horas a 800° .

Sin embargo, hay un par de diferencias en la forma en que el ataque se desarrolla entre los sustratos recubiertos y sin recubrir. En primer lugar, como se mencionó anteriormente, no hay ninguna señal de Fe después de los experimentos de TGA en ninguna de las muestras revestidas, excepto en Muestra 12, probablemente debido a las grandes diferencias en el revestimiento de esta muestra que

permitieron la difusión hacia el exterior de Fe, sin embargo no hay formación de óxidos de Fe como se observa en el difractograma de rayos x. Otra diferencia radica en la difusión lateral de los nódulos donde el ataque de la aleación se ha iniciado, ver figuras 31. En el caso de los substratos sin recubrimiento, la región que rodea a los nódulos se compone principalmente de óxido de Cr, mientras que en el substrato revestido es rica en Fe. En las muestras revestidas, hay regiones donde las partículas aciculares se forman en la superficie. Esta característica no se observó en el substrato no recubierto. La cantidad de estas partículas era demasiado pequeña para producir una señal ya sea en los mapas de rayos X o los patrones de difracción de rayos x. Se sugiere que las partículas pueden ser el resultado de la transformación de Cr-óxido o de Cr-carburos, pero se requiere más trabajo para determinar esto.

La figura 31 muestra el patrón de difracción de las muestras M1, M12, M13, M14 y M15 después de carburización. Se observa la presencia de los productos de corrosión entre los que destacan Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , Cr_{23}C_6 y grafito.

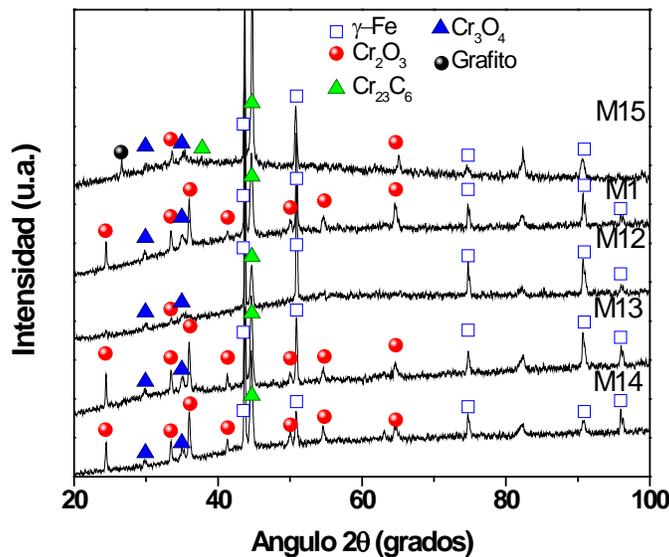


Figura 31. Difractogramas para las muestras 1, 12, 13, 14 y 15 después de ser sometidas a pruebas de carburización.

Para analizar el efecto que tienen los elementos de aleación sobre estos aceros se realizó un análisis termogravimétrico sobre diferentes aleaciones que contienen hierro, en este caso se utilizó Hierro Puro, acero 1018 y acero 304.

Se observó claramente una mayor ganancia en peso en la muestra de Hierro puro Sin recubrir lo cual sirve para indagar el efecto de los elementos de aleación en las otras aleaciones estudiadas.

