



**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**

**“Caracterización y evaluación de  
películas de óxido de cromo  
obtenidas por depósito físico de  
vapores para protección en  
atmósferas carburizantes”**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de  
Maestro en Ciencias en Ingeniería  
Metalúrgica.

Presenta:

Ing. Lizbeth Melo Máximo

Directores de Tesis:

Dra. Olimpia Salas Martínez

Dr. Víctor Manuel López Hirata



México D.F.

Enero, 2011



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 17:00 horas del día 5 del mes de Enero del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE CROMO OBTENIDAS POR DEPÓSITO FÍSICO DE VAPORES PARA PROTECCIÓN EN ATMÓSFERAS CARBURIZANTES”

Presentada por el alumno:

MELO

Apellido paterno

MÁXIMO

Apellido materno

LIZBETH

Nombre(s)

Con registro: 

A	0	9	0	4	8	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

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

Lopez Hirata Victor

DR. VÍCTOR MANUEL LOPEZ HIRATA

DRA. OLIMPIA SALAS MARTINEZ

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA



DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

DR. JOAQUÍN ESTEBAN OSEGUERA PEÑA

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO





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

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México el día 10 del mes de Enero del año 2011, el (la) que suscribe Lizbeth Melo Máximo alumno (a) del Programa de Maestro en ciencias en ingeniería metalúrgica con número de registro A090483, adscrito a la sección de estudios de posgrado e investigación- E.S.I.Q.I.E., manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Víctor Manuel López Hirata y cede los derechos del trabajo intitulado ”Caracterización y evaluación de películas de óxido de cromo obtenidas por depósito físico de vapores para protección en atmósferas 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 del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección lmelom0300@ipn.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Lizbeth Melo Máximo

Nombre y firma

## INDICE

	<b>Página</b>
Resumen	
Abstract	
Lista de figuras	iii
Lista de tablas	vi
I Introducción	1
II Antecedentes Teóricos	2
2.1 Aceros Inoxidables	2
2.2 Aceros inoxidables vaciados resistentes al calor	3
2.3 Corrosión a altas temperaturas	4
2.4 Carburización	5
2.5 Metal dusting	7
2.6 Métodos de protección contra el Metal Dusting	10
2.7 Depósito Físico de Vapores en fase plasma (Physical Vapor Deposition: PVD)	12
2.7.1 Evaporación catódica ( <i>Sputtering</i> )	14
2.7.2 Evaporación catódica asistida por magnetrones (Magnetron sputtering)	17
2.7.3 <i>Evaporación catódica</i> reactiva y no reactiva	19
2.7.4 Crecimiento de películas delgadas	19
2.8 Caracterización mecánica de capas delgadas	21
2.8.1 Esfuerzos residuales	21
2.8.1 Nanoindentación	22
2.8.3 Adhesión	24
III Metodología Experimental	26
3.1 Deposición por PVD	27

3.2	Termogravimetría	29
3.3	Caracterización estructural y mecánica de las muestras	30
IV	Análisis y discusión de resultados	35
4.1	Efecto de la potencia	35
4.2	Efecto de la alimentación de oxígeno	39
4.3	Efecto combinado de la energía y el modo de graduar el flujo de O <sub>2</sub>	44
4.4	Efecto del voltaje Bias en películas no graduadas	46
4.5	Multicapas Graduadas sin Voltaje Bias y con Voltaje Bias	48
V	Conclusiones	50
	Referencias	51

## RESUMEN

Se depositaron películas de Cr/Óxido de Cromo en sustratos de acero HK40 con la finalidad de evaluar su comportamiento bajo condiciones de *metal dusting*. Las películas se produjeron por *reactive magnetron sputtering* bajo distintas condiciones de flujo de oxígeno, presión de trabajo, potencia y voltaje bias con el fin de encontrar las condiciones óptimas de deposición para formar una estructura densa adecuada con buena adhesión al sustrato. Los recubrimientos se caracterizaron microestructural y mecánicamente por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, difracción de rayos X por haz rasante, prueba de raya, XPS, microscopía de fuerza atómica y nanoindentación. Las películas con mejores características se sometieron a ensayos de termogravimetría en condiciones de metal dusting con el fin de evaluar su comportamiento en una atmósfera corrosiva. Los resultados indican el efecto que tiene la potencia, flujo de oxígeno y el voltaje Bias en películas no graduadas así como la fabricación de multicapas graduadas sin voltaje Bias y con voltaje Bias. Se observó una mejor densidad en las películas depositadas a potencias más bajas y una disminución en la presencia de grietas o ampollas en películas depositadas con un flujo de oxígeno más lento.

## **ABSTRACT**

Cr oxide/Cr thin films have been deposited on HK40 steel substrates in order to evaluate their behavior under metal dusting conditions. The films were produced by reactive magnetron sputtering under various conditions of oxygen flow, work pressure, power and bias voltage to find the optimum deposition conditions to form an adequate dense structure with good adhesion to the substrate. The coatings were extensively characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, GAXRD, scratch test, XPS, atomic force microscopy and nanoindentation. The most promising structures were subjected to metal dusting conditions in a thermobalance (TGA) to evaluate their response to this type of corrosion. The results indicated the effect of power, oxygen flow, and the effect of bias voltage in graduated films and multilayer of Cr oxide/Cr. Optimum density was observed in films deposited at lower power of work and there is a decrease in the presence of cracks or blisters in films deposited with oxygen flow slower.

## LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Vínculos composicionales y propiedades en la familia de aleaciones de aceros inoxidables. <sup>[15]</sup>	3
2	Resultados de pruebas de carburización de 100 h en atmósferas que contienen metano e hidrógeno. <sup>[5]</sup>	6
3	Ejemplos de aleaciones con carburización catastrófica. <sup>[19]</sup>	7
4	Representación esquemática del mecanismo de <i>metal dusting</i> en aleaciones Fe-Cr-Ni. <sup>[29]</sup>	9
5	Sustrato y película depositada. <sup>[8]</sup>	12
6	Proceso de evaporación catódica. <sup>[44]</sup>	15
7	Esquema del funcionamiento del <i>sputtering</i> asistido por campo magnético. <sup>[46]</sup>	18
8	Zonas de crecimiento de películas delgadas propuesto por Thornton. <sup>[49]</sup>	20
9	Fracturas en películas de óxido de cromo por presencia de esfuerzos residuales, D.Melo, L.López. <sup>[50,51]</sup>	21
10	Efectos de los esfuerzos residuales sobre los recubrimientos, a) esfuerzos residuales de tensión, y b) esfuerzos residuales de compresión. <sup>[52]</sup>	22
11	Representación esquemática de carga contra desplazamiento del indentador mostrando cantidades en el análisis, también como la interpretación gráfica de la profundidad de contacto. <sup>[53]</sup>	24
12	Marcas típicas de prueba de rayado y los parámetros obtenidos mediante la misma. <sup>[54]</sup>	25
13	Estructura de las capas sobre el sustrato de aleación base Fe.	26
14	Desarrollo experimental.	26
15	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)	28



	Controladores de flujo, (12) Válvula, (13) Baratrón y medidor de vacío. <sup>[55]</sup>	
16	Reactor para depósitos de películas delgadas utilizando la técnica de Reactive Magnetron Sputtering.	28
17	Termobalanza SETARAM Setsis Evolution y colocación de la muestra.	29
18	Ciclo de calentamiento en el análisis de TGA.	29
19	Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS.	31
20	Microscopio Electrónico de Barrido	32
21	Microscopio de Fuerza atómica.	32
22	Nanoindentador XP MTS System.	33
23	Scratch tester CETR UMT Multi-Specimen Test System	34
24	Películas de Cr/óxido de Cromo depositados a: (a y d) 50W (b y e) 60W y (c y f) 70 W con un flujo de O <sub>2</sub> graduado de 1 sccm en 1 sccm hasta llegar a 5 sccm, cada 2.5 min.	36
25	Imagen de MEB de una película de Cr/Oxido de cromo depositada a 50 W sobre un sustrato de acero HK40, EDS y mapeo de elementos O, Cr, Ni, Fe.	37
26	Depósitos de Cr/óxido de Cromo a una potencia de: (a y d) 50W (b y e) 60W y (c y f) 70 W con un flujo de oxígeno graduado de 0.5 a 5 sccm cada 2.5 min de 0.5 en 0.5 sccm.	38
27	Imagen de MEB de una película de Cr/óxido de cromo depositada a 70 W sobre un sustrato de acero HK40, análisis por EDS y mapeo de elementos O, Cr, Ni, Fe.	39
28	Imágenes de MEB a 70 W con flujos de oxígeno de 1sccm/ 2.5min y 0.5sccm/ 2.5 min.	40
29	Patrón de difracción de rayos X de la 70 W con un flujo de oxígeno graduado de 0.5-5 sccm de 0.5 en 0.5 sccm cada 2.5 min.	40
30	Imágenes de MEB + EDS espectros de la superficie de las películas producidas con (a) flujo de oxígeno no graduado (b) Flujo de oxígeno graduado a 50 W de potencia aplicada, las flechas indicando puntos de grietas.	41

31	Patrones de DRX de (a) y (b) película no graduada, (a) recién depositada y (b) con tratamiento térmico y (c) y (d) película graduada, (c) recién depositada y (d) con tratamiento térmico. G película graduada, NG película no graduada, HT película con tratamiento térmico.	42
32	Vistas de MEB para películas con flujo de oxígeno graduado a (a) 50W, (b) 100W.	44
33	Patrones de difracción de rayos X. depositados con (a) a 50W y flujo de oxígeno no graduado, (b) a 50W con flujo de Oxígeno y (c) 100W.	45
34	Muestras depositadas a 50W con un flujo de oxígeno constante de 5sccm de O <sub>2</sub> por 32 minutos a) con -200 de voltaje Bias y b) sin voltaje Bias.	46
35	Marcas de la prueba de rayado sobre las películas (a) y (b) obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido a 200X	47
36	Carga contra coeficiente de fricción para las muestras (a) y (b)	47
37	Carga contra coeficiente de fricción para las muestras multicapa con bias y multicapa sin bias.	48
38	Curva de TG, HK40 Recubierto y sin recubrir, carburización a 800°C durante 20h.	49

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Página
1	Pruebas de depósito.	27
2	Condiciones de trabajo para ensayos de TGA.	30

## I INTRODUCCIÓN

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  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$ ), clorinación ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Cl}_2$ ), nitridación ( $\text{NO}_x$ ) y carburización ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). En particular, el proceso denominado "carburización catastrófica" o "metal dusting" ocurre en atmósferas reductoras en mezclas de gases de:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  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.<sup>[1-3]</sup>

Algunos métodos de protección contra el metal dusting se basan en prevenir la entrada de carbono al metal.<sup>[4]</sup> Entre los métodos típicos de protección se encuentran: La adición de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$  al gas de proceso,<sup>[5,6]</sup> la aleación con una combinación de elementos aleantes que formen óxidos,<sup>[7]</sup> "laser surface melting" pero hasta ahora estas técnicas no han sido suficientes para detener este proceso de corrosión.<sup>[8,9]</sup>

Es sabido que la presencia de óxidos tales como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  debido a la casi nula solubilidad que tienen por el carbono, previenen la difusión del mismo hacia la aleación lo que puede reducir la corrosión por *metal dusting*. Por otro lado, en las últimas décadas, se han desarrollado recubrimientos por PVD 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.<sup>[10]</sup>

## II ANTECEDENTES TEORICOS

### 2.1 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son materiales de construcción para los principales equipos resistentes a la corrosión en la mayoría de las industrias, particularmente en la química, petroquímica e industrias energéticas. Los aceros inoxidables son aleaciones de Fe que contienen un mínimo aproximado de 11 % Cr. 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)
- Los aceros que contienen austenita y ferrita usualmente en las mismas proporciones es conocida como dúplex.

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:

- a) Adición de molibdeno o molibdeno mas nitrógeno para mejorar la resistencia a las picaduras y grietas por corrosión.
- b) Disminución del contenido de carbono o estabilizar con titanio o niobio para reducir la corrosión intergranular de materiales soldados.

- c) 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. [11-14]

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

## 2.2 Aceros inoxidables vaciados resistentes al calor

Las variantes Fe-Cr-Ni HD, HE, HF, HH, HI, HK y HL son más resistentes a alta temperatura que los grados Fe-Cr, así como resistentes a la oxidación y a gases reductores con azufre. 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 alta temperatura y resistencia a la oxidación y a la carburización.

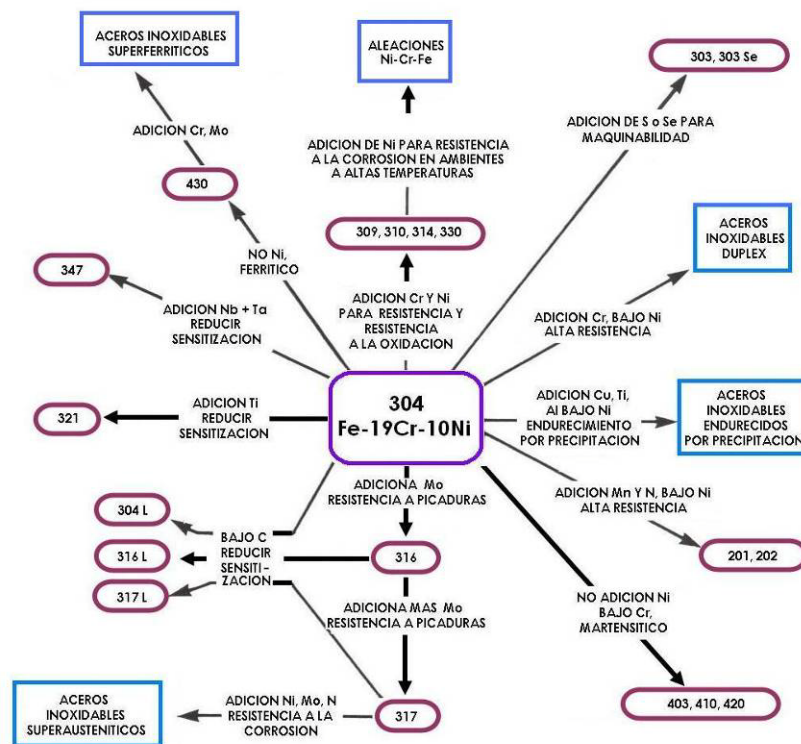


Figura 1. Vínculos composicionales y propiedades en la familia de aleaciones de aceros inoxidables. [15]

Esta aleación se usa en una variedad de aplicaciones industriales como en procesos que involucran amoníaco, reformadores de hidrógeno y metanol, bobinas<sup>[16]</sup> y accesorios de pirólisis de etileno, tubos de súper calentadores de vapor y sus accesorios. 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 % max. P y 0.03% max. S. Los procesos de manufactura normalmente utilizados para esta aleación son: fundición centrífuga horizontal y vertical y fundición estática. <sup>[5]</sup>

### **2.3 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 es típicamente densa 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. El crecimiento inicial de la película es usualmente muy rápido, si la capa es un sólido sin poros y cubre completamente la superficie del metal, la velocidad de reacción disminuye. La subsecuente velocidad de corrosión depende principalmente del mecanismo de transporte que puede ser potencial eléctrico, gradientes de concentración o migración a través de trayectorias preferenciales y esto puede corresponder a una o más leyes de velocidad de corrosión severa.

Cuando una capa es porosa, ésta no cubre completamente al metal y usualmente se observa una velocidad de corrosión lineal.

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 forme como sólido y no se evapore en la atmósfera.<sup>[17]</sup>
- Un radio 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.<sup>[18,19]</sup>
- 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.<sup>[20]</sup>

Las capas de altas temperaturas usualmente son óxidos, pero también pueden ser sulfuros, carburos o mezclas de estas especies, dependiendo de la atmósfera y los materiales expuestos. Las fases protectoras "clásicas" pueden ser  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  y algunas de sus espinelas.<sup>[17-20]</sup>

## 2.4 Carburización

La carburización es la absorción de carbono por aleaciones y ocurre cuando un metal es expuesto a altas temperatura en ambientes con una mezcla de gases que resulta en una alta actividad carbónica. En los aceros inoxidable se forman



carburos de Cr y de Fe cuando la solubilidad sólida del C se excede y resulta en una gran fracción volumétrica de carburos. Las fallas por carburización pueden causarse por la formación de esos carburos, que pueden reducir la ductilidad y resistencia. Las fracturas pueden inducirse también en el material por debajo de la capa carburizada por los altos esfuerzos locales producidas por el gran cambio en volumen asociado con la formación de carburos. La carburización ocurre a altas temperaturas y se acelera incrementando la misma.<sup>[21]</sup>

Las fallas por carburización son raras en reformación de vapores de hidrocarburos usados para la formación de hidrógeno y monóxido de carbono. Sin embargo, en la pirólisis de etileno a alta temperatura usado para la producción de etileno la resistencia a la carburización es una consideración primordial en la selección de aleaciones.

Los métodos empleados para medir la extensión de la carburización incluyen mediciones de ganancia en peso, figura 2, y la examinación metalográfica.