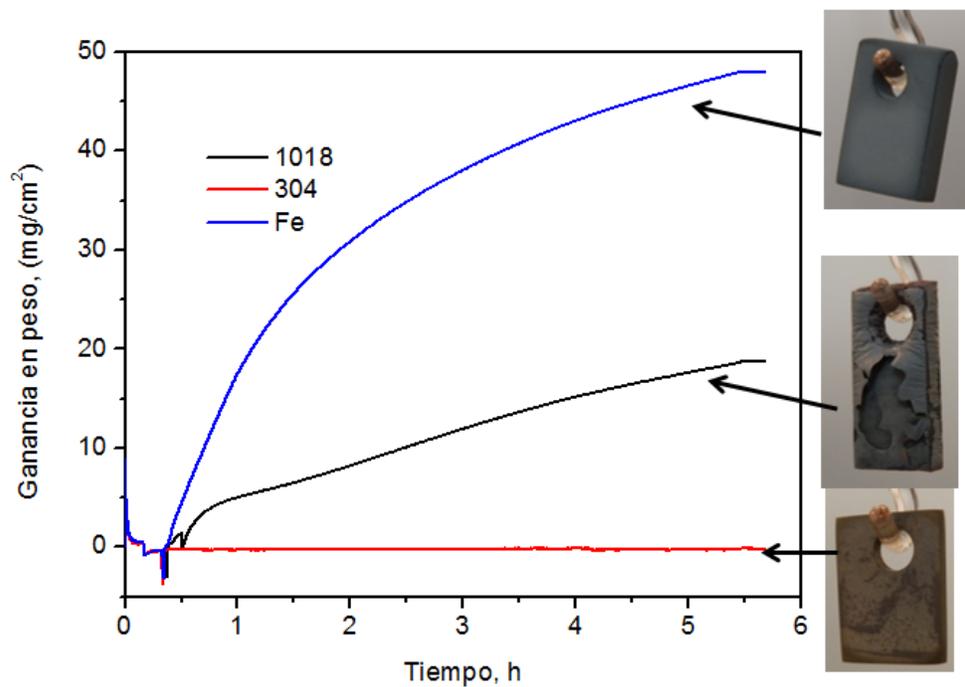


Figura 32. Grafica de ganancia en peso para diferentes aleaciones base hierro y hierro puro sin recubrir sometidos a pruebas de corrosión en una atmósfera de CH4+H2 a 800°C por 20 horas.

En la figura 33 muestra el efecto que tiene el oxígeno remanente en la cámara de la termobalanza por lo que se realizó la misma prueba con purga y con corrida normal

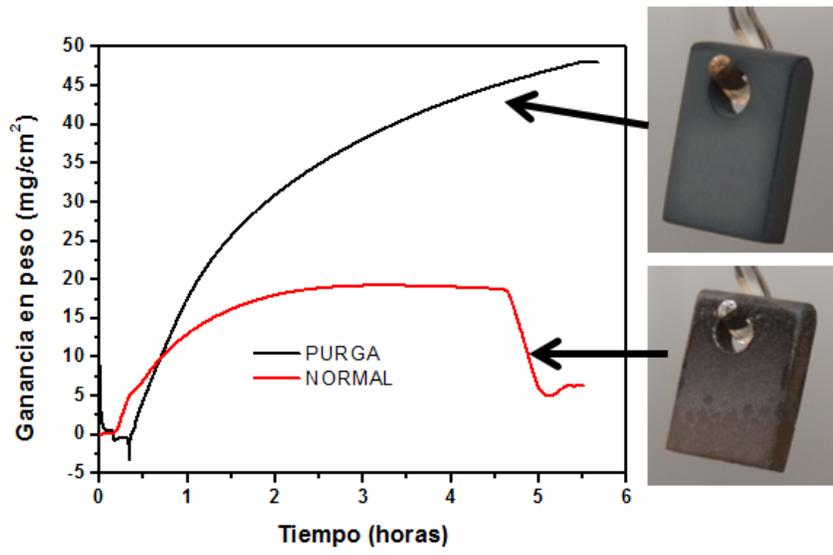


Figura 33 Muestras de Hierro puro sometidas a Pruebas de corrosión con purga en la cámara y sin purga.

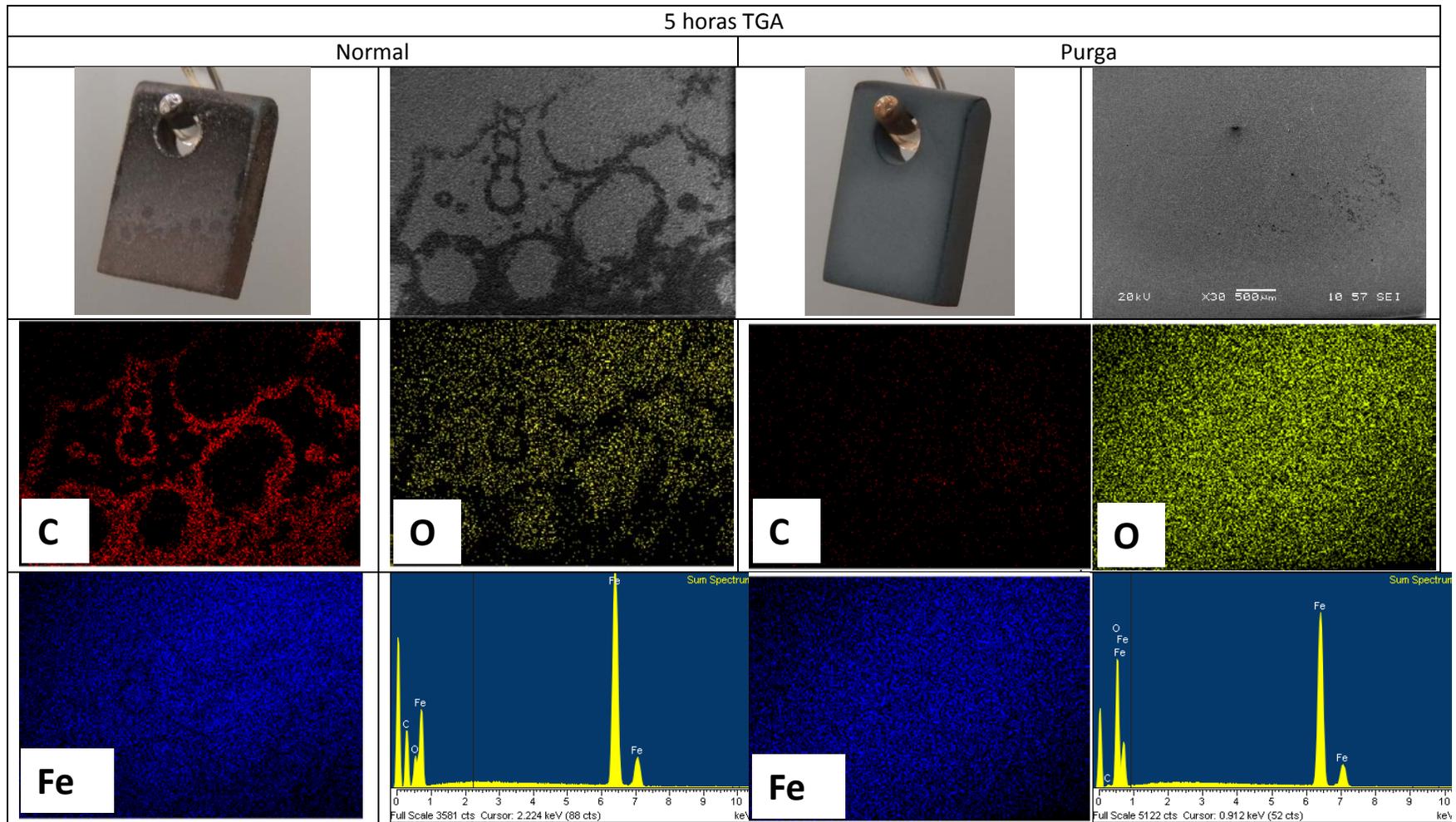


Figura 34 Mapeo por elementos para las muestras de hierro puro sometidas a pruebas de corrosión con y sin purga de la cámara