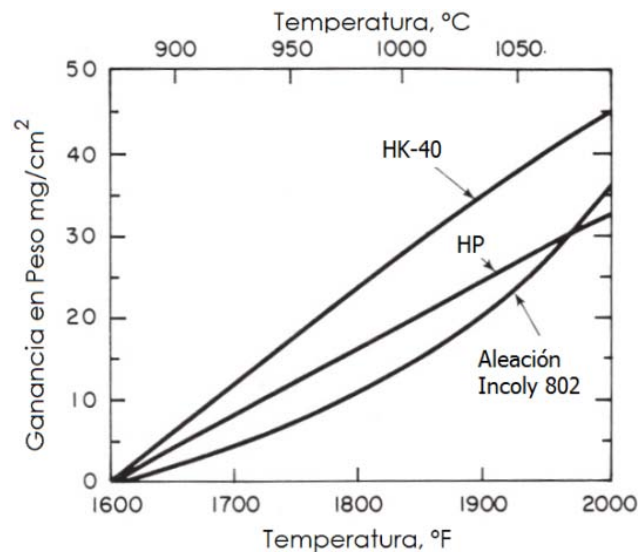


Figura 2. Resultados de pruebas de carburización de 100 h en atmósferas que contienen metano e hidrógeno.<sup>[5]</sup>

En la oxidación y sulfidación, el elemento de aleación que genera mayor resistencia a la carburización es el Cr. Otros elementos benéficos son el Ni, Si, Nb y Ti. Estudios de resistencia a la carburización de aceros HK conteniendo varias cantidades de Si han mostrado los beneficios de este mismo al ser relacionado a la formación de una película de óxidos debajo de la capa de carburos. Muchas fundiciones de alta aleación conteniendo Ni, Cr, Si y algunas veces Ti se han desarrollado para ambientes carburizantes así como forja de alta aleación, su desempeño en estas atmósferas se muestra en la figura 2.<sup>[5]</sup>

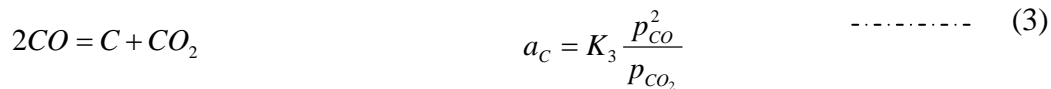
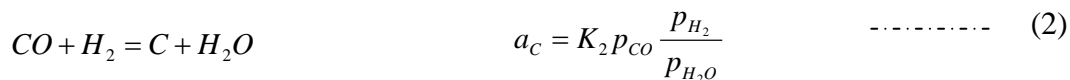
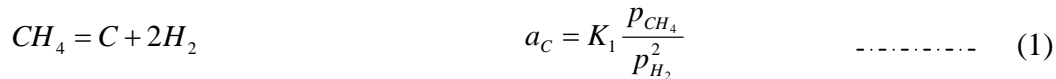
### 2.5 Metal dusting

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<sup>[18]</sup> 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 calientes con alto potencial de carburización.<sup>[18,19]</sup>



Figura 3. Ejemplos de aleaciones con carburización catastrófica.<sup>[19]</sup>

Las atmósferas carburizantes y oxidantes pueden contener CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, 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:

- Tipo I. Descrito primero por Hochman<sup>[22]</sup> y detallado posteriormente por Grabke involucra la descomposición de cementita metaestable. Se observa en Fe puro y aleaciones Fe-Cr.<sup>[18,23]</sup>
- 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<sup>[22]</sup> y estudiado en detalle por Pippel. Se observa en Fe puro, aleaciones Fe-Cr, Fe-Cr-Al, Fe-Ni-Cr, Ni-Fe-Cr-Al.<sup>[24,25]</sup>
- Tipo III que opera en aceros de alta aleación y aleaciones base Ni estudiado inicialmente por Szakalos<sup>[22,26-28]</sup> este 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. <sup>[22]</sup>

El tipo III y II operan en conjunto en aceros inoxidable austeníticos y aleaciones base Ni. [22]

Otros autores han propuesto mecanismos alternativos, en particular en el caso de aleaciones Fe-Cr-Ni, propuesto por Grabke, que sugiere los siguientes pasos, figura 4: [29]

- i. 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.
- ii. 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.
- iii. 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. [22,26-28]

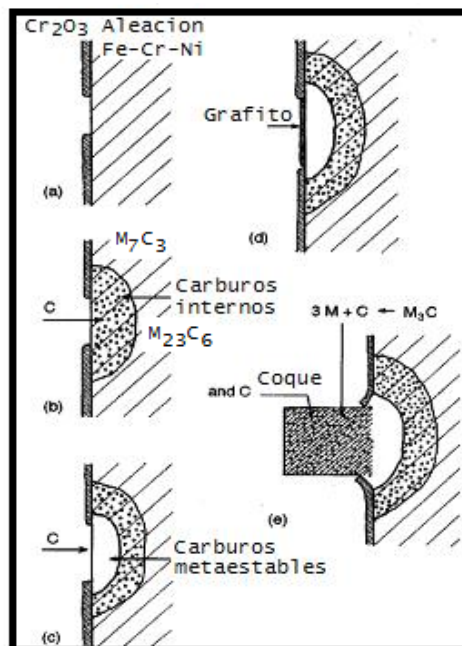


Figura 4. Representación esquemática del mecanismo de *metal dusting* en aleaciones Fe-Cr-Ni. [29]

## 2.6 Métodos de protección contra el *Metal Dusting*

Entre los métodos de prevención contra el metal dusting están los basados en prevenir la entrada de carbono al metal. <sup>[30]</sup> Algunos métodos típicos de protección son:

1. 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. <sup>[31,32]</sup>
2. 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. <sup>[30,33,34]</sup>
3. "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. <sup>[35]</sup>
4. 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. <sup>[36]</sup>

Como puede notarse las escalas 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*.<sup>[26-28, 37, 38]</sup> La presencia de óxidos tales como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  previenen la difusión del carbono hacia la aleación.

El  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  es estable a actividades de  $\text{O}_2$  muy bajas, por lo tanto, ésta es una posibilidad para un protector, creciendo lentamente la escala de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  para formar en todos los ambientes en aleaciones Fe-Cr-Ni con suficiente contenido de Cr (>20%). Debajo de la escala de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  la actividad de oxígeno corresponde a la presión de formación de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y por lo tanto es muy bajo.

Con un incremento en la actividad del carbono,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  pueden formarse en secuencia. En la práctica se observan los carburos del tipo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  y  $\text{M}_7\text{C}_3$  (Donde M=Cr, Fe, Ni con Cr como componente principal). Cuando incrementa  $a_c$  en la aleación, el carburo  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  suprime efectivamente el ingreso de C al interior de acero de alta aleación.<sup>[18-21, 22, 25-29, 37-41]</sup>

La protección se da por una densa y uniforme capa de óxidos. Los recubrimientos cerámicos son usualmente estables termodinámicamente pero presentan el inconveniente de ser fácilmente dañados bajo la acción de esfuerzos termomecánicos, esto se debe a las malas uniones debidas a los coeficientes de expansión diferentes a los de los sustratos metálicos. 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.<sup>[33-34]</sup>

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

Los recubrimientos obtenidos por depósito físico de vapor modifican las propiedades superficiales de los materiales. Son ampliamente utilizados, particularmente para mejorar las características mecánicas tales como resistencia al desgaste, la fricción, y la dureza en usos de corte, pero su uso para formar capas resistentes a la corrosión también está llegando a ser extenso. Los procesos de depósito en fase vapor se dividen en dos categorías Physical Vapor Deposition (PVD) y Chemical Vapor Deposition (CVD). Estos procesos tienen una característica en común, en ambos las especies depositadas son transferidas y depositadas en forma de átomos individuales o moléculas. Se basan en la formación de un vapor de un material a depositar, con el fin de que este se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada, figura 5. <sup>[8]</sup>

En los procesos (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor mediante calentamiento (evaporación) o bombardeo de un blanco del material a depositar con iones energéticos.

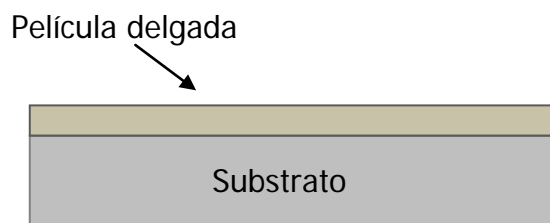


Figura 5. Sustrato y película depositada. <sup>[8]</sup>

El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada. En las técnicas químicas (CVD) se parte directamente de gases (a veces en forma líquida que pasan a estado de vapor) los cuales mediante reacción dan un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. Una diferencia esencial entre las técnicas de PVD y de CVD es que en las primeras el material a depositar ya existe (en forma de sólido) mientras que en las segundas el material no existe previamente: se sintetiza mediante reacción en fase vapor. <sup>[42,43]</sup>

Dentro del proceso de deposición, el procesamiento por plasma se refiere a un conjunto de técnicas que utilizan plasma para modificación superficial (recubrimiento, modificación química, limpieza y morfología superficial) de materiales. Estas técnicas constituyen en estos momentos una de las opciones más atractivas para reemplazo de procesos convencionales de recubrimiento y tratamiento superficial y cabe prever que las mismas jugaran un papel dominante en el futuro en relación con la modificación superficial de materiales debido a que proporciona la producción de recubrimientos mediante procesos que no contaminan y que son amigables con el medio ambiente.

Los procesos de modificación de materiales por plasma pueden clasificarse tomando como referencia el tipo de plasma utilizado y la finalidad del proceso. Así, por ejemplo, están los plasmas térmicos producidos por antorchas de plasma a presión atmosférica que tienen un bajo grado de ionización y una alta temperatura (~10.000-15.000°C). Su alta energía térmica los hace particularmente aptos para procesos de corte y soldadura de materiales y también para la deposición de recubrimientos por proyección. Por el contrario, los plasmas de baja densidad (1-10<sup>-3</sup> torr) tiene una baja energía térmica pero sus electrones libres poseen una alta energía cinética (~1eV). Estas dos propiedades son fundamentales para el



procesamiento de materiales: en primer lugar, por su baja energía térmica estos plasmas no calientan significativamente el material procesado y en algunos casos es posible el procesamiento a temperatura ambiente; en segundo lugar la alta energía cinética de electrones libres les permite la activación de especies químicas reactivas en fase gaseosa por colisiones inelásticas. La reactividad química resultante puede producir distintos efectos: i) formación de un compuesto químico superficial sobre un material inmerso en el plasma (recubrimiento); ii) formación de especies activadas que reaccionan con el material superficial y eliminan selectivamente determinadas especies de la superficie (limpieza y control topográfico superficial; iii) formación de especies activadas que pueden difundir en el material y reaccionar químicamente dentro del mismo, formando nuevas fases que modifican sus propiedades mecánicas y químicas superficiales (nitruración por plasma). Otro efecto importante asociado a los plasmas de baja densidad es la posibilidad de producir un bombardeo de iones positivos sobre el material procesado controlando el potencial eléctrico del material con respecto al plasma. Este efecto es de fundamental importancia tanto para la limpieza de materiales como para obtener recubrimientos con excelentes propiedades mecánicas.

### **2.7.1 Evaporación catódica (*Sputtering*)**

El proceso de *evaporación catódica* o pulverización es una técnica de DFV que consiste esencialmente en un bombardeo iónico, que consigue el depósito en fase de vapor del material bombardeado sobre un sustrato, figura 6. <sup>[44]</sup> En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gas de proceso, en este caso Argón, ionizado por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo

mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

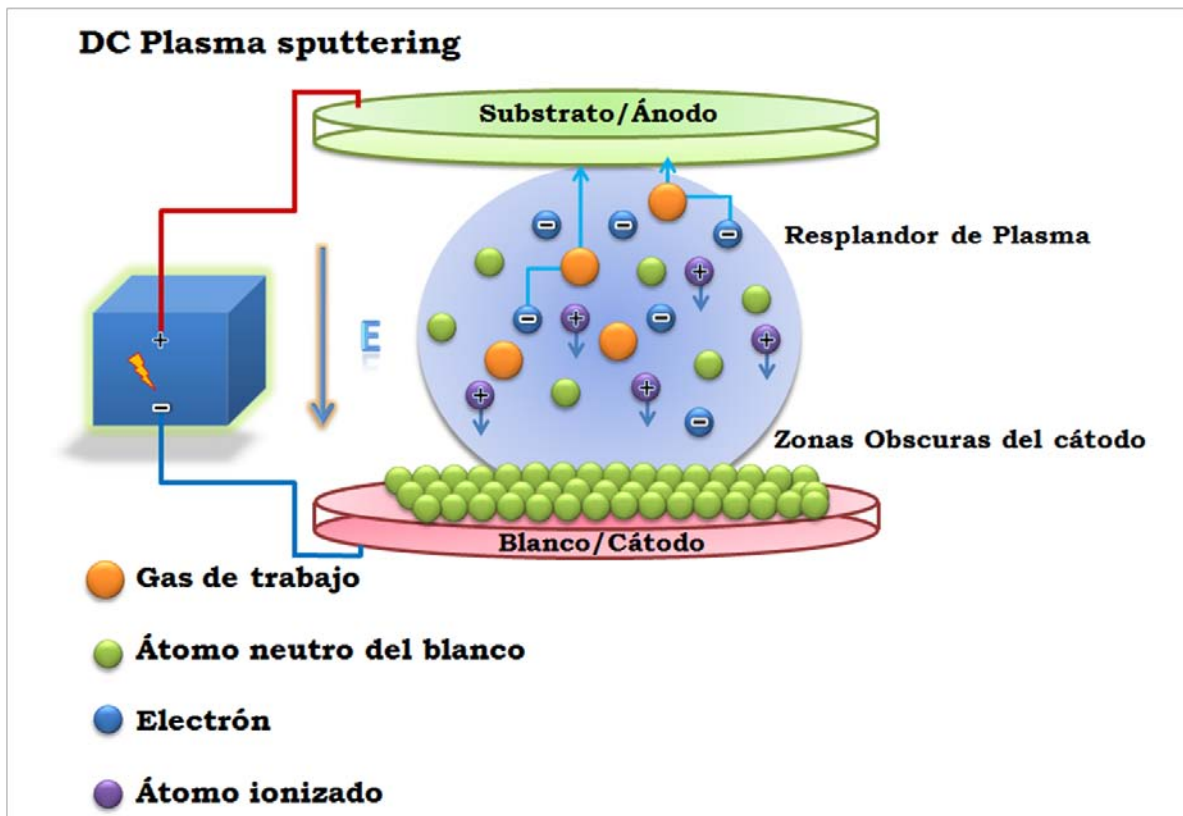


Figura 6. Proceso de evaporación catódica. [44]

La configuración de *evaporación catódica* más sencilla es la correspondiente a un diodo formado por dos electrodos inmersos en un gas a baja presión, a los que se aplica un alto potencial DC, generando de esta forma una descarga eléctrica. Debido a la fuerte diferencia de potencial entre los dos electrodos, se produce la ionización del gas de proceso, i.e. el plasma. En esta configuración, la intensidad del campo eléctrico en las cercanías del cátodo es elevada, de forma que la caída de potencial se produce prácticamente en una región próxima a la superficie del cátodo. En esta pequeña zona los iones del plasma son acelerados hacia el cátodo. El resto del espacio comprendido entre el cátodo y el ánodo lo ocupa el plasma, siendo el gradiente de potencial en esta zona prácticamente nula. Las dimensiones de esta pequeña zona suele ser del orden del camino libre medio de los electrones en el gas. <sup>[43]</sup>

Cuando los iones chocan con el cátodo, además de la erosión del material se producen otros efectos, como son, la emisión de iones secundarios, la emisión de radiación, la emisión de electrones secundarios etc. Parte de los electrones generados se recombinan con los iones y provocan la emisión de luz en la superficie del cátodo. La emisión de electrones secundarios contribuye a aumentar el grado de ionización del plasma y por tanto provoca que el bombardeo sea más intenso. Este efecto se aprovecha para aumentar la eficiencia del proceso, mediante la utilización de imanes que confinan el movimiento de estos electrones secundarios como se describe más adelante (Magnetron Sputtering).

El proceso de pulverización catódica tiene lugar en una cámara de vacío. Para evitar que el gas residual provoque una contaminación considerable en los recubrimientos depositados es necesario conseguir un alto vacío. La presión de trabajo se consigue mediante la introducción del gas o gases de proceso a una presión del orden de 2 Pa. La presión óptima del proceso depende del sistema del

sistema concreto con el que se trabaja, existiendo un compromiso entre el recorrido libre de las partículas del plasma y la presión necesaria para que se produzca la descarga. Cuanto menor es esa presión mayor es el recorrido libre medio, y por tanto mayor la energía con la que los átomos alcancen el blanco y el sustrato. Sin embargo, si la presión es demasiado baja no existen suficientes átomos ionizados y por tanto la descarga se extingue rápidamente. Para conseguir estas presiones tan bajas se utilizan bombas de alto vacío. <sup>[42]</sup>

### **2.7.2 Evaporación catódica asistida por magnetrones (Magnetron sputtering)**

La descarga normal en un diodo no es una buena fuente de iones ya que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Para aumentar la tasa de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga.

De esta forma, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y son forzados a recorrer trayectorias helicoidales, paralelas a la superficie del cátodo, consiguiendo así ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso (debido al choque entre los átomos del gas de proceso y los electrones) con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de depósito <sup>[45]</sup>. El campo magnético está creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo, figura 7. <sup>[46]</sup>

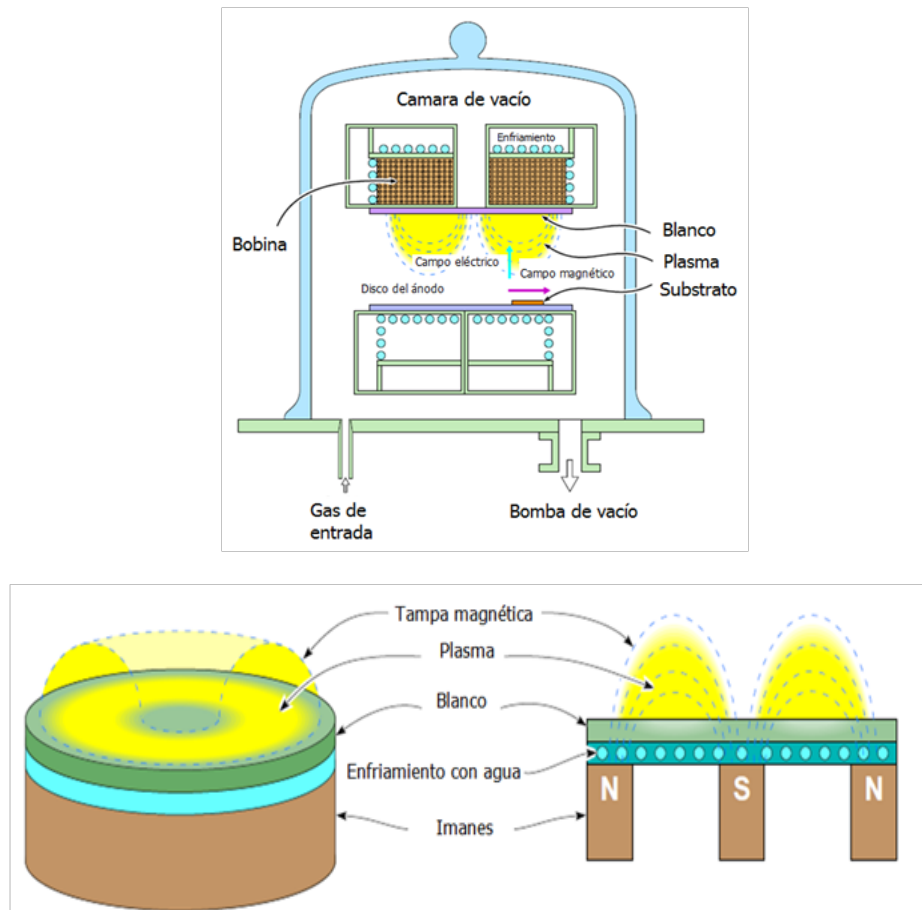


Figura 7. Esquema del funcionamiento del *sputtering* asistido por campo magnético. [46]

Una desventaja del *sputtering* asistido por campo magnético es que la erosión del blanco no es uniforme y hay un gran desaprovechamiento del material. Esto es debido a que el *sputtering* es más intenso donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo. El *sputtering* asistido por campo magnético permite la deposición a presiones más bajas que las anteriores. Éstas son de un orden de magnitud inferior (3Pa). [47]

### 2.7.3 Evaporación catódica reactiva y no reactiva

Se denomina sputtering no reactivo a aquel en el cual el gas de proceso no reacciona químicamente con el material de deposición. Habitualmente como gas inerte se utiliza el argón ya que consigue rendimientos altos y es una opción más económica que otros tipos de gases. Si el proceso se realiza en presencia de un gas reactivo (puede ser  $O_2$  o  $N_2$ ) el sputtering es de tipo reactivo. En este caso la presencia de oxígeno ionizado provoca la oxidación del material depositado sobre el sustrato obteniendo así la deposición de capas dieléctricas cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo en la cámara durante el proceso. Habitualmente en este tipo de procesos se utiliza una mezcla de dos tipos de gas con concentraciones diferentes. Uno es un gas inerte (argón) y el otro es el gas reactivo deseado. La razón de ello es que los gases reactivos habituales son menos efectivos en el proceso de sputtering.