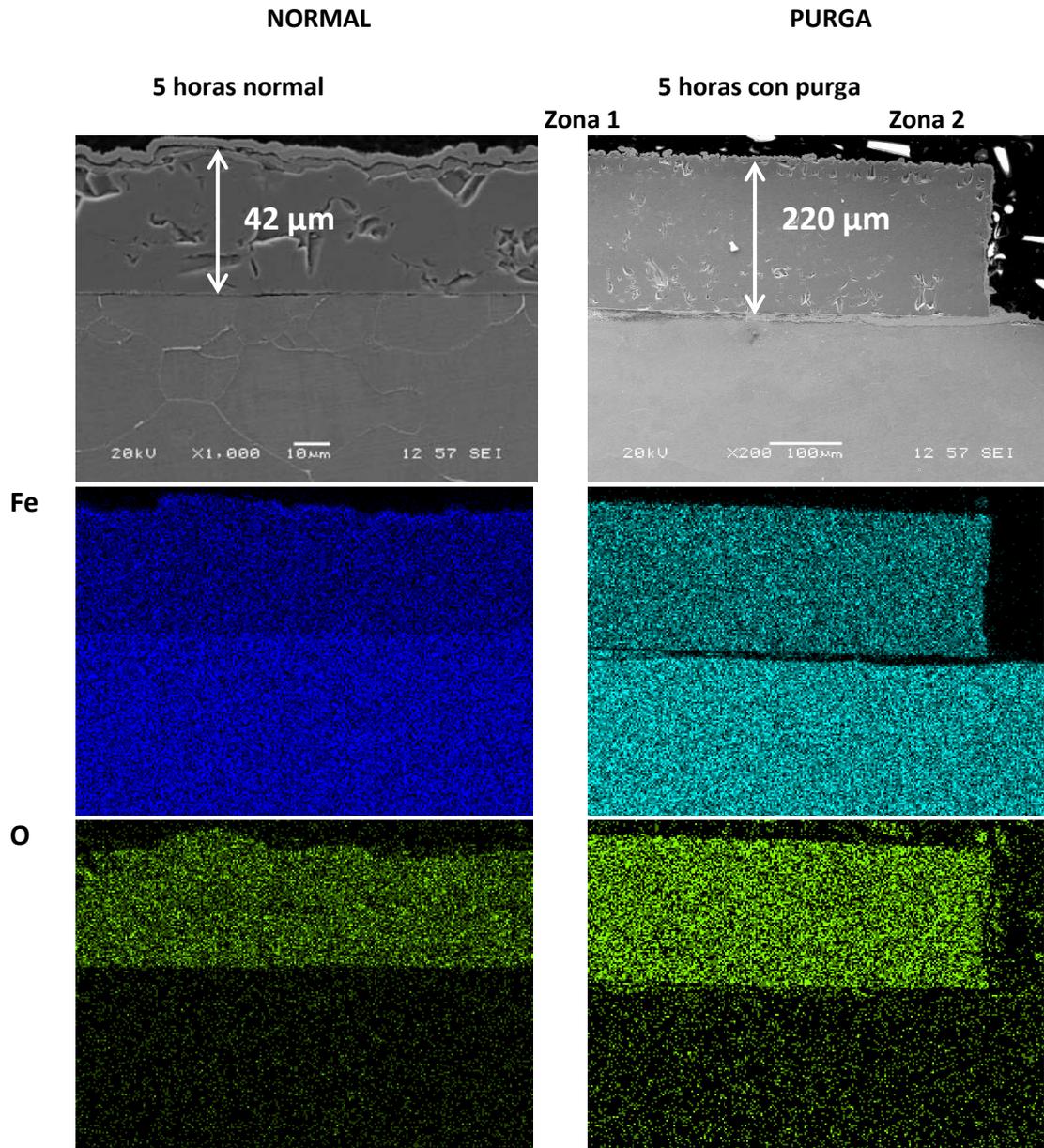


Figura 35 Se muestra el mapeo por elementos para la sección transversal de las muestras de hierro puro con purga y sin purga en la cámara.

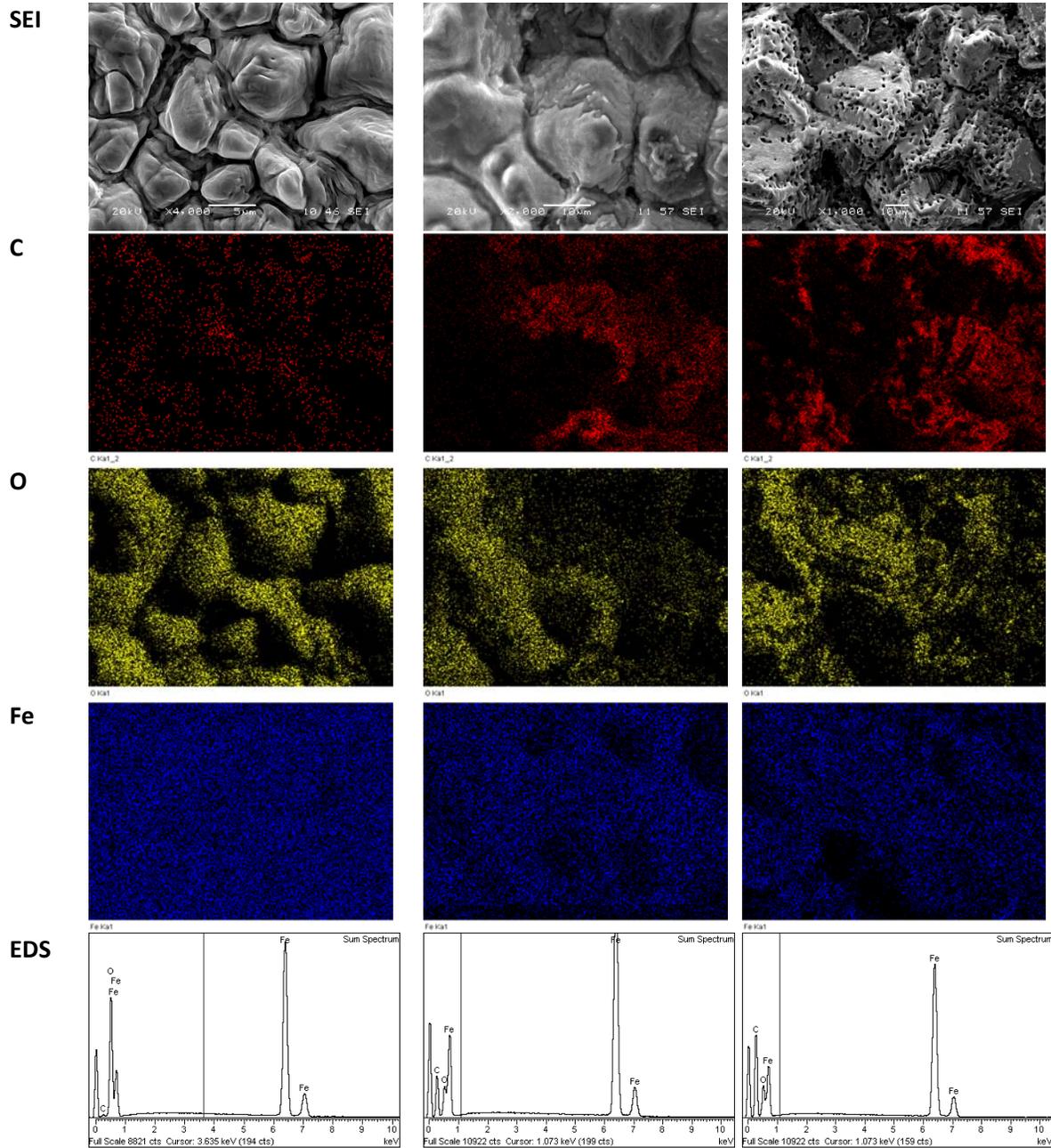


Figura 36 Mapeo por elementos y análisis por EDs para las muestras de hierro puro sometidas a pruebas de corrosión en la cámara con purga y sin purga.

Las curvas del sustrato sin recubrir muestra una joroba en las primeras 5 horas, posteriormente a este punto la ganancia en peso se incrementa monotónicamente. Con el fin de investigar la evolución de la estructura en la superficie durante etapas iniciales se realizaron experimentos de tiempos menores, 2.5 horas y 5 horas de TG, que corresponden al pico y al final de la joroba en las curvas de TG que se obtuvo en el sustrato sin recubrir.

Siguiendo este análisis de tiempos cortos ahora con acero 304 se observa que las curvas de las muestras recubiertas presentan un pequeño incremento en la ganancia en peso que se mantuvo hasta el final del experimento y por debajo de la curva del sustrato sin recubrir. Estos resultados muestran una clara diferencia en comportamiento de las muestras recubiertas y sin recubrir bajo una atmósfera carburizante. La comparación de las ganancias en peso de las muestras recubiertas no muestra mucha diferencia a pesar de las condiciones de depósito diferentes para cada una.

En la figura 37 se muestran pruebas cortas de TG. Muestra las imágenes del MEB con electrones secundarios y retrodispersados y los mapas de rayos X de las superficies de las muestras expuestas por 2.5 y 5 horas en una atmósfera carburizante. En la muestra de 2.5 horas la formación de pocos nódulos individuales se pueden apreciar en la superficie.