Sin embargo, una de las desventajas de este proceso, es la presencia del fenómeno de envenenamiento del blanco que lleva a una situación de histéresis donde es difícil controlar el proceso. Algunos gases son más reactivos con el material del blanco que otros, normalmente el  $O_2$  es un gas más agresivo que el  $N_2$ .<sup>[43-48]</sup>

### 2.7.4 Crecimiento de películas delgadas

Un aspecto que es importante considerar en la fabricación de películas delgadas es el crecimiento de las mismas. Para ello Thornton<sup>[49]</sup> sugirió un modelo que contiene cuatro zonas, figura 8:

**Zona 1:** En ella se forman granos con límites separados entre sí y a su vez influenciados por la rugosidad de la superficie del sustrato y sus orientaciones.

**Zona de transición:** en ella se encuentran densas distribuciones de límites de granos esto es: zonas con granos pequeños.

**Zona 2:** en ella se encuentran granos columnares que también son observados en las zonas antes mencionadas solo que se considera el proceso de difusión debido al incremento en la temperatura del sustrato.

**Zona 3:** Se genera cuando la difusión pasa de la superficie hacia el interior de la película y ocurre una recristalización formando granos equiaxiales.

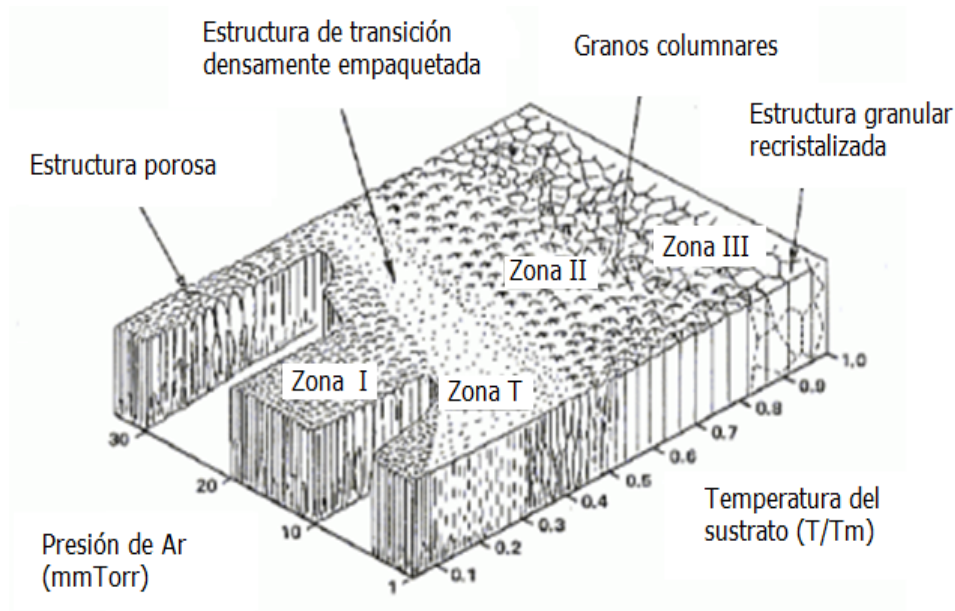


Figura 8. Zonas de crecimiento de películas delgadas propuesto por Thornton.<sup>[49]</sup>

## 2.8 Caracterización mecánica de capas delgadas.

### 2.8.1 Esfuerzos residuales

Cuando una estructura ha sido deformada plásticamente debido a una carga, y posteriormente se le ha retirado la misma, algunos esfuerzos permanecerán en las diferentes locaciones de dicha estructura, a estos esfuerzos se les conoce como esfuerzos residuales. Las deformaciones plásticas debidas a cambios de temperatura, también pueden producir esfuerzos residuales. Los esfuerzos residuales se presentan en los recubrimientos duros en capa delgada, debido a la alta temperatura del material en el momento en que se deposita en el sustrato. A veces los esfuerzos de tensión son suficientemente grandes como para causar la fractura de la película figura 9. <sup>[50,51]</sup>

La estimación de los esfuerzos residuales es un tópico de considerable interés científico y tecnológico en una gran variedad de aplicaciones ingenieriles. El origen de estos esfuerzos residuales se debe a diferentes efectos mecánicos en los recubrimientos. Un modelo de la generación de los esfuerzos internos se muestra en la figura 10. <sup>[52]</sup>

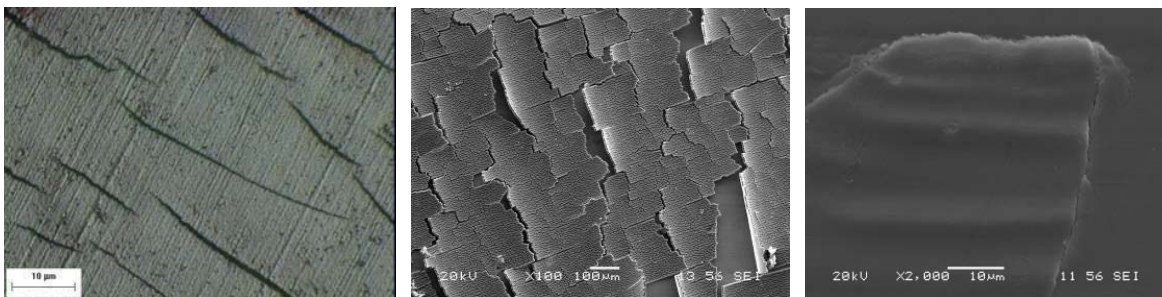


Figura 9. Fracturas en películas de oxido de cromo por presencia de esfuerzos residuales, D.Melo, L.López. <sup>[50,51]</sup>



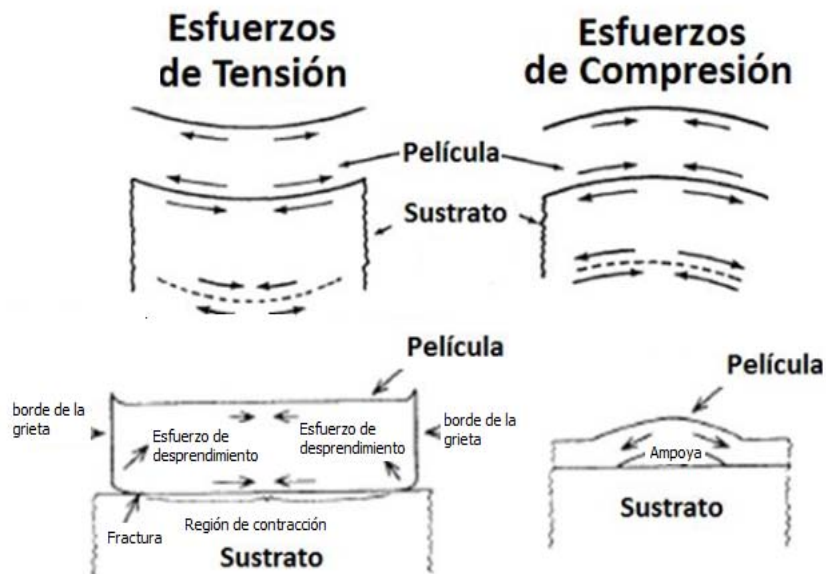


Figura 10. Efectos de los esfuerzos residuales sobre los recubrimientos, a) esfuerzos residuales de tensión, y b) esfuerzos residuales de compresión. <sup>[52]</sup>

Estos esfuerzos se deben a la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la película a temperaturas altas de deposición, por lo que los átomos no se encuentran en sus posiciones energéticamente favorables, y surgen esfuerzos debido a los cambios de fase en el material del recubrimiento depositado.

### 2.8.2 Nanoindentación

La nanoindentación es la técnica más usada hoy en día para determinar las propiedades mecánicas de los recubrimientos en capa delgada. La nanodureza  $H$  está definida como la carga de indentación dividida entre el área de contacto. La dureza es la medida de la resistencia de un material a la deformación permanente. Estas pruebas son un método de inspección muy común, se utilizan para poder conocer las propiedades mecánicas de un material, y otras propiedades

asociadas a la misma. Evaluando la dureza del material, se pueden conocer también su resistencia a ser estirado o comprimido, su módulo elástico y su tenacidad, estos resultados pueden ser paralelos al otro. En general la prueba de dureza es muy simple de aplicar y es relativamente no destructiva.

Los métodos convencionales de obtención del valor de dureza de un material se basan en la medida óptica de la huella residual que queda sobre la muestra después de aplicar sobre ella una carga normal. Dicha carga se aplica por medio de un indentador de diamante con una geometría piramidal (Vickers o Knoop). El valor de dureza para dicho material se calcula dividiendo la carga aplicada por el área de la huella residual.

Una medida de indentación se convierte en nanoindentación cuando el tamaño de la huella residual es demasiado pequeña para ser resuelta con precisión mediante microscopía óptica. Esto sucede habitualmente en medidas de dureza de capas finas donde es necesario usar cargas muy bajas (décimas de mN) para evitar la influencia de sustrato. Generalmente, se acepta el criterio de que el indentador no debe penetrar más de un 10% en el espesor de la capa para evitar la influencia del sustrato en el valor de dureza de la propia capa. La medida de nanoindentación implica un registro continuo del desplazamiento del indentador (profundidad) y de la carga aplicada, figura 11.<sup>[53]</sup>

Para determinar la dureza en películas, la influencia del sustrato en la medición es un problema, la técnica nanoindentación, nos permite medir con mayor precisión la dureza de las películas y a su vez obtener el módulo elástico  $Y$ .

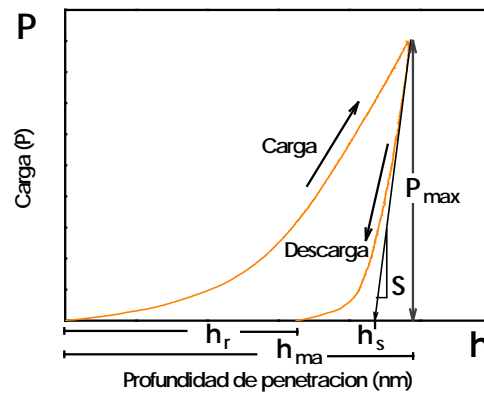


Figura 11. Representación esquemática de carga contra desplazamiento del indentador mostrando cantidades en el análisis, también como la interpretación grafica de la profundidad de contacto. <sup>[53]</sup>

### 2.8.3 Adhesión

Prueba de rayado es un ensayo que determina la adherencia y resistencia de los recubrimientos. En la prueba, una punta de diamante de geometría definida (Rockwell C, un penetrador de diamante cónico con un incluidos ángulo de 120 ° y un radio de la punta esférica de 200 micras) dibuja una raya través de la superficie plana de una muestra recubierta con una velocidad constante y una fuerza normal definida (constante o progresivamente en aumento) en una distancia definida. El daño a lo largo de la raya es evaluado con microscopia óptica en función de la fuerza aplicada. Existen diferentes grados de daño progresivo que se asocian con el aumento de las fuerzas normales de la punta. Los niveles de fuerza que producen un tipo específico o nivel de daño en el recubrimiento se definen como una carga crítica. En el ensayo también se describe la fuerza tangencial y emisión acústica datos de prueba secundaria que sirven como apoyo para identificar diferentes niveles de daño en el revestimiento, <sup>[54]</sup> figura 12.

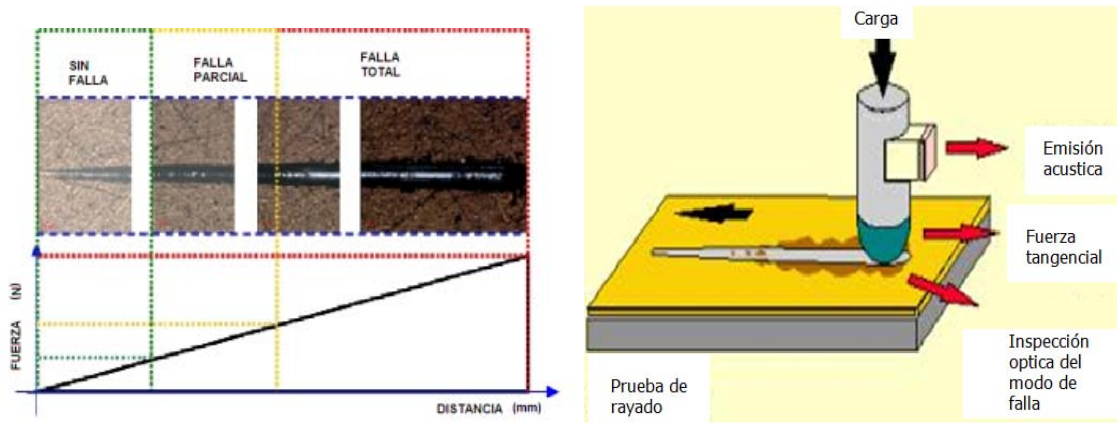


Figura 12. Marcas típicas de prueba de rayado y los parámetros obtenidos mediante la misma. <sup>[54]</sup>

### III METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este trabajo se pretende producir depósitos de óxidos de cromo sustratos de acero HK40 como un alternativa para combatir el metal dusting con la siguiente arquitectura, una capa de adhesión, una capa de soporte mecánico y una capa de óxidos que estará en contacto con el ambiente corrosivo, figura 13. En la figura 14 se presenta el diagrama de flujo para el trabajo experimental, se parte de una aleación base Fe, es un acero HK40 del tipo austenítico.

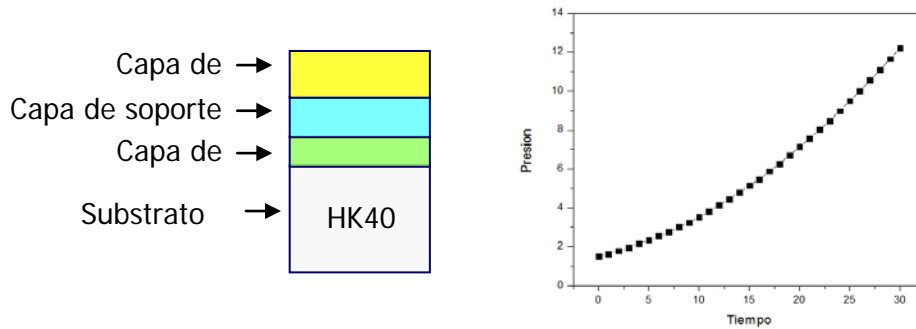


Figura 13. Estructura de las capas sobre el sustrato de aleación base Fe.

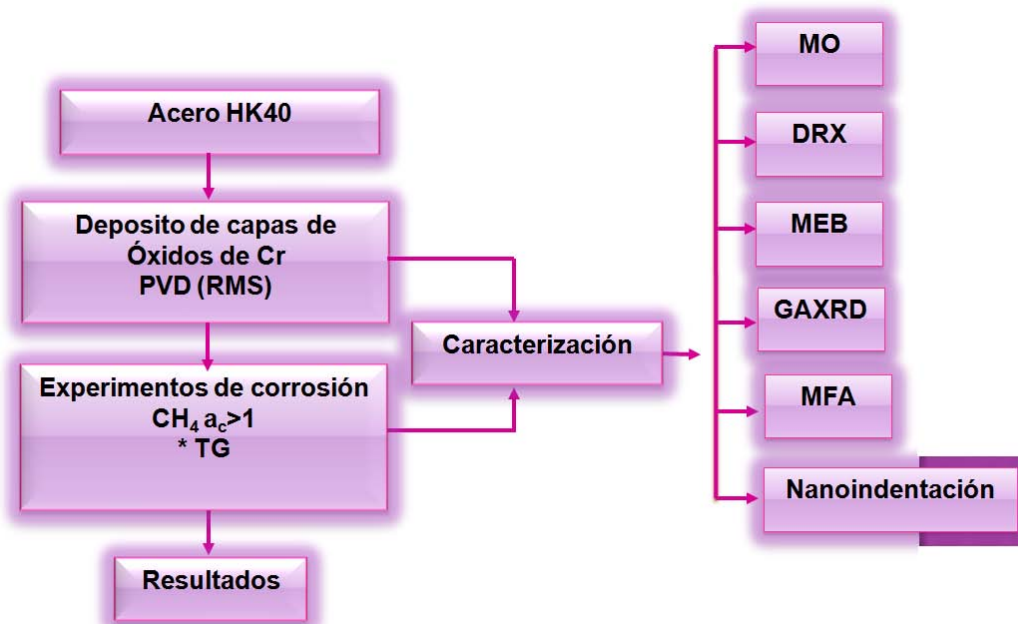


Figura 14. Desarrollo experimental.

### 3.1 Depósitos por PVD

Los substratos fueron muestras delgadas obtenidas de acero HK40 de aproximadamente 10mm de largo, 4mm de ancho y 1mm de espesor. Las muestras se lijaron por ambos lados con papel abrasivo de carburo de silicio 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.

La deposición de los recubrimiento se llevó a cabo por *reactive magnetron sputtering*, con un blanco de Cr en una atmósfera de  $O_2+Ar$ ,<sup>[55]</sup> figuras 15 y 16. Se realizaron experimentos preliminares que sirvieron de base para el trabajo subsecuente,<sup>[56]</sup> a continuación se describen estos experimentos. El proceso de deposición se realizó en dos etapas: inicialmente se depositó una capa de adhesión de Cr puro en una atmósfera de Ar. Posteriormente, se introduce 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, se juega con los parámetros de deposición localizados en la tabla 1. Para la capa de óxido, se varía la composición de la mezcla en la atmósfera de  $O_2+Ar$ .

Tabla 1. Pruebas de depósito.

Muestra	Capa de adhesión de Cr				Capa de Óxido de Cromo				
	Potencia (W)	Tiempo (min)	Ar (sccm)	Presión (Pa)	Potencia (W)	Tiempo (min)	$O_2$ (sccm)	Espesor ( $\mu m$ )	Voltaje Bias
1	50	5	20	1.5	50	2.5	1-5	1.5	-
2					60			500nm	
3					70			1.5	
4		5			50	0.5-5	-	-	
5					60				
6					70				
7		1			1-5	-	-		
8					0.5-5				
9		1			30	-	-		
10					50	1-30	-		
11		1			1-30	-	-		
12					50	1-30	-		
13		1			100	1-30	-	-200	
14					50	5	-	0	

La secuencia de deposición inició con la evacuación de la cámara del reactor, hasta alcanzar una presión de  $6.6 \times 10^{-3}$  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 aplica 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 Cr para ser recubierta.

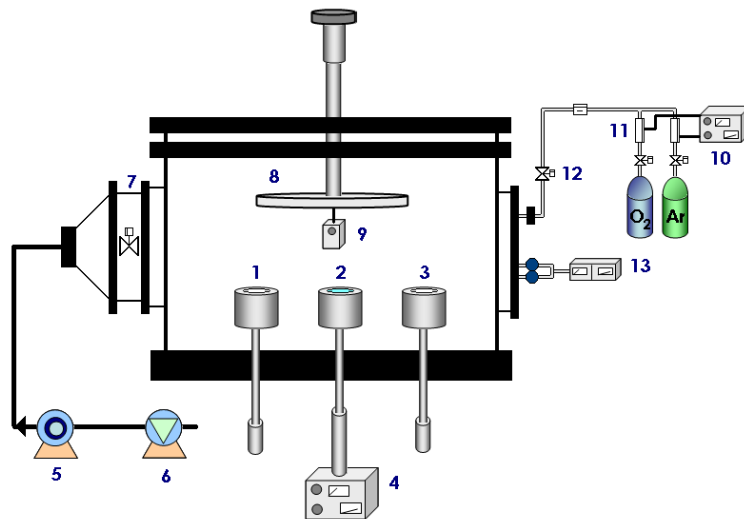


Figura 15. Esquema del reactor para depósitos por la técnica Reactive Magnetron *Sputtering*: (1-3) Magnetrones, (4) Fuente, (5) Bomba turbomolecular, (6) Bomba mecánica, (7) Válvula neumática, (8) Portamuestra, (9) Sustrato, (10) indicador de flujo, (11) Controladores de flujo, (12) Válvula, (13) Baratrón y medidor de vacío.<sup>[55]</sup>



Figura 16. Reactor para depósitos de películas delgadas utilizando la técnica de Reactive Magnetron Sputtering.