2.5 horas

5 horas

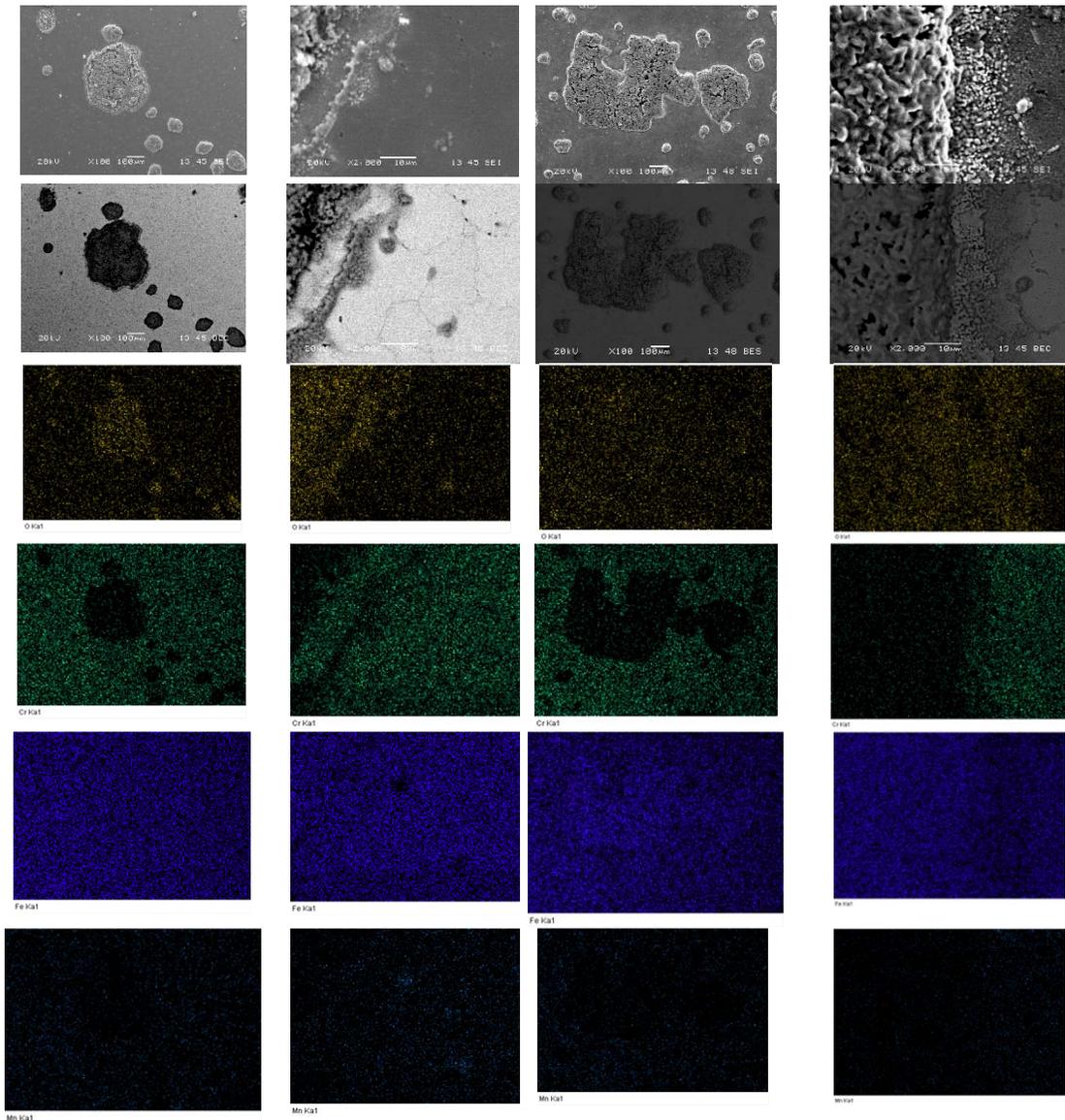


Figura 37. Mapas de rayos X de las superficies de las muestras expuestas por 2.5 y 5 horas en una atmósfera carburizante.

Los mapas de rayos X muestran que los nódulos están compuestos principalmente de hierro y oxígeno, mientras que la superficie que lo rodea contiene oxígeno, hierro, cromo y manganeso.

Conforme avanza el tiempo las imágenes correspondientes a la prueba de 5 horas muestran que los nódulos crecen en número y tamaño y se observa que el crecimiento hacia los lados prevalece sobre el crecimiento hacia arriba, son más

bien planas. La superficie de los nódulos muestra una superficie porosa y una señal muy fuerte de hierro y luego de oxígeno y la superficie alrededor muestra señal de oxígeno, hierro, cromo y manganeso.

VII Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos se concluye que:

- El flujo de oxígeno graduado con velocidades moderadas da buenos resultados en la fabricación de recubrimientos de Cromo/óxido de Cromo obtenidos por DFV. (1sccm/5minutos hasta llegar a 5sccm)
- No existe una diferencia muy marcada con respecto al tipo de sustrato. (HK40, 316 ó 304)
- Las bajas durezas encontradas en el ensayo de nanoindentación sugieren que los recubrimientos son amorfos.
- Las pruebas de Termogravimetría muestran que un sustrato recubierto tiene menor ganancia en peso que uno sometido a las mismas condiciones pero sin recubrir.
- La aplicación de un voltaje Bias de -300 y una limpieza iónica sobre el sustrato de acero 304 indican que es posible generar un recubrimiento con características protectoras promisorias contra el metal dusting.

VIII Referencias

1. Stan Grainger and Jane Blunt, Engineering Coatings, design and application. Second edition, p 1.
2. J. Perkins, A. Goldberg, behavior of oxide films on High-Temperature Alloys in Carbonaceous Gas Atmospheres, Oxidation of Metals, vol 11(1977) No.1.
3. B. Terry, J.Wright, D. Hall, a models for prediction of carburization in steels for ethylene production furnaces, corrosion science, vol. 29 No. 6 (1989) 717-734.
4. J. Albertsen, Ø. Grong, R. Mathiesen, B. Schmid, Metalurgicall investigation of metal dusting corrosion in plant-exposed nickel-based alloy 602CA.
5. K.Natesan, Z.Zeng, W. K. Soppet, D.L. Rink, Metal Dusting behavior of coatings, International Workshop on Metal Dusting, Proceedings 2002.
6. A.J. Sedriks, Corrosion of Stainless Steels, second edition, A Wiley-Intercience Publication, United States of America, 1996.
7. K.T. Voisey, Z. Lui, F.H. Stott, Inhibition of metal dusting using termal spray coatings and laser treatment, Surface & Coating Technology 201(2006) 637-648.
8. C.S. Li, Y.S. Yang, A glasss based coating for enhancing anti-coking and anti-carburizing abilities of heat-resistant steel HP, Surface & Coating Technology 185 (2004) 68-73.
9. C. Subramanian, K.N. Strafford, T.P. Wilks and L.P. Ward, On the design of coating systems: metallurgical and other considerations, Journal of Materials processing technology 56 (1996) 385-397.
10. T. Narita, T. Izumi, T. Nishimoto, Y. Shibata, K. Zaini, and S. Hayashi, Advanced Coatings on High Temperature Applications, Materials Science Forum Vol. 522-523 (2006) 1-14.
11. J. Alvarez , D. Melo, O. Salas, J. Oseguera , V. López, Protective coatings against metal dusting, Surface & Coatings Technology 203 (2008) 422–426.

12. D. Melo, D. Sigüenza, O. Salas, J. Oseguera, R. Reichelt, V.M. López, *Surf. Coat. Technol.*, 204, (6-7) (2009) 788.
13. L.M. López, O. Salasa, L. Melo-Máximo, J. Oseguera, C.M. Lepienski, P. Soares, R.D. Torres, R.M. Souza, *Structural and mechanical analysis for the optimization of PVD oxide coatings for protection against metal dusting*, *Applied Surface Science* 258 (2012) 7306– 7313
14. R. Baboian, *Corrosion test and standards: application and interpretation*, Second edition, ASTM international, USA, 2005.
15. M. Durand-Charre, J.H. Davidson, *Microstructure of steel and cast irons*, springer-verlag, Paris, 2003.
16. K. Savolainen, J. Mononen, R. Ilola, H. Hännien, *Materials selection for high temperatura applications*, laboratory of engineering materials publication, finland, 2005.
17. H. Berns, W. Theisen, *Chemically resistant materials, ferrous materials, steel and cast iron*, Springer, Germany, 2008.
18. J. C. M. Farrar, *The alloy tree, a guide to low-alloy steels, stainless steel and nickel-base alloys*, C.R.C press, England, 2004.
19. H.J. Lee, W.J. Yang, W.D. Yoo, K.S. Cho, *microstructural and mechanical property changes in HK40 reformer tubes after long term use*. *Engineering failure analysis* 16(2009) 1883-1888.
20. *AMS Handbook, Formerly Ninth Edition, Metals Handbook, Vol. 13*, ASM International, 1992.
21. H.J. Grabke, *Metal dusting*, *Materials and corrosion* 2003, 54, No. 10.
22. H. Cheng, D. B. Reiser, P.M. Mathias, S. Dean Jr., *Role of transition Metal Oxides in Metal dusting (Density functional study)*, *American Institute of chemical Engineers. AICHE Journal*; Jan 1998; 44, 1; Academy research library.
23. Kaya, *Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment II. Carburization and carbide transformations*, *Materials Characterization* 49(2002) 23-34.