### 3.2 Termogravimetría

Las muestras recubiertas se analizarán por termogravimetría en una Termobalanza marca SETARAM Setsis Evolution, figuras 17 y 18. Utiliza una atmósfera carburizante de descomposición de metano a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, siguiendo la siguiente reacción:



En este caso se utiliza metano ( $\text{CH}_4$ ) como gas reactivo y argón como gas protector y gas de arrastre, en este sentido se buscaran 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 17. Termobalanza SETARAM Setsis Evolution y colocación de la muestra.

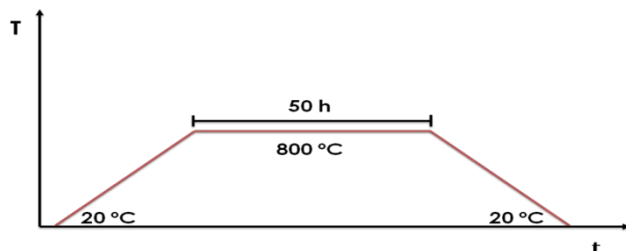


Figura 18. Ciclo de calentamiento en el análisis de TGA.



Tabla 2. Condiciones de trabajo para ensayos de TGA.

Gas	Condición	Flujo (sccm)
Ar	Rampa de calentamiento	12
	Meseta	5.6
	Rampa de enfriamiento	12
CH <sub>4</sub>	Rampa de calentamiento	0
	Meseta	16
	Rampa de enfriamiento	0

Algunas muestras fueron sometidas a tratamiento térmico de recristalización con el fin de comprobar la existencia de óxido de cromo en las películas depositadas. Las muestras fueron encapsuladas en tubos de cuarzo con una atmósfera de argón e introducidas en un horno de tubo marca Carbolite de la ESIQIE-IPN a 800°C por 70 horas.

### 3.3 Caracterización estructural y mecánica de las muestras

La caracterización de las muestras se llevó a cabo en la superficie y secciones transversales de los sustratos 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 posteriormente se sometieron a pruebas de corrosión 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 Razante (DRX-HR), Microscopio Electrónico de Barrido y microanálisis por dispersión de energía (MEB+EDS), Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), Nanoindentación y Prueba de Rayado.

La caracterización de las muestras por **microscopía 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 19, con radiación  $K\alpha$  de cobre monocromada utilizando 25 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.

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 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 PVD. Utilizando SEM+EDS se obtienen imágenes de la estructura, espesor de las películas así como el mapeo de elementos de las películas depositadas, figura 20.



Figura 19. Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS.

En el análisis estructural de películas delgadas mediante **Microscopía de Fuerza Atómica**, el objetivo principal consiste en encontrar alguna correlación entre la calidad estructural de la superficie de la película y alguna propiedad de la misma así como su dependencia con las condiciones de preparación. La caracterización morfológica pone especial énfasis en la determinación de la rugosidad superficial y la estimación de la porosidad superficial de la película, figura 21.



Figura 20. Microscopio Electrónico de Barrido

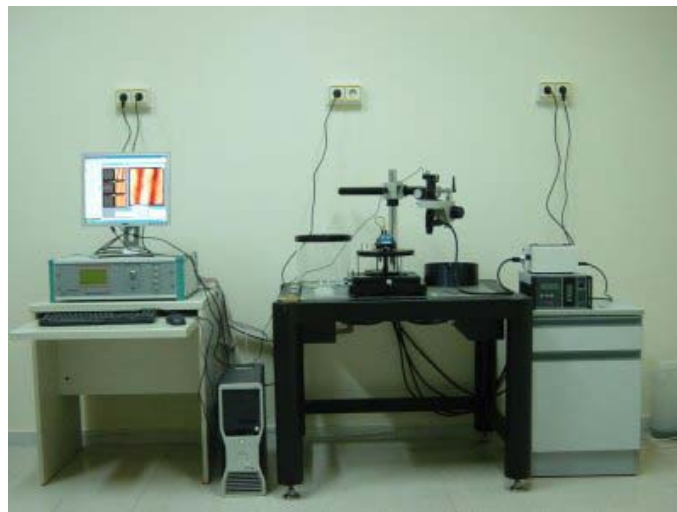


Figura 21. Microscopio de Fuerza atómica.

**La nanoindentación.** Las pruebas de nanoindentación se realizaron usando el equipo Nano Indenter XP de MTS System, figura 17, con punta tipo Berkovich de diamante, tiene un ángulo de  $65.3^\circ$  entre el eje de la punta y las caras de la pirámide triangular y con 12 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 Pontificia Universidad Católica de Paraná en Brasil, figura 22.

En la **prueba de rayado** los parámetros utilizados fueron los siguientes, se inicia con una precarga de 1N y carga 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 25seg. Al finalizar la prueba se registra la marca por medio de lentes ópticas que van desde los 10x, 20x y 50x que ayudan a obtener la imagen de la marca dejada por el indentador. El equipo arroja diferentes datos como el coeficiente de fricción, el recorrido en mm, el tiempo en s y la carga en N entre otros. Estas pruebas fueron realizadas en el departamento de ingeniería mecánica de la Escola Politécnica da Universidade de Sao Paulo en Brasil, figura 23.

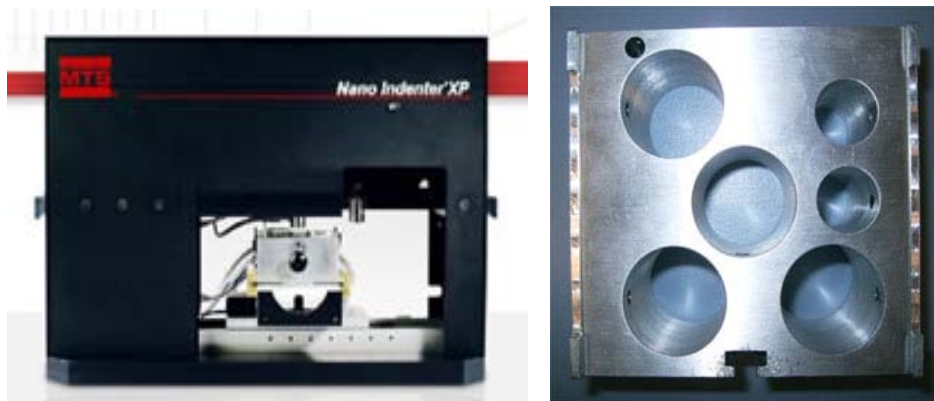


Figura 22. Nanoindentador XP MTS System.



Figura 23. Scratch tester CETR UMT Multi-Specimen Test System.

## IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Efecto de la potencia

Se presentan los resultados de 2 series de experimentos donde se varió la potencia, pero se mantuvieron constantes dos modos de alimentación de oxígeno. La figura 24 muestra una vista superficial y transversal de los recubrimientos de Cr/óxido de Cromo obtenidos aplicando una potencia de 50 W, 60 W y 70 W con un flujo de oxígeno graduado de 1sccm/2.5 min. Se observa una morfología columnar en las imágenes de las secciones transversales así como un cambio de coloración cercano a la superficie. La densidad de la estructura columnar parece aumentar con la potencia.

La película depositada con una potencia de 50W se observa menos densa pero con mayor adhesión caso contrario a la película de 70W que es más densa pero con ampollas debidas a esfuerzos de compresión en la película, estos pudieron haberse generado durante el crecimiento de la película de Cr/Óxido de Cromo debido a la potencia.

La película a 60 W se observa distinta en espesor y rugosidad, además de que claramente se observan fracturas en toda la superficie. Cabe resaltar que la prueba a 60 W se repitió y se observo el mismo comportamiento en estas condiciones. Esto sugiere en los presentes experimentos que existe un valor de potencia crítico que marca la transición entre esfuerzos tensiles y esfuerzos de compresión. Los espesores en que se obtuvieron en el caso de las películas de 50 W y 70 W son del orden de 1.5 micrómetros, mientras que para la película de 60 W solo se alcanza un espesor de aproximadamente 500 nm.

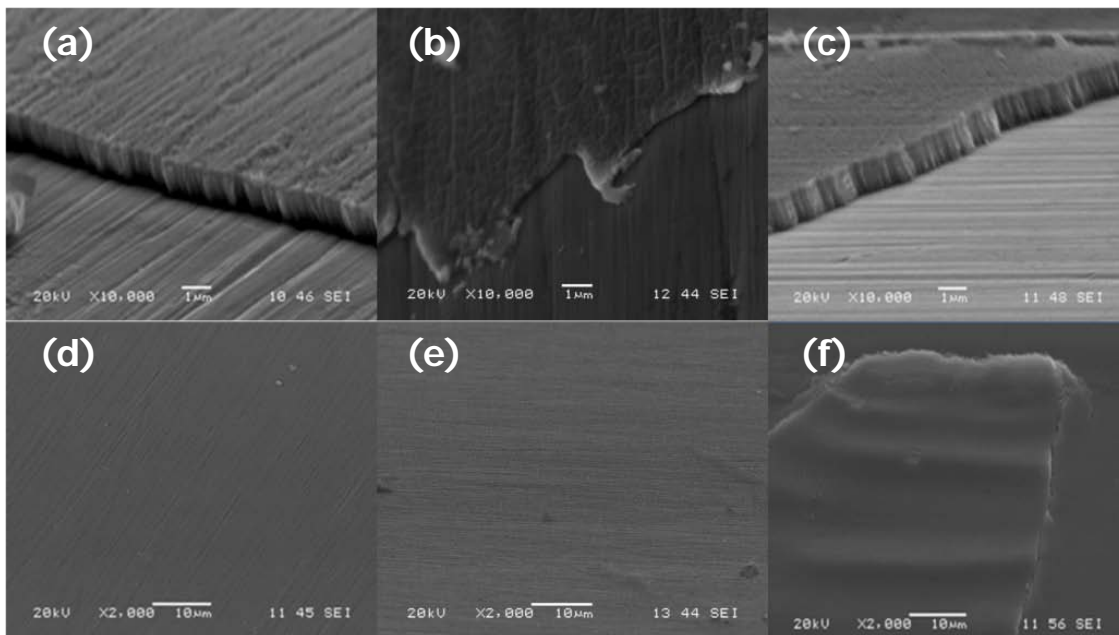


Figura 24. Películas de Cr/óxido de Cromo depositados a: (a y d) 50W (b y e) 60W y (c y f) 70 W con un flujo de O<sub>2</sub> graduado de 1 sccm en 1 sccm hasta llegar a 5 sccm, cada 2.5 min.

La figura 25 muestra el análisis de elementos por EDS el obtenido en el microscopio electrónico de barrido para la muestra depositada a 50W que es menos densa pero mejor adherida. El mapeo de elementos nos muestra zonas ricas en Cr y O correspondientes a las zonas donde se encuentra la película de Cr/óxido de Cromo y zonas ricas en Cr, Ni, Fe correspondientes al sustrato HK40. El análisis por EDS de esta zona nos indica los elementos presentes. Se observa la presencia del pico de oxígeno y el incremento en el pico de cromo, esto hace referencia al óxido de cromo formado en la superficie de la muestra.



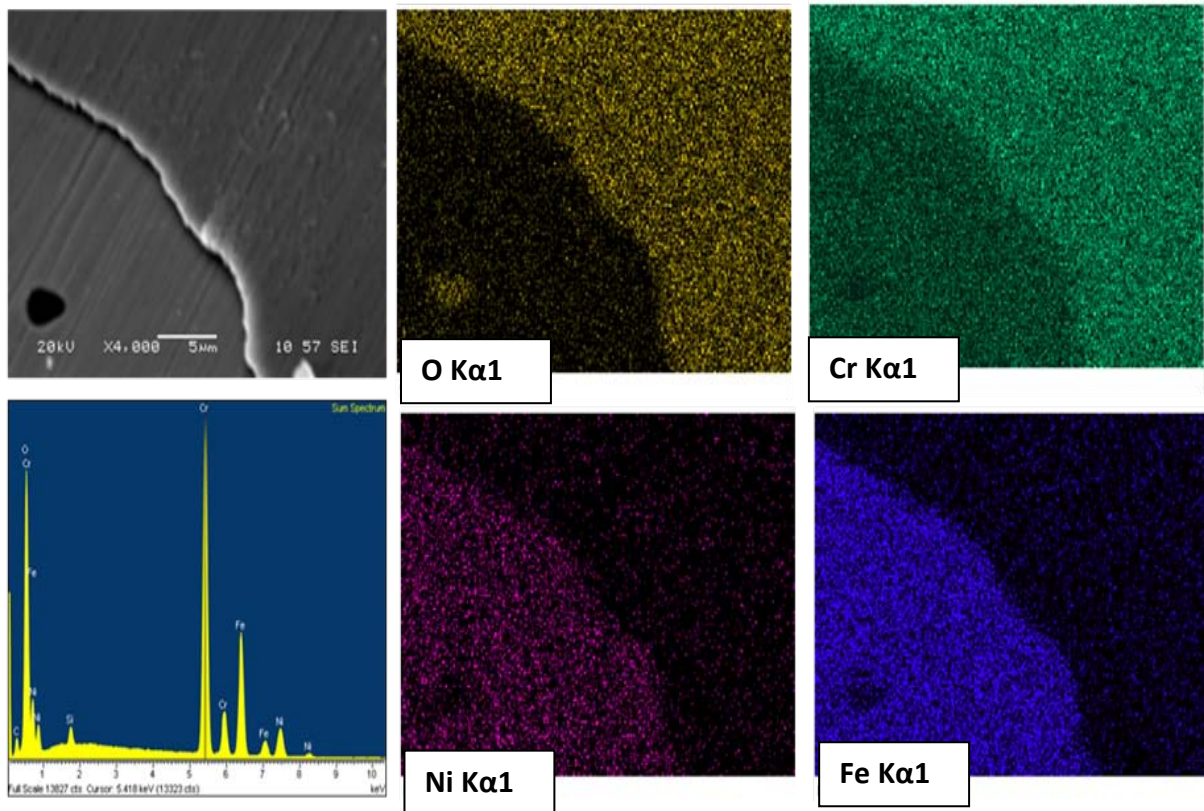


Figura 25. Imagen de MEB de una película de Cr/Oxido de cromo depositada a 50 W sobre un sustrato de acero HK40, EDS y mapeo de elementos O, Cr, Ni, Fe.

La figura 26 muestra depósitos de Cr/óxido de Cromo utilizando valores de potencia de 50W, 60W y 70W con un flujo de oxígeno graduado de 0.5 sccm en 0.5 sccm hasta llegar a 5 sccm cada 2.5 min. En este caso podemos observar que el depósito de las tres películas es relativamente densa, se observa que el espesor de la película a 50 W es mayor que la de la película a 70 W, se observa también que el espesor a 60 W repite el patrón de ser más delgado como en las muestras depositadas con los intervalos anteriores. La morfología de columnas varía de acuerdo a la potencia aplicada. Se observa que las películas depositadas a mayor potencia son más compactas. No se observa la presencia de grietas o ampollas en estos recubrimientos formados a un flujo graduado de oxígeno más lento lo que indica que un flujo graduado más lentamente resulta en la generación de menos esfuerzos residuales de tensión.



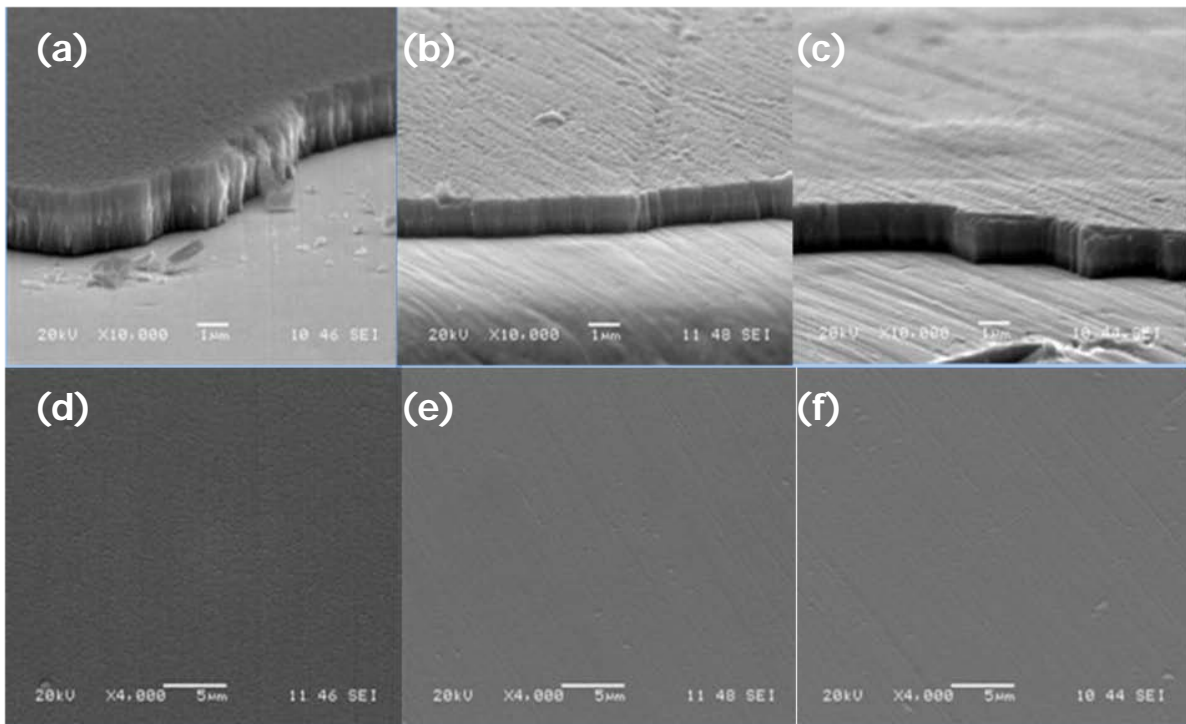


Figura 26. Depósitos de Cr/óxido de Cromo a una potencia de: (a y d) 50W (b y e) 60W y (c y f) 70 W con un flujo de oxígeno graduado de 0.5 a 5 sccm cada 2.5 min de 0.5 en 0.5 sccm.

La figura 27 muestra el análisis de elementos por EDS del microscopio electrónico de barrido para la muestra depositada a 70 W con un flujo de oxígeno graduado de 0.5-5 sccm cada 2.5 min de 0.5 en 0.5 sccm. El mapeo de elementos nos muestra zonas ricas en Cr y O correspondientes a las zonas donde se encuentra la película de Cr/óxido de Cromo y zonas ricas en Cr, Ni, Fe correspondientes al sustrato HK40. El análisis por EDS nos muestra los elementos del sustrato Fe, Cr y Ni, así como del oxígeno presente en la película de oxido de cromo formado sobre el sustrato.

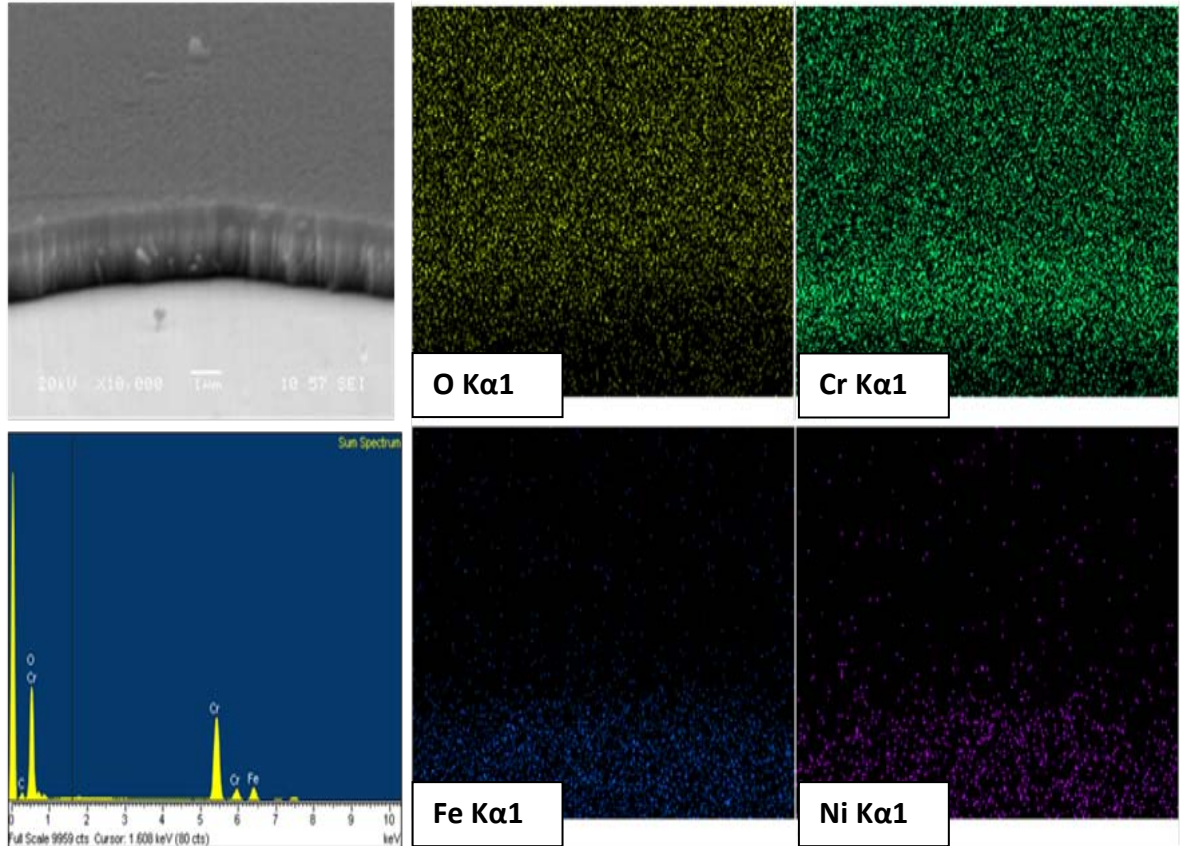
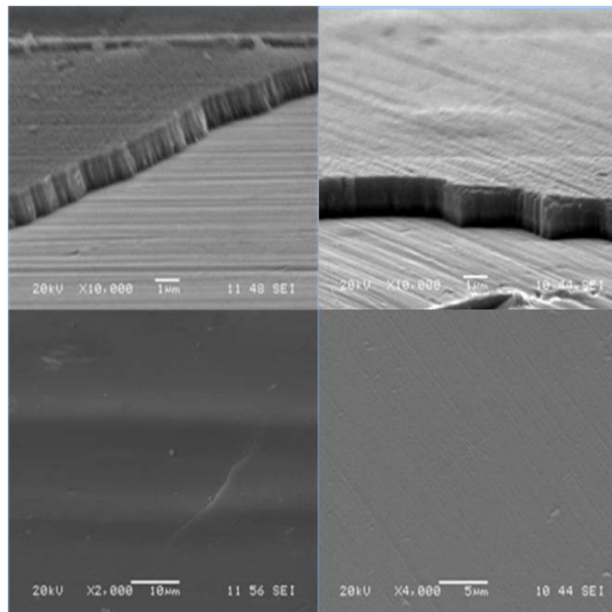


Figura 27. Imagen de MEB de una película de Cr/óxido de cromo depositada a 70 W sobre un sustrato de acero HK40, análisis por EDS y mapeo de elementos O, Cr, Ni, Fe.

#### 4.2 Efecto de la alimentación de oxígeno

La figura 28 muestra el efecto de la alimentación de oxígeno en la película de Cr/óxido de Cr formada a 70 W con flujos de oxígeno con incrementos de 1sccm y de 0.5sccm cada 2.5 min, se puede observar que la muestra con flujo de oxígeno de 1sccm/2.5min presenta grietas y ampollas mientras que la que se produjo con un aumento de 0.5sccm/2.5min es más densa, está mejor adherida y presenta una estructura uniforme. La adición de oxígeno de manera más pausada dentro del reactor da como resultado películas más uniformes y mejor adheridas al sustrato.



La figura 28. Imágenes de MEB a 70 W con flujos de oxígeno de 1sccm/ 2.5min y 0.5sccm/ 2.5 min.

Del patrón de difracción de la película depositada con un flujo graduado de oxígeno de 0.5sccm se ha observa la presencia de cromo que indica una oxidación parcial, por lo que se propuso incrementar el flujo de oxígeno para aumentar la cantidad de óxido en la película, figura 29.

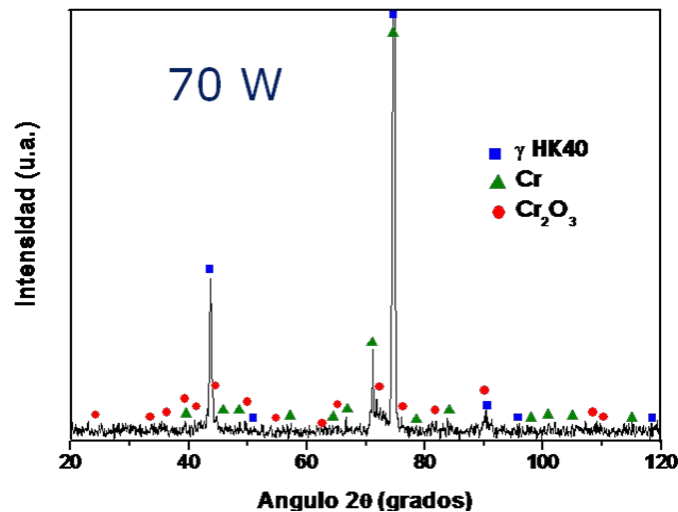


Figura 29. Patrón de difracción de rayos X de la 70 W con un flujo de oxígeno graduado de 0.5-5 sccm de 0.5 en 0.5 sccm cada 2.5 min.

En la figura 30 se observan las imágenes transversales de los recubrimientos obtenidos con flujo de oxígeno constante (a) con 5 min de Cromo y 30 sccm de O<sub>2</sub> por 30 minutos y (b) flujo de oxígeno graduado con 5 min de Cromo y 30sccm de O<sub>2</sub> de 1 a 30 cada minuto. Ambas películas se observaron bien adheridas y muestran una estructura similar y un espesor similar, contrariamente a lo que se esperaba en las muestras graduadas de 0.5sccm hasta 5sccm de oxígeno. En este caso la película producida con flujo de oxígeno graduado con 30sccm de O<sub>2</sub> de 1sccm a 30sccm cada minuto, muestra una serie de grietas. Las grietas se generaron en los límites de las columnas y son paralelas a las líneas de pulido. Estas fracturas indican que el nivel de esfuerzos residuales alineados en la muestra graduada mayores que en la no graduada en contraste con trabajos previos <sup>[56]</sup> en los que se observa el efecto contrario.

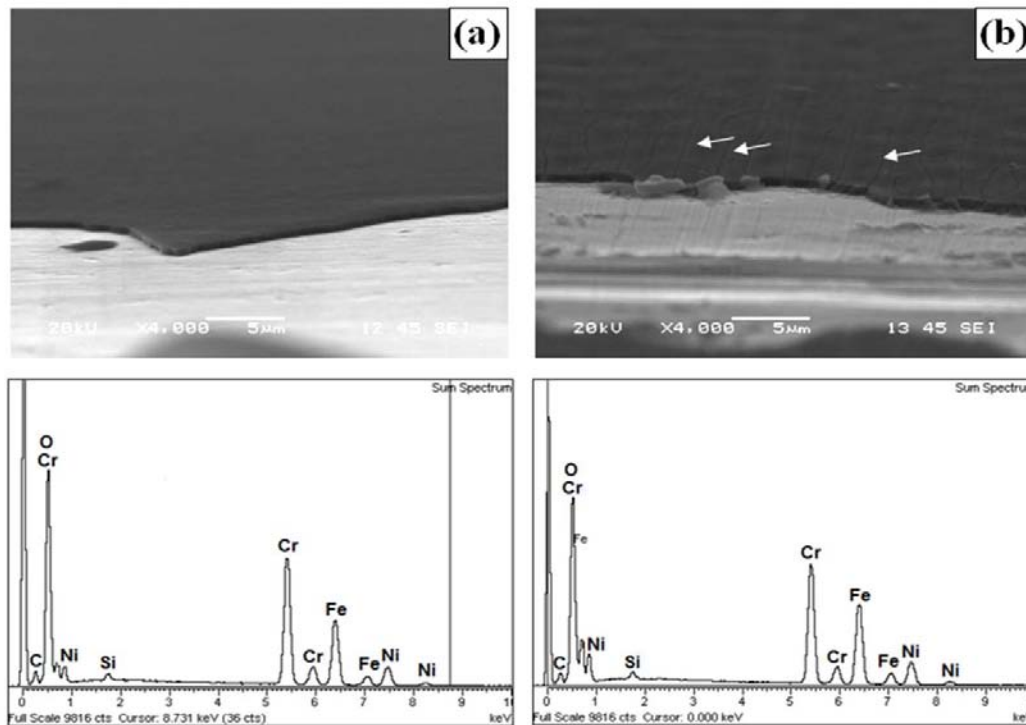


Figura 30. Imágenes de MEB + EDS espectros de la superficie de las películas producidas con (a) flujo de oxígeno no graduado (b) Flujo de oxígeno graduado a 50 W de potencia aplicada, las flechas indicando puntos de grietas.

Los esfuerzos residuales pueden ser atribuidos en su mayoría a esfuerzos de crecimiento ya que ambas películas se enfriaron bajo las mismas condiciones y no se observaron grietas en las muestras no graduadas. El análisis químico por EDS de la figura 30 muestra los elementos correspondientes al sustrato así como el crecimiento de los picos de cromo y del oxígeno. El incremento en los picos de ambos espectros es muy similar lo que indica que efectivamente el espesor de la película es casi el mismo.

La información en los difractogramas obtenidas de las superficies de las películas tal como se depositaron, se ve en la figura 31, la presencia de pequeñas cantidades de  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ , Cr libre y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en adición a algunos de los picos del sustrato HK40. Las muestras se trataron térmicamente en Ar a  $800^\circ\text{C}$  por 70h y las fases resultantes se caracterizaron por DRX.

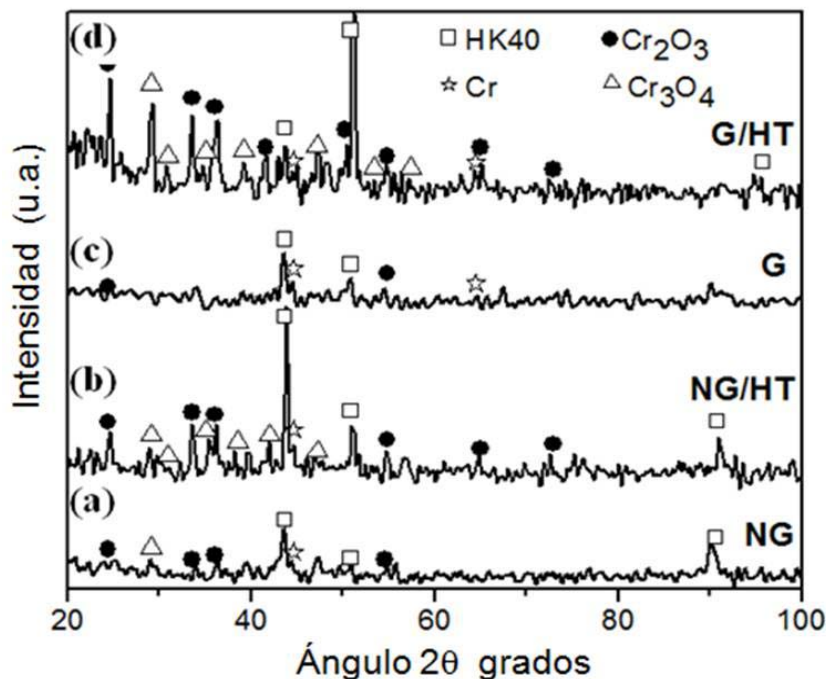


Figura 31. Patrones de DRX de (a) y (b) película no graduada, (a) recién depositada y (b) con tratamiento térmico y (c) y (d) película graduada, (c) recién depositada y (d) con tratamiento térmico. G película graduada, NG película no graduada, HT película con tratamiento térmico.

Los difractogramas de las películas tratadas térmicamente muestran picos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que indican que esta fase es de grano extremadamente fino tal como fueron depositadas. La muestra tiene una cantidad de fases de óxidos mayor a la graduada debido a que la cantidad de oxígeno disponible durante la deposición fue en promedio mayor. Esto puede ser atribuido al envenenamiento de blanco en la película no graduada esto resulta en una disminución de la cantidad de Cr disponibles para formar óxidos en la superficie del sustrato.

El origen de las grietas inesperadas puede ser parcialmente asociado a la alta cantidad de fases de óxido en la película graduada contra la no graduada. Comparando estos resultados con resultados previos <sup>[56]</sup> en que las grietas disminuyen en las películas graduadas contra las no graduadas, la diferencia se puede inferir de un estudio que muestra que fueron producidos con un menor flujo de oxígeno final (5sccm) y una menor velocidad de alimentación (2.5sccm  $\text{O}_2/\text{min}$ ) en estas condiciones una cantidad de cromo libre se produjo en las películas graduadas y tienen una menor acumulación de esfuerzos residuales, en el caso de la no graduada la cantidad de 5sccm de  $\text{O}_2$  fue suficiente para formar una cantidad medible de fases de óxidos sin el envenenamiento del blanco. En la figura 25 (b), las grietas en la muestra graduada siguen la dirección de las líneas de pulido que aún están ausentes o son mucho más finas en la no graduada figura 25 (a).

El acabado de la superficie más gruesa en el sustrato anterior también puede haber conducido a un crecimiento columnar que siguió a los picos y los valles asociados con las líneas de pulido dando lugar a una estructura con mayores esfuerzos residuales debido a este crecimiento desigual <sup>[57]</sup>. La cantidad de fases de óxido claramente aumenta con la cantidad de flujo de oxígeno total, pero disminuirá si el flujo de oxígeno se alimenta de una vez.

### 4.3 Efecto combinado de la energía y el modo de graduar el flujo de O<sub>2</sub>

La figura 32 (a) y 32 (b) muestra la vista superficial de dos películas depositadas con un flujo graduado de oxígeno de 1sccm a 30sccm cada min con potencias de 50W y 100W. La primera corresponde a las películas por MEB, la segunda incluye los patrones de difracción de rayos X de las dos películas, además de la de la película obtenida a 50W sin graduar el flujo de oxígeno.

Es evidente que un aumento considerable en la potencia aplicada (50W a 100W), junto con un mayor flujo de O<sub>2</sub> conducen al desarrollo de mayores esfuerzos residuales, que dan lugar a grietas y descohesión de las películas. La ondulación de la película de óxido de algunos fragmentos separados indica que los esfuerzos residuales fueron de naturaleza tensil. En la figura 33, la película obtenida a 100W mostró una mayor cantidad de fases de óxido frágiles, en particular Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, relativa al importe de la exacerbación de Cr libre. La rugosidad de las muestras no fue un factor ya que el espaciamiento de las grietas, que reflejan la separación de las líneas de pulido en el sustrato, fue similar. Teniendo en cuenta ahora el efecto de graduar el flujo de oxígeno, pero un final más elevado valor de flujo de O<sub>2</sub> (30sccm).

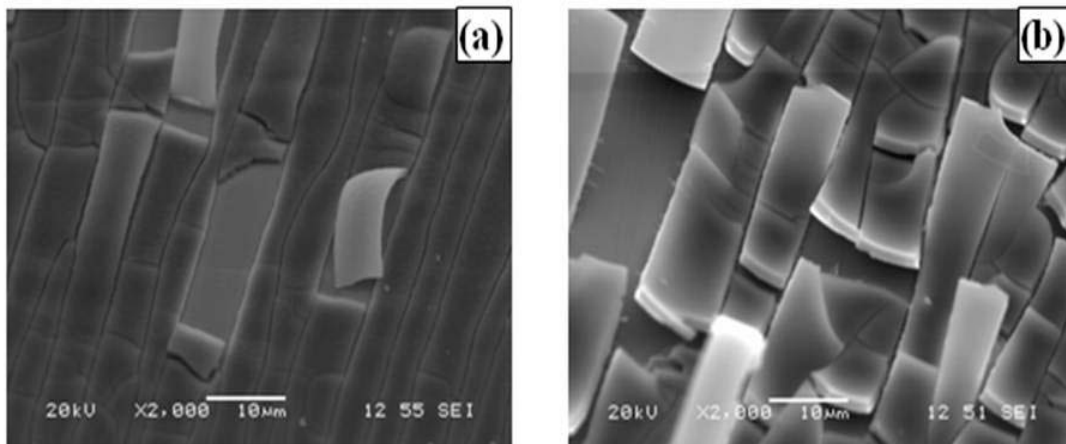


Figura 32. Vistas de MEB para películas con flujo de oxígeno graduado a (a) 50W, (b) 100W.



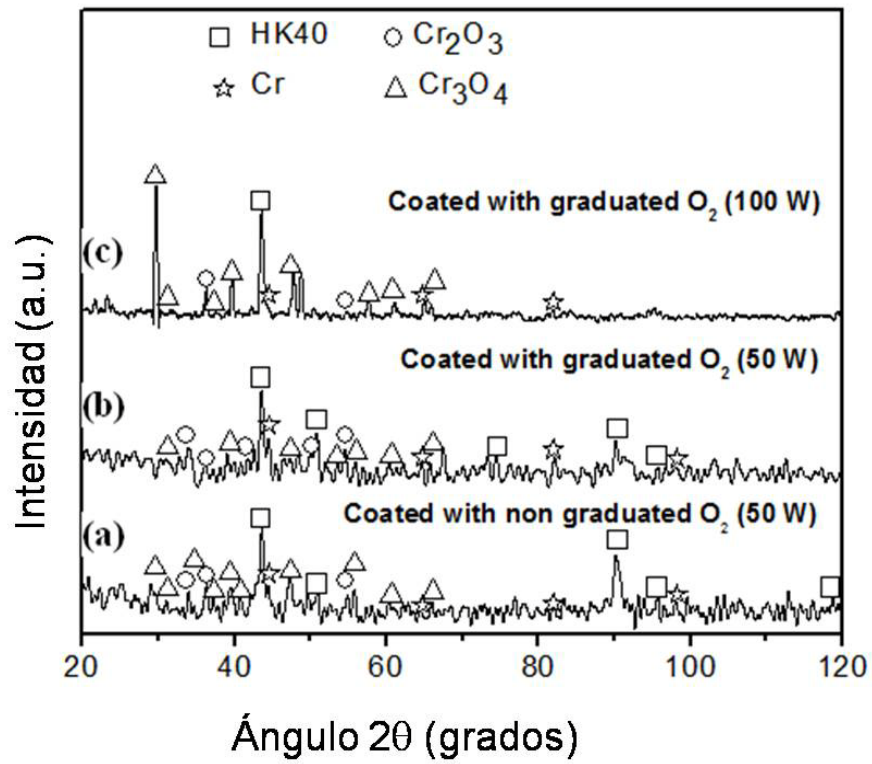


Figura 33. Patrones de difracción de rayos X. depositados con (a) a 50W y flujo de oxígeno no graduado, (b) a 50W con flujo de Oxígeno y (c) 100W.



#### 4.4 Efecto del voltaje Bias en películas no graduadas

Las muestras consideradas en esta sección fueron extensamente analizadas con el objeto de enriquecer aún más el conocimiento hasta ahora adquirido sobre la relación procesamiento – estructura-propiedades, en estas películas en adición a la caracterización por MEB+EDS, MO y XRD. La superficie de las muestras fue analizada por EFERX y AFM, su adhesión al substrato a través de la prueba de rayado y propiedades mecánicas por nanoindentación. Finalmente se realizaron ensayos de carburización para observar su respuesta. A continuación se presentan los resultados más relevantes de este análisis.

La figura 34 presenta las muestras depositadas a una potencia de 50W y un flujo de oxígeno constante de 5 sccm por 32 minutos a) con -200 de voltaje Bias y b) sin voltaje Bias. En ambos casos las películas se muestran fracturadas, aunque la película sin voltaje Bias presentó un desprendimiento mayor.

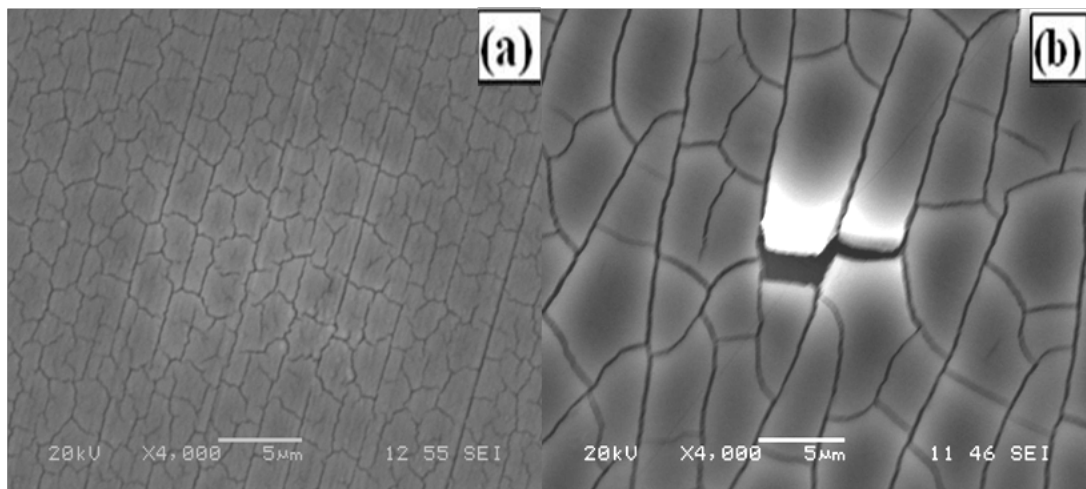
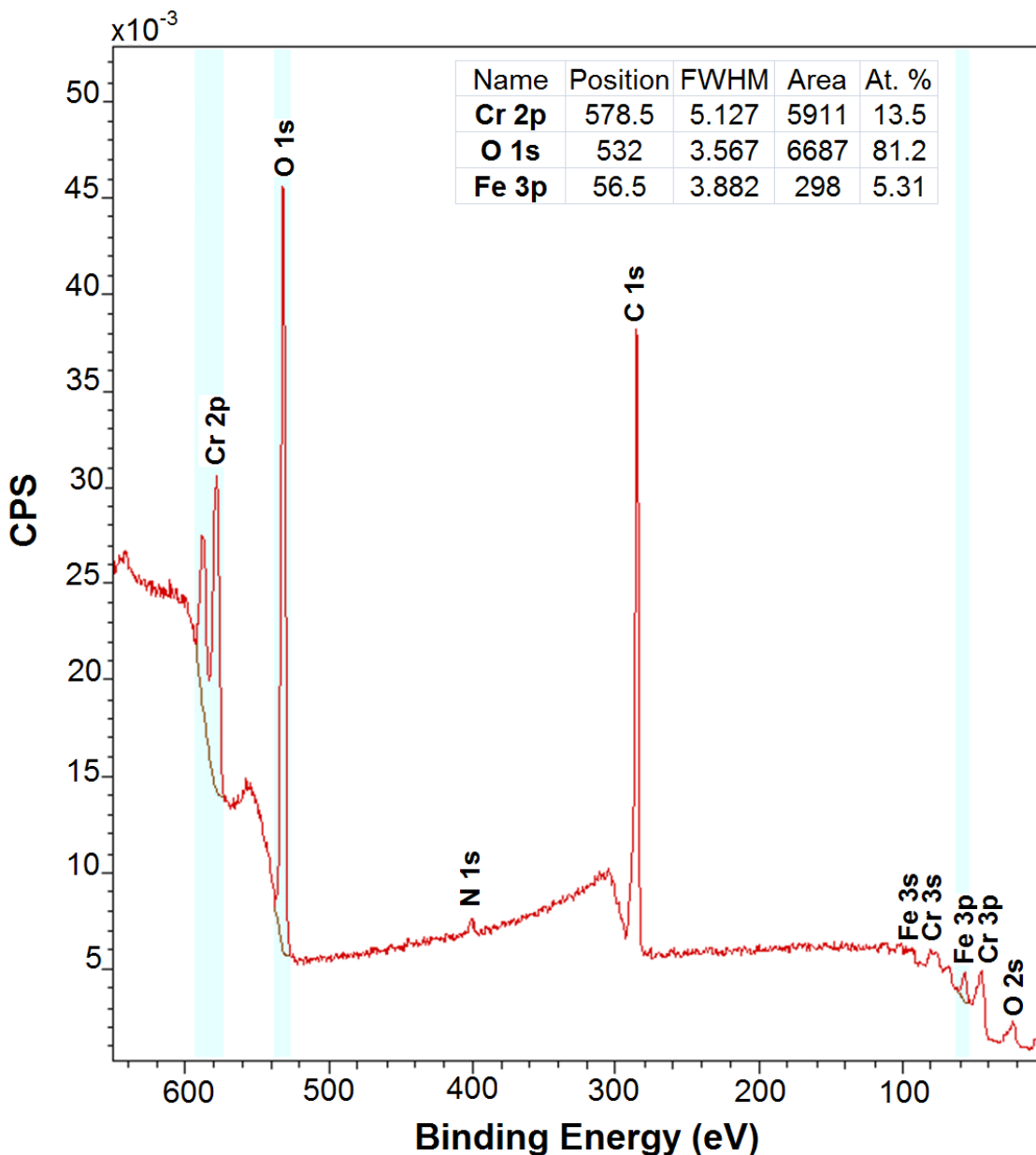


Figura 34. Muestras depositadas a 50W con un flujo de oxígeno constante de 5sccm de  $O_2$  por 32 minutos a) con -200 de voltaje Bias y b) sin voltaje Bias.

La figura 35 muestra una imagen de espectroscopía foto electrónica de rayos X para la muestra depositada con un flujo de oxígeno constante de 5sccm por 32

minutos con -200 de voltaje Bias, en ella se observan lo elementos presentes correspondientes a la película depositada de óxido de cromo y al sustrato.

En análisis químico de la superficie obtenido por XPS permite reconocer picos de Cr, O y Fe y los porcentajes en que se encuentran son: 13.5, 81.2 y 5.31 % atómico respectivamente, los resultados dse muestran en la figura 35.





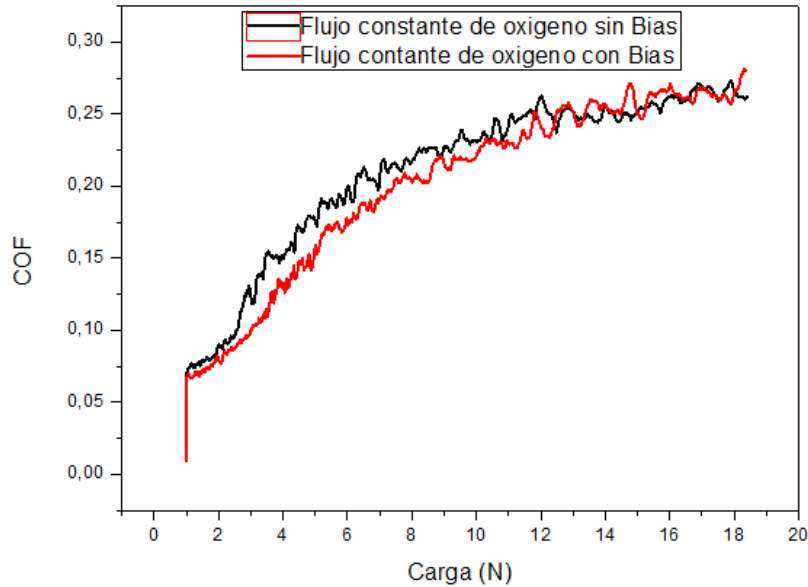


Figura 36. Carga contra coeficiente de fricción para las muestras (a) y (b).

La figura 37 (a) muestra los valores de dureza obtenidos en la prueba de nanoindentación para las muestras recubiertas con monocapas obtenidas con un flujo de oxígeno sin graduar, los resultados indican que la dureza a cargas pequeñas es de entre 1 y 1.5 GPa para las muestras con y sin voltaje bias, se observa un incremento en la dureza con respecto a la profundidad de penetración debido posiblemente a la cercanía del indentador con el sustrato de acero HK40 a cargas mayores.

En la figura 37 (b) se observan los valores obtenidos para el módulo elástico, los valores obtenidos para la muestra recubierta con una monocapa con o sin voltaje bias oscilan en valores cercanos a los 50 GPa para ambas muestras.

Los resultados de microscopia de fuerza tomica para estas muestras indican la rugosidad promedio de ambas muestras obteniéndose los valores que indica la tabla tres, ver figura 38.

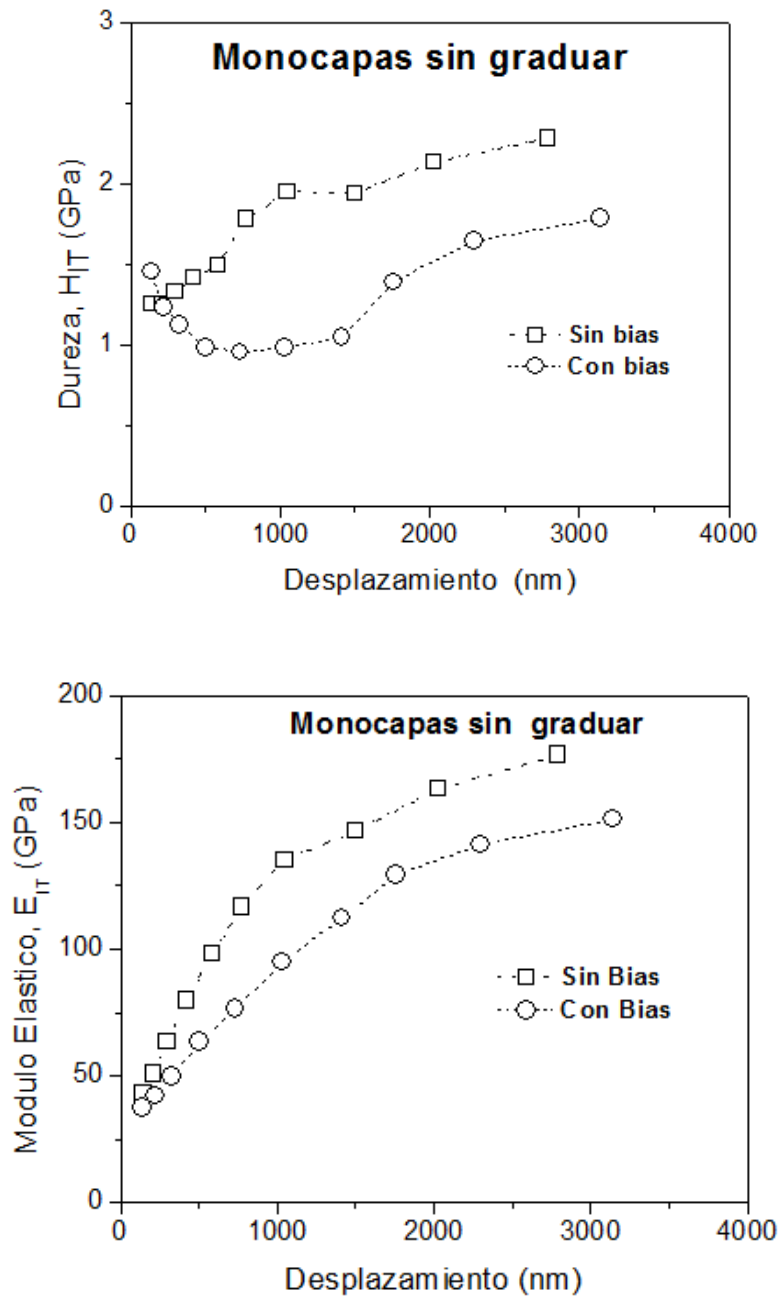


Figura 37. Dureza y modulo de elasticidad obtenido para las muestras recubiertas con monocapas sin graduar con y sin voltaje bias.

Tabla 3. Resultados de rugosidad para las muestras (a) monocapa con voltaje bias y (b) monocapa sin voltaje bias.

Muestra	Rugosidad (nm)	Promedio
(a)	20.0	16.7
	21.0	
	9.0	
(b)	5.5	6.4
	7.3	

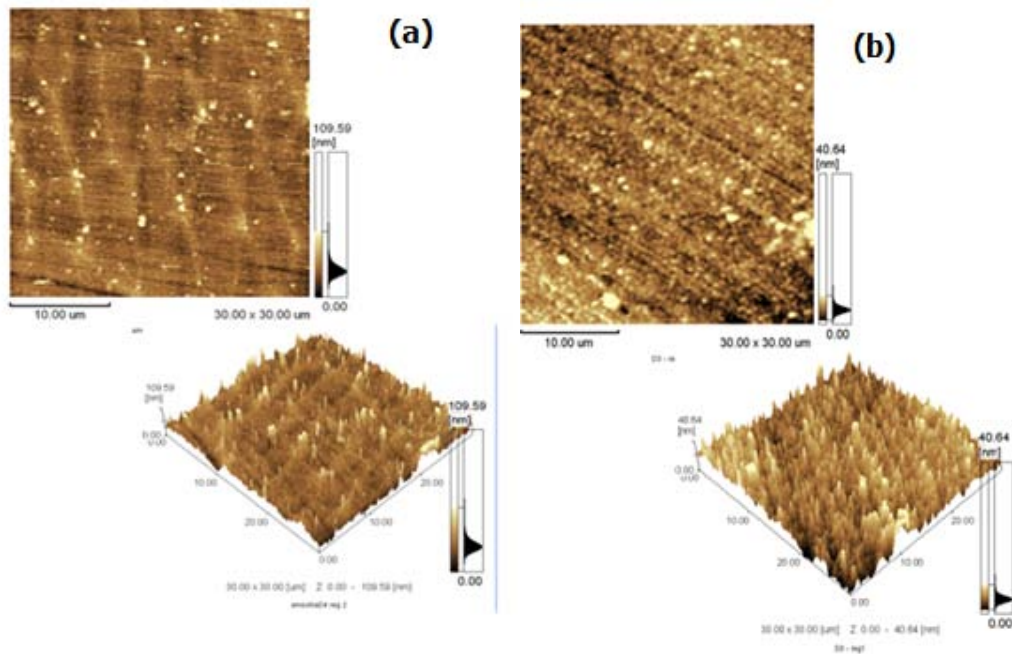


Figura 38. Imágenes obtenidas por Microscopía electrónica de fuerza atómica: (a) monocapa con voltaje bias y (b) monocapa sin voltaje bias.

#### 4.5 Multicapas Graduadas sin Voltaje Bias y con Voltaje Bias

Se depositaron películas de cromo/óxido de cromo, como ejemplo se obtuvieron análisis por difracción de rayos X de la película depositada sobre sustrato de acero HK40 con voltaje bias, obteniéndose como resultado la presencia de los picos de sustrato así como del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formado, cabe resalta la presencia de cromo en la película depositada, figura 39.

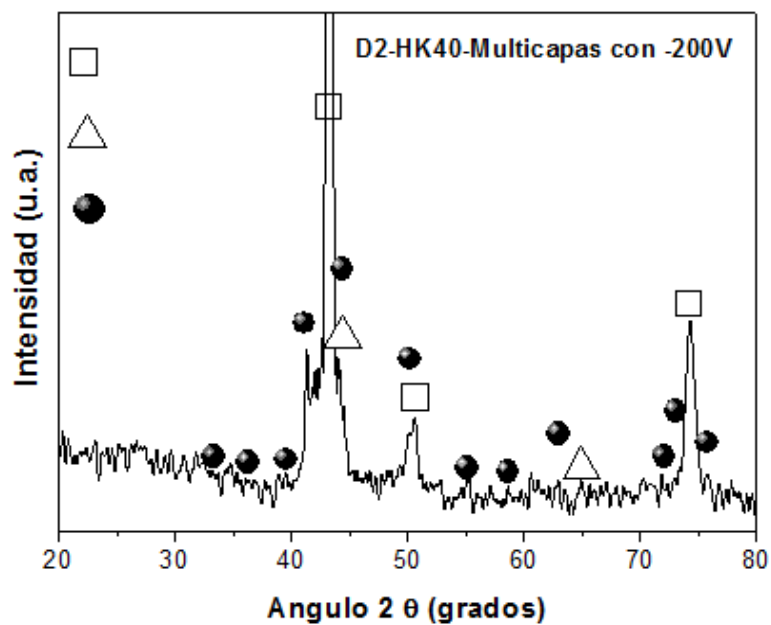


Figura 39. DRX de la muestra D2 se observa en el patrón de difracción la presencia de los picos del sustrato HK40 y los picos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  así como de Cr en la película formada.

De las pruebas de rayado se observa que hay un menor desprendimiento de la película en ambas muestras, figura 40. Se observa en la grafica de la figura 41 que existe una fricción ligeramente menor en la película depositada sin voltaje Bias.

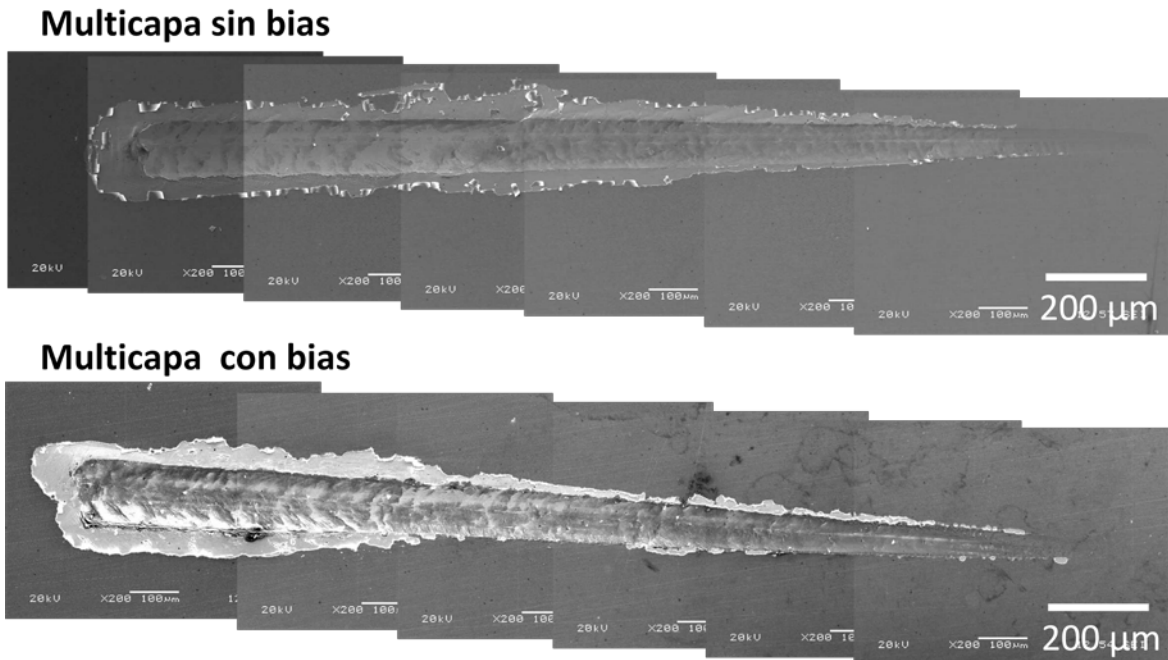


Figura 41. Resultados de la prueba de rayado para las películas multicapas



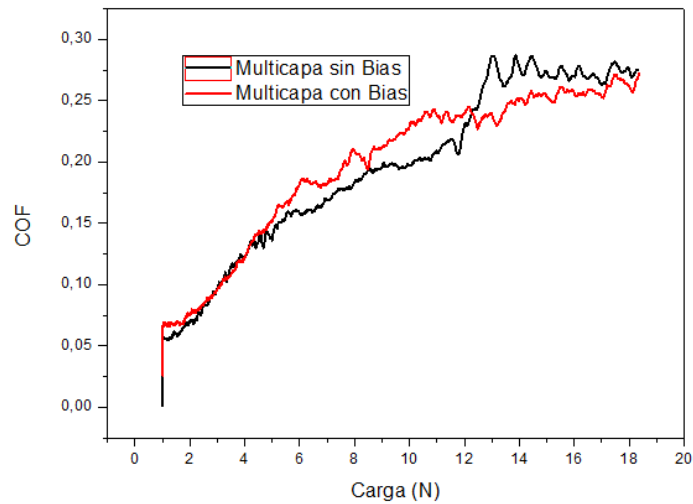


Figura 41. Carga contra coeficiente de fricción para las muestras multicapa con bias y multicapa sin bias.

La figura 42 (a) muestra los valores de dureza obtenidos en la prueba de nanoindentación para las muestras recubiertas con monocapas obtenidas con un flujo de oxígeno sin graduar, los resultados indican que la dureza a cargas pequeñas es de entre 1 GPa para las muestras con y sin voltaje bias, se observa un incremento en la dureza con respecto a la profundidad de penetración debido posiblemente a la cercanía del indentador con el sustrato de acero HK40 a cargas mayores.

En la figura 42 (b) se observan los valores obtenidos para el módulo elástico, los valores obtenidos para la muestra recubierta con una monocapa con o sin voltaje bias oscilan en valores cercanos a los 50 GPa para ambas muestras.

Los resultados de microscopia de fuerza tomica para estas muestras indican la rugosidad promedio de ambas muestras obteniéndose los valores que indica la tabla tres, ver figura 43.

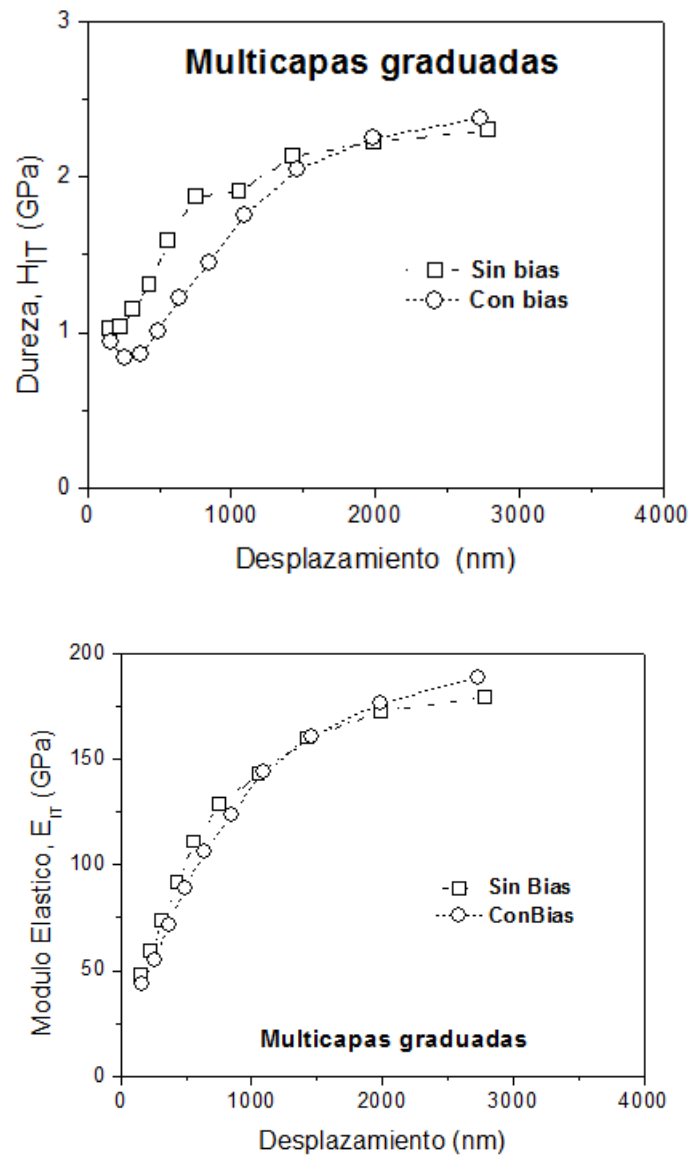


Figura 42. Dureza y modulo de elasticidad para películas multicapas con y sin voltaje bias.

Tabla 4 Resultados de Rugosidad para las muestras (a) y (b)

Muestra	Rugosidad (nm)	Promedio
(a)	7.5	7.1
	6.7	
(b)	7.0	5.8
	4.5	

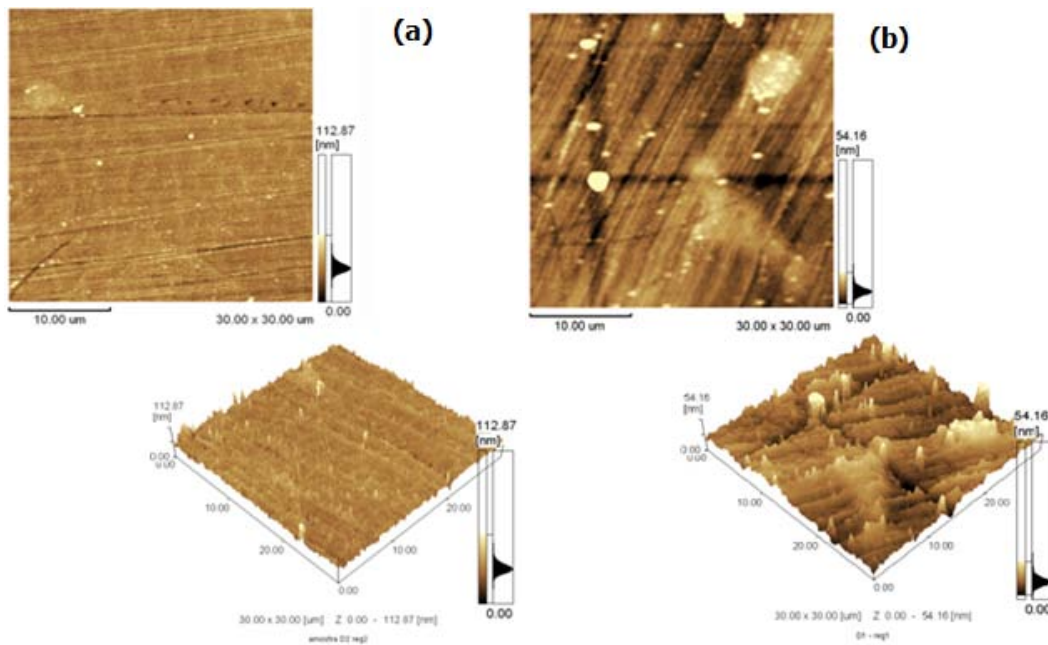


Figura 43. Resultados de microscopía óptica para las películas multicapas (a) con y (b) sin voltaje bias.

#### 4.6 Experimentos de carburización

Las pruebas de carburización se realizaron en muestra de acero HK40 con y sin recubrimiento protector. Las condiciones de deposición del substrato recubierto se selecciono en base a los resultados obtenidos: película multicapa graduada de 1sccm/1min con -200 Voltaje Bias y 50 W de potencia aplicada. El cambio de peso en la muestra fue monitoreado y adquirido con el software setsoft 2000.

Los resultados de las pruebas se observan en la figura 44. Se observa una tendencia a ganar peso en ambas muestras, en el caso de la muestra recubierta la ganancia en peso es mayor que en la muestra sin recubrir, se observa además que hay mas oscilaciones en los valores de la muestra recubierta. Podría inferirse que el recubrimiento no solo es inefectivo si no que lleva a una mayor corrosión sin embargo, es necesario determinar el origen del cambio en peso a través del

análisis microestructural de las muestras, especialmente en la sección transversal que es donde se puede apreciar la penetración del carbono.

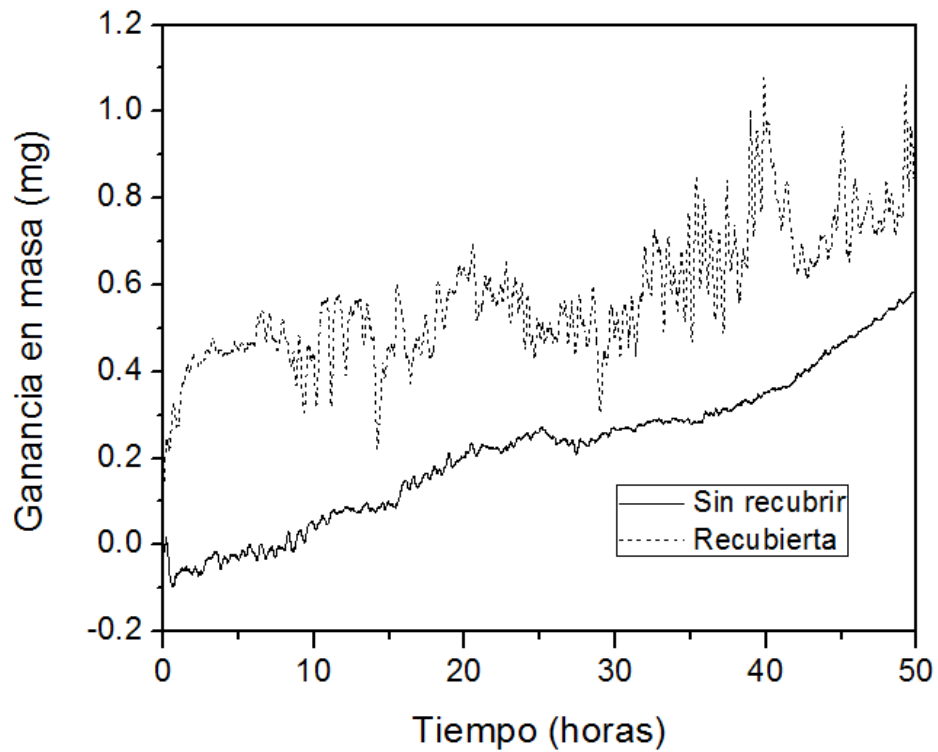


Figura 44. Curva de TG, HK40 Recubierto y sin recubrir, carburización a 800°C En CH<sub>4</sub> durante 20h.

La superficie de la muestra carburizada sin recubrir, en la figura 45 muestra la formación de precipitados homogéneamente distribuidos en toda la superficie de la muestra, el mapeo de elementos indica que dichos precipitados corresponden a zonas ricas en carbono y cromo, por lo que puede asumirse la formación de carburos de cromo.

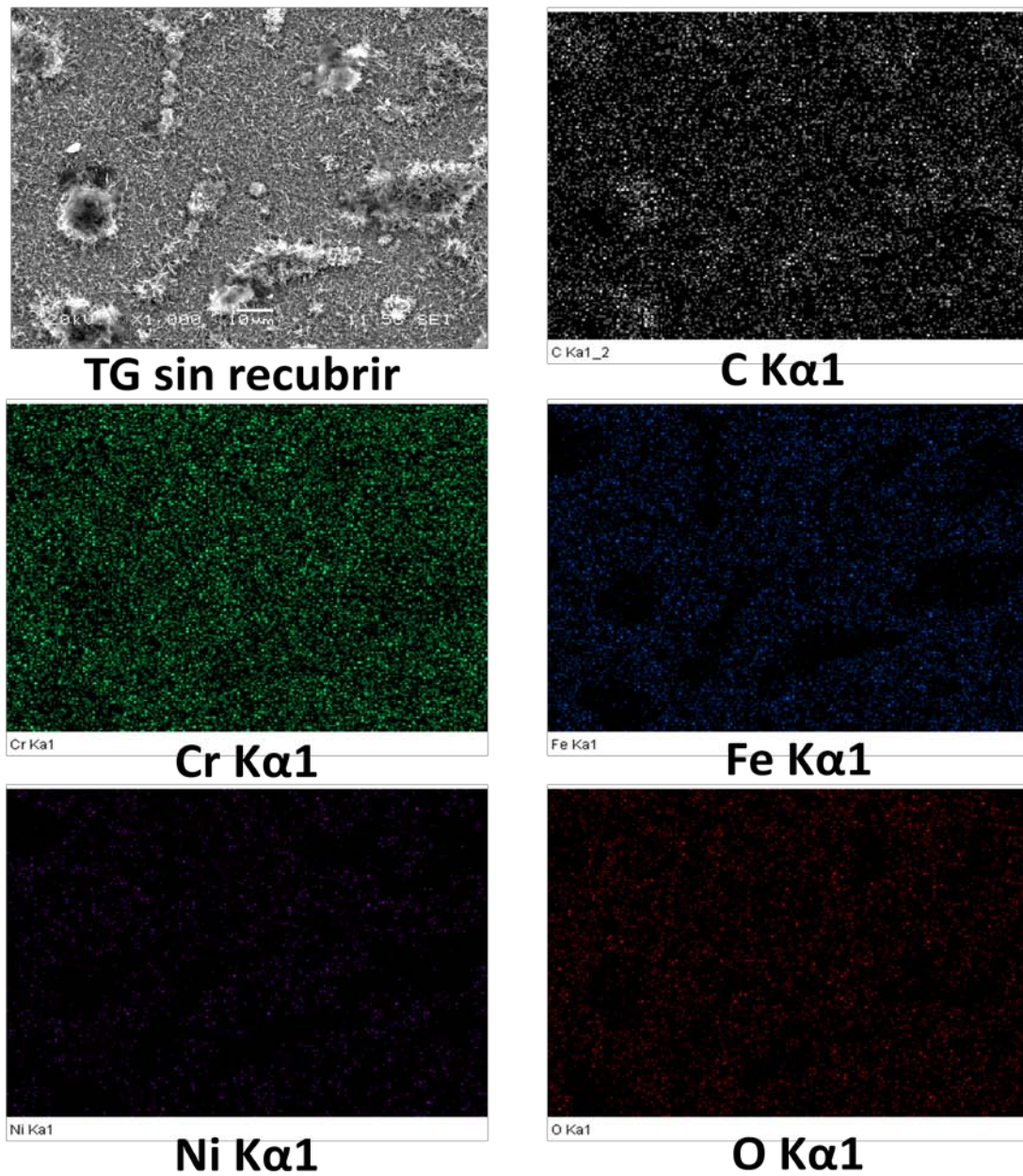


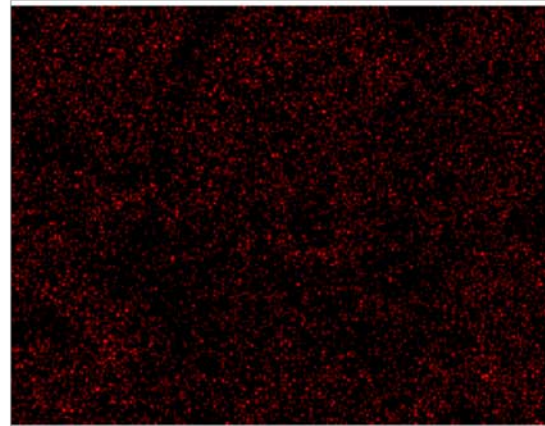
Figura 45. Mapeo de elementos para la muestra de acero HK40 carburizada sin recubrir.

La superficie de la muestra carburizada sin recubrir, en la figura 46 muestra la formación de precipitados en la superficie de la muestra. El mapeo de elementos indica que dichos precipitados corresponden a zonas ricas en cromo y oxígeno.



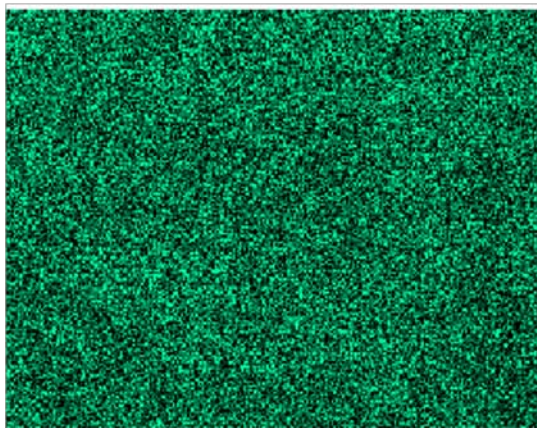


**TG recubierta**



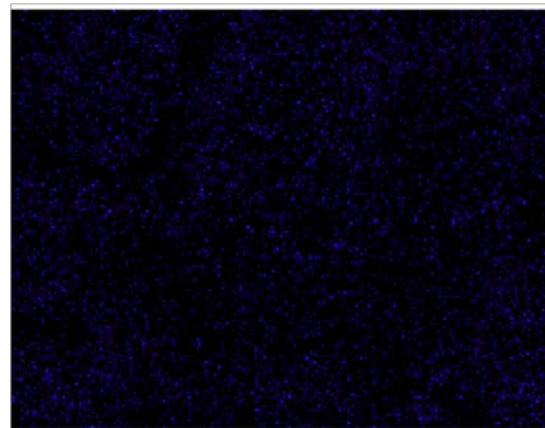
C Kα1\_2

**C Kα1**



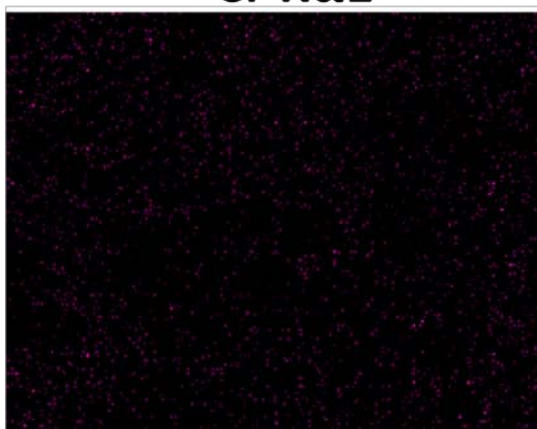
Cr Kα1

**Cr Kα1**



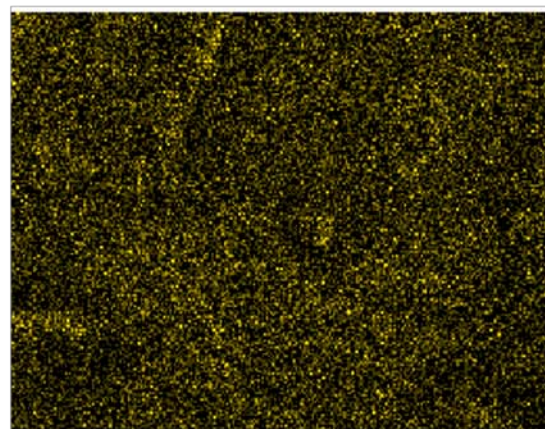
Fe Kα1

**Fe Kα1**



Ni Kα1

**Ni Kα1**



O Kα1

**O Kα1**

Figura 46. Mapeo de elementos para la muestra de acero HK40 carburizada recubierta.

Del análisis por EDS para ambas muestras de las figuras 45 y 46, se observan los elementos presentes en la superficies, observándose en la muestra sin recubrir los picos correspondientes al sustrato (Fe, Ni) han disminuido notablemente indicando la formación de una capa gruesa de productos de carburización. Sin embargo, el contenido de cromo parece haberse incrementado, lo cual sugiere una difusión de este elemento a la superficie. Por último se observa claramente la presencia de carbono en la superficie el cual puede estar en forma de carburos y/o como grafito libre. Por otro lado, en la muestra recubierta los elementos más abundantes son el Cr, O y C, como es de esperarse debido a la presencia del recubrimiento. El C, como en la muestra sin recubrir puede estar a carburo de grafito. En el caso de la muestra recubierta se observan fisuras en la película de óxido de cromo así como la formación de precipitados en toda la superficie de la película, figura 47. El análisis de las secciones transversales se hizo comparando con una muestra del sustrato sin carburizar. Se observa que la muestra sin recubrir después de carburizar presenta la formación de carburos desde la superficie del material, los elementos presentes en esas zonas corresponden a zonas ricas en cromo y carbono.

**TG sin recubrir**

**TG Recubierta**

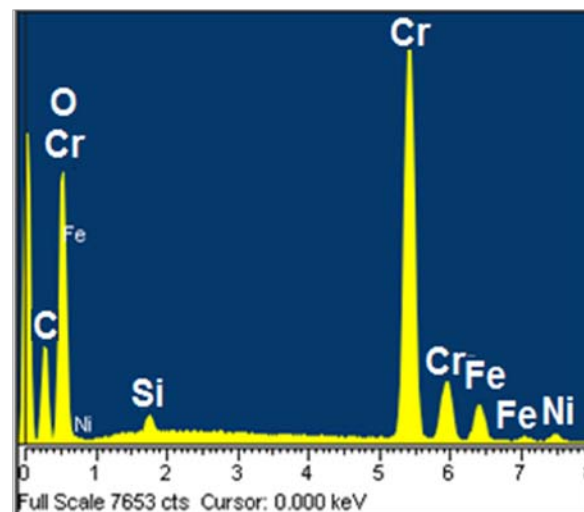
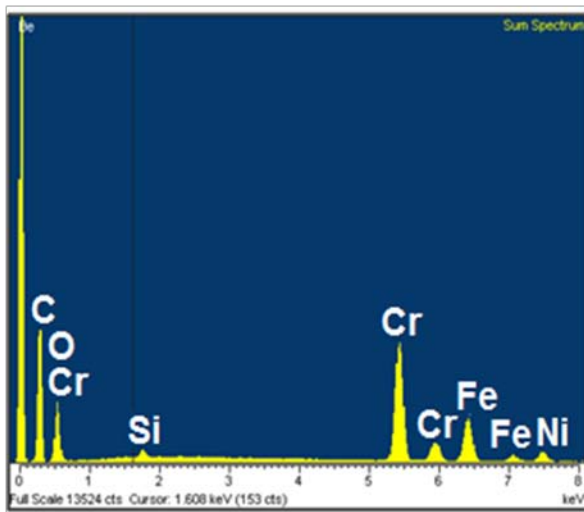
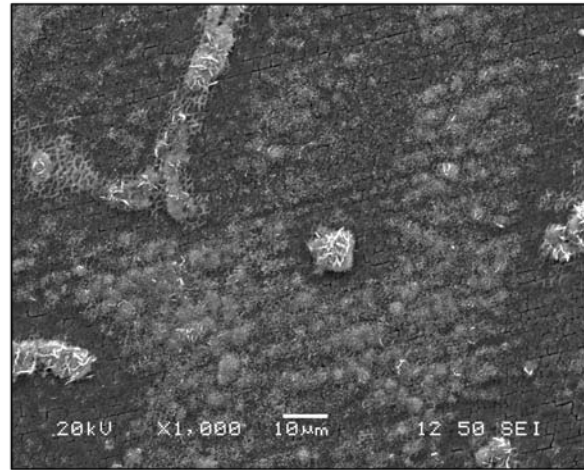
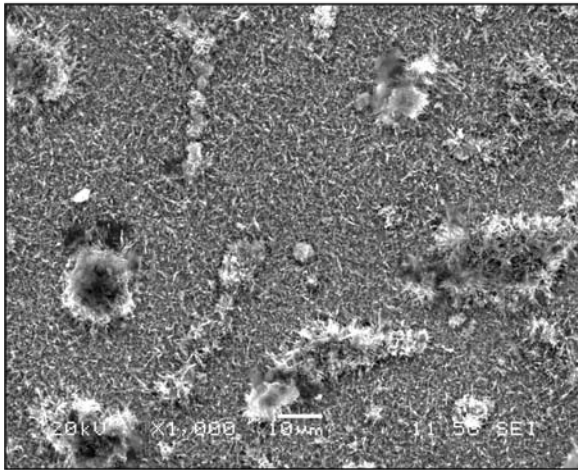


Figura 47. MEB y análisis por EDS para las muestras después de carburizar recubierta y sin recubrir.

En el caso de la muestra recubierta después de TG se observa la formación de carburos en menor cantidad comparada con la muestra anterior así como de menor tamaño, figura 48.



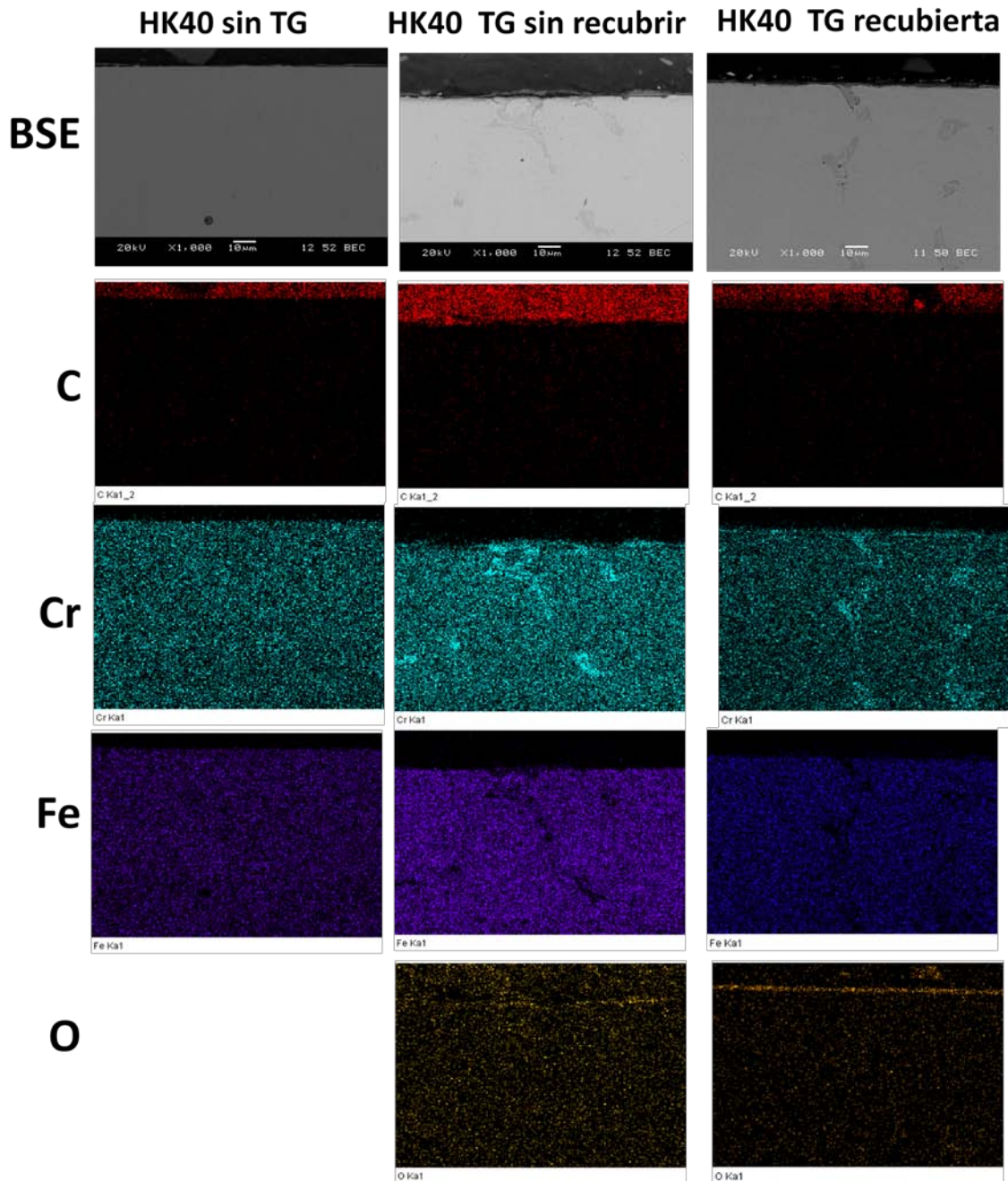


Figura 48. Mapeo de elementos de la sección transversal para una muestra sin recurrir y sin carburizar, una carburizada sin recubrir y finalmente recubierta con una película multicapa graduada con -200 de voltaje Bias.

Se puede considerar que el aumento en peso en la prueba de análisis termogravimétrico puede deberse en su mayoría en la formación de precipitados en la superficie de la película formada, ya que los carburos presentes en el interior de la muestra son en su mayoría carburos de sustrato y solo algunos se ven formados en la superficie del material por efecto de la prueba de corrosión.

Son necesarios experimentos más largos, para seguir investigando este comportamiento y es necesario seguir trabajando para continuar optimizando estos recubrimientos de protección para un mejor efecto. Una de las líneas principales de investigación es la evaluación y el control de los esfuerzos residuales en la arquitectura de la película.

## V CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones del presente trabajo:

- Se confirma la formación de óxido de cromo amorfo durante la fabricación de los depósitos por RMS.
- Se observa una mejor densidad en las películas depositadas a potencias más bajas, a 50W se observan películas más densas y mejor adheridas.
- Se observa que existe una disminución en la presencia de grietas o ampollas en películas depositadas con un flujo de oxígeno más lento.
- De los resultados de DRX se observa la presencia de Cr en la película depositada a 70 W. Es necesario incrementar el flujo de oxígeno para aumentar la cantidad de óxido en la película.
- Aparentemente la cantidad de óxido resultó en películas menos densas incluso en la delaminación de los recubrimientos.
- La rugosidad superficial juega un papel menos importante en el desarrollo de esfuerzos residuales. El flujo total de oxígeno tuvo un efecto más importante en la producción de fases de óxido la potencia aplicada al menos en el rango de 50 a 70W. Sin embargo, el aumento de la potencia aplicada más allá de este rango (100W), junto con un flujo de oxígeno más alto produjo una mayor cantidad de fases de óxido en la película y llevó a la fractura, descohesión y delaminación de la película.
- Se confirmó que la presencia de óxido de cromo es efectivo en disminuir la diferencia de carbono al interior de muestras expuestas a carburización. Se continúan realizando trabajos para optimizar aún más el comportamiento de estos recubrimientos protectores.

## REFERENCIAS

1. J. Perkins, A. Goldberg, behavior of oxide films on High-Temperature Alloys in Carbonaceous Gas Atmospheres, *Oxidation of Metals*, vol 11(1977) No.1
2. 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
3. J. Albertsen, Ø. Grong, R. Mathiesen, B. Schmid, Metalurgicall investigation of metal dusting corrosion in plant-exposed nickel-based alloy 602CA.
4. K.Natesan, Z.Zeng, W. K. Soppet, D.L. Rink, Metal Dusting behavior of coatings, *International Workshop on Metal Dusting, Proceedings 2002*.
5. A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, second edition, A Wiley-Intercience Publication, United States of America, 1996
6. 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.
7. C.S. Li, Y.S. Yang, A glasss based coating for enhancing anti-coking and anti-carburyzing abilities of heat-resistant steel HP, *Surface & Coating Technology* 185 (2004) 68-73
8. 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
9. 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
10. J. Alvarez , D. Melo, O. Salasc, J. Oseguera , V. López, Protective coatings against metal dusting, *Surface & Coatings Tecnology* 203 (2008) 422–426
- 11.R. Baboian, *Corrosion test and standards: application and interpretation*, Second edition, ASTM international, USA, 2005.

12. M. Durand-Charre, J.H. Davidson, *Microstructure of steel and cast irons*, Springer-Verlag, Paris, 2003.
13. K. Savolainen, J. Mononen, R. Ilola, H. Hänninen, *Materials selection for high temperature applications*, Laboratory of Engineering Materials Publication, Finland, 2005.
14. H. Berns, W. Theisen, *Chemically resistant materials, ferrous materials, steel and cast iron*, Springer, Germany, 2008.
15. 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.
16. 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.
17. *AMS Handbook, Formerly Ninth Edition, Metals Handbook, Vol. 13, ASM International*, 1992.
18. H.J. Grabke, *Metal dusting*, *Materials and Corrosion* 2003, 54, No. 10
19. 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.
20. Kaya, *Microstructure of HK40 alloy after high-temperature service in oxidizing/carburizing environment II. Carburization and carbide transformations*, *Materials Characterization* 49(2002) 23-34
21. T. Lant and A.B. Tomkings, *Operating experience of metal dusting failures, corrosion 2001*, March 11-16, 2001, Houston, Texas.
22. P. Szakálos, *Mechanisms of metal dusting*, *Doctoral thesis*, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004.
23. H.J. Grabke, I. Wolf, *Carbonization and oxidation*, *Materials Science and Engineering*, 87 (1987) 23-33.

24. 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.
25. Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf and H.J. Grabke, Microprocesses of coke formation in metal dusting, *Materials and corrosion* 50, 628-633(1999)
26. P. Szakálos, An overview of metal dusting in synthesis gas environments, *Materials Science Forum* vol. 522-523(2006) 571-580
27. P. Szakálos, M. Lundberg, R. Pettersson, The role of Discontinuous Precipitation in metal dusting, *Materials Science Forum* vol. 461-464(2004) 561-570
28. P. Szakálos, Mechanisms and driving forces of metal dusting, *Materials and Corrosion* 2003, 54, No.10
29. 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
30. M. Hänsel, C.A. Boddington, D.J. Young, Internal oxidation and carburization of heat-resistant alloys, *Corrosion Science* 45 (2003) 967-981.
31. Schneider, H. Viefhaus and G. Inden, Surface analytical studies of metal dusting of iron in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>S mixtures, *Materials and corrosion* 51, 338-343 (2000).
32. Schneider, H.J. Grabke, Effect of H<sub>2</sub>S on metal dusting of iron, *Materials and corrosion* 2003, 54, No. 10, 793-798.
33. 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
34. S. Strauß and H.J. Grabke, Role of alloying elements in steels on metal dusting, *Materials and corrosion* 49, 321-327(1998)
35. Gurrappa, A. Sambasiva, thermal barrier coating for efficiency of gas turbine engines, *Surface & Coating Technology* 201 (2006)3016-3029

36. D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals Elsevier corrosion series, oxford, U K, 2008.
37. J. Nava, H. Grabke, Metal Dusting, Oxidation of metals, vol. 39 (1993) No.5/6
38. H. Grabke, Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention, Materials at high temperatures 17(4) 483-487
39. 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.
40. 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.
41. D.J. Young, Metal dusting reactions mechanisms, Materials science forum vols. 522-523(2006)pp.15-26
42. D. Järdenäs, PVD: Thin film growth by magnetron sputtering and basic plasma characterization. Lab in the film physics course, Lönköping University, april 2007.
43. S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R De Gryse, Biaxial alignment in sputter deposited thin films, Thin solid films 515(2006) 1229-1249
44. W.D. Sproul, D.j. Christie, D.C. Carter, Control of reactive process, thin solid films. 491 (205) 1-17
45. Wei Zou, Synthesis of Giant magnetoresistive multilayers, Doctoral thesis, University of Virginia May 2001
46. B. Windoe, N. Savvides, Unbalanced dc magnetrons as sources of high ion fluxes, J. Vacuum science and Technology, 4No. 2A (1986)453.
47. Safi, Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, Surface and Coatings technology 127 (2000) 203-219.
48. Chuan Li, J.H. Hsieh, W.M. Huang, A study on the reactive sputtering process with plasma chemistry, Surface&Coatings Technology 198(2005)372-378

49. A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1977, 7:239-60
50. D. Melo, Estudio de la prevención de metal dusting en el acero HK40 por medio de recubrimientos protectores obtenidos por PVD. México D.F. 2010.
51. L. López, Caracterización y efecto de los esfuerzos residuales en el desempeño de recubrimientos obtenidos por PVD. 2010
52. Esfuerzos de tensión y compresión
53. W.C. Oliver and G.M. Pharr; "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments"; *J. Mater. Res.*, Vol. 6, N°6, June 1992, 1564-1580.
54. ASTM. Standar Test Method for adhesion strength and mechanical failure models of ceramic coatings by quantitative single point Scratch Testing, 1-28-ASTM international, 2005.
55. J. Acosta, A. Rojo, O. Salas, J. Oseguera, Process monitoring during AlN deposition by reactive magnetron sputtering. *Surface & Coatings technology* 201 (2007) 7992-7999
56. D. Melo, D. Sigüenza, O. Salas, J. Oseguera, R. Reichelt, V.M. López, *Surf. Coat. Technol.*, 204, (6-7) (2009) 788.
57. J. Mougouin, G. Lucazeau, A. Galerie, and M. Dupeux, *Mat. Sci. Eng. A* 308 (2001) 118.