24. P. Szakálos, Mechanisms of metal dusting, Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004.
25. H.J. Grabke, I. Wolf, carbonization and oxidation, materials science and Engineering, 87 (1987) 23-33.
26. E. Pipel, J. Woltersdorf and R. Schneider, Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys, Material and corrosion 49 (1998) 309-316.
27. Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf and H.J. Grabke, Microprocesses of coke formation in metal dusting, Materials and corrosion 50, 628-633(1999).
28. P. Szakálos, An overview of metal dusting in synthesis gas environments, Materials Science Forum vol. 522-523(2006) 571-580.
29. P. Szakálos, M. Lundberg, R. Pettersson, The role of Discontinuous Precipitation in metal dusting, Materials Science Forum vol. 461-464(2004) 561-570.
30. P. Szakálos, Mechanisms and driving forces of metal dusting, Materials and Corrosion 2003, 54, No.10.
31. H. J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, B. Eltester and M. Lucas, Formation of chromium rich oxide scales for protection against metal dusting, Materials at high temperatures 17(2)339-346.
32. M. Hänsel, C.A. Boddington, D.J. Young, Internal oxidation and carburization of heat-resistant alloys, Corrosion Science 45 (2003) 967-981.
33. Schneider, H. Viefhaus and G. Inden, Surface analytical studies of metal dusting of iron in CH₄-H₂-H₂S mixtures, Materials and corrosion 51, 338-343 (2000).
34. Schneider, H.J. Grabke, Effect of H₂S on metal dusting of iron, Materials and corrosion 2003, 54, No. 10, 793-798.
35. H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, B. Eltester and M. Lucas, Formation of chromium rich oxide scales for protection against metal dusting, Materials at high temperatures 17(2)339-346.

36. S. Strauß and H.J. Grabke, Role of alloying elements in steels on metal dusting, *Materials and corrosion* 49, 321-327(1998).
37. Gurrappa, A. Sambasiva, thermal barrier coating for efficiency of gas turbine engines, *Surface & Coating Technology* 201 (2006)3016-3029.
38. D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals* Elsevier corrosion series, oxford, U K, 2008.
39. J. Nava, H. Grabke, *Metal Dusting, Oxidation of metals*, vol. 39 (1993) No.5/6.
40. H. Grabke, Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention, *Materials at high temperatures* 17(4) 483-487.
41. K.T. Voisey, Z. Lui, F. H. Stott, Inhibition of metal dusting of alloy 800 H by laser surface melting, *Applied Surface Science* 252 (2006) 3658-3666.
42. Z. Zeng, K. Natesan, and V.A. Maraoni, Investigation of metal-dusting mechanism in Fe- base alloys using raman Spectroscopy, X-Ray diffraction, and electron microscopy, *Oxidation of metals* Vol.58, Nos ½, August 2002 p.p. 147-170.
43. D.J. Young, Metal dusting reactions mechanisms, *Materials science forum* vols. 522-523(2006)pp.15-26.
44. J.M. Rigsbee, physical Vapor Deposition, in *surface Modification Engineering*, R.P. Kossowsky, Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989,p 231-255.
45. B.A. Movchan and A.V. demchishin, Study of the Structure and Properties of Thick Cacuum Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxide and Zirconium Oxide, *Fiz Metal Metalloved*, Vol 28, 1969, p 653.
46. J.A. Thornton, High Rate Thick Film Growth, *Ann. Rev Mater. Sci.*, 1977, p 239-260.
47. J.A. Thornton, The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings, *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. A4, 1986, p 3059-3065.

48. J.A. Thornton, D.W. Stress-related effects in thin films. *Thin solid films*, 171, 1989, p 5-31.
49. D.L. Smith. *Thin Film Deposition: Principles and Practice*, Mc Graw Hill, Boston, Ma., USA, 1995, p. 407-413, 156-170 and 193-196.
50. M. Ohring. *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego, Ca, USA, 1992, p 323-232, 414-431.
51. D. Melo, Estudio de la prevención de metal dusting en el acero HK40 por medio de recubrimientos protectores obtenidos por PVD. México, 2010.
52. L. López, Caracterización y efecto de los esfuerzos residuales en el desempeño de recubrimientos obtenidos por PVD. México, 2010.
53. D. Sigüenza, Efecto de la Presión y del Voltaje Bias en la estructura y resistencia al metal Dusting de recubrimientos de Óxido de Cromo. México 2010.
54. L. Melo, Caracterización y evaluación de películas de óxido de Cromo obtenidas por depósito físico de vapores para protección en atmósferas carburizantes. México 2011.
55. J. Álvarez, Producción de películas de óxido de aluminio por deposición física de vapores para prevenir la carburización de la aleación. México 2010
56. J. Acosta, A. Rojo, O. Salas, J. Oseguera, Process monitoring during AlN deposition by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings technology* 201 (2007) 7992-7999
57. ASTM 2005 C1624.451-1, Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing