

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN METALURGIA Y MATERIALES
DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

“Estudio de la prevención de *metal dusting*
en el acero HK40 por medio de
recubrimientos protectores obtenidos por
PVD”

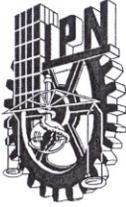
TESIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y
MATERIALES
PRESENTA

M. en C. DULCE VIRIDIANA MELO MÁXIMO

ASESORES:
Dra. OLIMPIA SALAS MARTÍNEZ
Dr. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA



MEXICO D.F., ENERO DE 2010



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 16:00 horas del día 21 del mes de Octubre del 2009 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 de titulada:

“Estudio de la prevención de metal dusting en el acero HK40 por medio de recubrimientos protectores obtenidos por PVD”

Presentada por el alumno:

MELO

Apellido paterno

MAXIMO

Apellido materno

DULCE VIRIDIANA

Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	3	4	8
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y MATERIALES

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director de tesis

Lopez Hirata Victor M.

DR. VÍCTOR MANUEL LÓPEZ HIRATA

Director de tesis

[Signature]

DRA. OLIMPIA SALAS MARTÍNEZ

[Signature]

DRA. ELSA MIRIAM-ARCE ESTRADA

[Signature]

DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

[Signature]

DRA. LUCÍA GRACIELA DÍAZ BARRIGA ARCEO

[Signature]

DR. JORGE LUIS GONZÁLEZ VELÁZQUEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

[Signature]

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO SUPERIOR DE INGENIERIA
 QUIMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 SECCION DE ESTUDIOS DE
 POSGRADO E INVESTIGACION



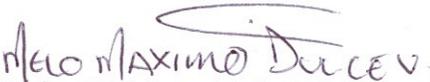


INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 14 del mes de diciembre del año 2009, el (la) que suscribe Dulce Viridiana Melo Máximo alumno (a) del Programa de Doctorado en ciencias con especialidad en metalurgia y materiales con número de registro A070348, 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 “Estudio de la prevención de metal dusting en el acero HK40 por medio de recubrimientos protectores obtenidos por PVD”, 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 virimelo21@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.


Dulce Viridiana Melo Máximo

Nombre y firma

INDICE

	Página
Resumen	i
Abstract	i
Lista de figuras	ii
Lista de tablas	iii
I Introducción	1
II Antecedentes Teóricos	3
2.1 Aceros Inoxidables	3
2.1.1 Aceros inoxidables vaciados resistentes al calor	5
2.2 Corrosión a altas temperaturas	7
2.2.1 Cinética de corrosión a altas temperaturas	9
2.2.1a Cinética de reacción lineal	10
2.2.1b Cinética de reacción parabólica	10
2.2.1c Cinética de reacción logarítmica	12
2.3 Carburización	12
2.4 Metal dusting	17
2.4.1 Metal dusting de hierro y aleaciones ferríticas	19
2.4.2 Metal dusting en níquel y cobalto	20
2.4.3 Metal dusting en aceros austeníticos	21
2.5 Métodos de protección contra el Metal Dusting	22
2.6 Deposición física de vapores (Physical Vapor Deposition)	24
2.6.1 Sputtering	25
2.6.2 Proceso reactivo vs. no reactivo	28
2.6.3 Pulverizado asistido por campo magnético (Magnetron sputtering)	29

2.6.4	Efecto de los parámetros de proceso en la estructura de la película	31
2.6.5	Deposición de películas de óxido de cromo	
III	Metodología Experimental	37
3.1	Deposición de recubrimientos por PVD (RMS)	38
3.2	Termogravimetría	42
3.3	Tratamiento térmico de recristalización	45
3.4	Microscopía óptica	45
3.5	Difracción de rayos x y GAXRD	46
3.6	Microscopia Electrónica de Barrido	46
3.7	Microscopía Electrónica de Transmisión	47
3.8	Microscopía de Fuerza Atómica	48
3.9	Dureza	48
3.10	Nanoindentación	49
IV	Resultados y análisis	51
4.1	Análisis microestructural del acero HK40	51
4.2	Formación de recubrimientos por PVD	52
4.3	Capa de Óxido de Cromo	57
4.4	Experimentos de TGA	59
4.5	Pruebas de adhesión de capas de óxido de cromo	62
V	Conclusiones	66
	Referencias	67

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 reactivo magnetron sputtering bajo varias condiciones de flujo y potencia 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 por Microscopia Electrónica de Barrido, Difracción de rayos X, Microscopia electrónica de transmisión, microscopia de fuerza atómica y nanoindentación. Las películas con mejores características se sometieron a condiciones de metal dusting en una termobalanza para evaluar su respuesta a este tipo de corrosión. Los resultados indican que una potencia baja y una adición gradual de oxígeno al proceso resultan en recubrimientos con menos esfuerzos, una mayor densidad y una mejor adherencia. Las pruebas de TGA muestran una mejor resistencia al metal dusting de las muestras recubiertas comparadas con aquellas sin recubrir.

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, transmission electron microscopy, 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 indicate that lower applied power and slowly graduated feeding of oxygen resulted in coatings with less residual stresses, higher density and better adherence. The TGA experiments showed an improvement in resistance to metal dusting of the coated samples compared to an uncoated one.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Diagrama de la relación entre los grupos de aleaciones. ^[29]	5
2	Diagrama de la cinética de reacciones: Lineal, parabólica y logarítmica	11
3	Resultados de pruebas de carburización de 100 h en atmósferas que contienen metano e hidrógeno.	13
4	Constantes de equilibrio para reacciones que producen carbón en fase gaseosa. ^[49]	15
5	Aleación vaciada después de carburización a 900 °C y $a_c=1$ ^[49]	16
6	Una carta tentativa de mecanismos binarios para algunos elementos como una función de la temperatura. ^[56]	18
7	Modelo Hochman-Grabke para metal dusting de hierro puro. ^[49]	19
8	Representación esquemática del mecanismo de corrosión por metal dusting: (a) En aleaciones base níquel, ^[78] (b) en aleaciones base cobalto. ^[17]	20
9	Representación esquemática del mecanismo de <i>metal dusting</i> en aleaciones Fe-Cr-Ni. ^[79]	22
10	Sustrato y película depositada.	24
11	Proceso de sputtering. ^[93]	27
12	Representación esquemática del principio de sputtering asistido por campo magnético balanceado. ^[97]	31
13	Magnetron con campo magnético (a) balanceado y (b) no balanceado. ^[97]	31
14	Modos de crecimiento de películas, (a) Crecimiento de islas o de Vomer-Weber, (b) Crecimiento capa por capa o de Frank-van der Merwe, (c) Crecimiento inicial capa por capa seguido de crecimiento de islas de Stranski-Krastanov. ^[107, 111]	32
15	Evolución de la estructura de los granos durante la deposición de películas delgadas policristalinas. ^[112-113]	33
16	Diagrama esquemático del modelo de zonas estructurales para crecimiento de	34

	recubrimientos como función de la temperatura de deposición propuesto por Movchan y Demchishin. ^[106]	
17	Dependencia de la microestructura de la película pulverizada de la presión de argón y la temperatura del sustrato. ^[114, 117-119]	35
18	Desarrollo experimental.	37
19	Estructura de las capas sobre el sustrato de aleación HK40.	38
20	(A) 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; (B) Reactor para depósitos de películas delgadas ITESM-CEM. ^[137]	39
21	Descripción esquemática para producir películas de Cr/Óxido de Cromo con flujo de oxígeno constante.	40
22	Descripción esquemática para producir películas de Cr/Óxido de Cromo con flujo de oxígeno graduado.	40
23	(a) Plasma de argón, blanco de Cr y (b) Plasma Reactivo, blanco de Cr, gas de reacción oxígeno.	
24	Termobalanza SETARAM Setsis Evolution y colocación de la muestra.	43
25	Ciclo de calentamiento en el análisis de TGA	43
26	Horno de tubo marca Carbolite.	44
27	(a) Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS, (b) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6360 LV	47
28	Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2000FXII.	48
29	Microdurómetro FUTURE TECH.	49
30	Nanoindentador Hy sitron Ub1.	50
31	Análisis microestructural por MEB del sustrato HK40.	51
32	Imágenes de MEB Análisis por zonas de una muestra recubierta de Cr por 1 hora, con una potencia de 75 W.	52
33	a) Imagen de MEB de una película de Cr	53

	depositada a 55 W por una hora sobre un sustrato HK40. Mapeo por zonas obtenido por EDS (b,c,d) para Cr, Fe, Ni, respectivamente, e) Análisis elemental.	
34	Imágenes de MEB del cambio en densidad de películas de Cr depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 75 W, (b) 60 W, (c) 55 W y (d) 50 W.	54
35	Imágenes de MEB del cambio en espesor de películas de Cr depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 75 W, (b) 60 W, (c) 55 W y (d) 50 W.	55
36	Imágenes de MEB del cambio en morfología superficial de películas de Cr depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de: a) 75 W, b) 60 W, c) 55 W y d) 50 W.	56
37	Micrografías de MEB de la superficie de la muestra con una capa de adhesión de Cr de 15 minutos a 50 W, la capa fue aplicada en un sustrato con dos acabados (a) superficie total, la región con acabado a lija 600 de lado izquierdo, región con acabado a espejo del lado derecho, (b) y (c) altas magnificaciones de la capa de Cr de la muestra lijada y pulida, respectivamente.	57
38	Micrografías de MEB de la superficie de la muestra con una capa de óxido de cromo obtenido a 75 W, la capa fue aplicada en un sustrato con dos acabados: zona pulida de lado izquierdo y región con acabado a espejo del lado derecho, así como imágenes a altas magnificaciones de la capa en ambas zonas.	58
39	Patrones de difracción de Rayos X del sustrato HK40 (a) recubierto y expuesto a carburización, (b) sin recubrir y expuesto a carburización, (c) recubierta con Cr ₂ O ₃ .	58
40	Curvas TGA durante la carburización de sustratos HK40 sin recubrir y recubiertos a 800 °C por 50 h en atmósferas carburizantes.	60
41	Microestructura y EDS del sustrato HK40(a) sin recubrir antes de carburización, (b) sin recubrir y expuesta a carburización, (c) recubierta después de carburización.	61

42	Imágenes de MEB del cambio densidad de películas de oxido de cromo depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 70 W, (b) 60 W y (c) 50 W.	62
43	Imágenes de MEB del cambio en espesor de películas de oxido de cromo depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 70 W, (b) 60 W y (c) 50 W.	63
44	a) Imagen de MEB de una capa de adhesión de Cr depositada a 50 W por 5 minutos y una capa de óxido de cromo con un flujo de oxígeno graduado de 1-5 sccm a una potencia de 50 W sobre un sustrato HK40, b) morfología superficial, c) Análisis elemental, Mapeo por zonas obtenido por EDS (d,e,f,g) para O, Cr, Fe, Ni respectivamente.	64
45	Patrón de difracción del sustrato HK40 recubierto con oxido de cromo.	65
46	Curvas TGA durante la carburización de sustrato HK40 sin recubrir y recubierto a 800 °C por 50 h en atmósferas carburizantes.	65

LISTA DE TABLAS

Tabla	Título	Página
1	Composiciones típicas de las fundiciones de aceros inoxidables resistentes al calor. ^[2]	7
2	Equilibrio de fases gaseosas relevantes en carburización. ^[49]	14
3	Composición química de la aleación HK40	37
4	Condiciones experimentales de depósitos de Cr/Oxido de Cromo	41
5	Condiciones de trabajo para ensayos de TGA	43
6	Tabla de pruebas de carburización	44
7	Tabla de reactivos para microataque ^[138]	45
8	Reactivo para electroless de cobre ^[138]	46

I. INTRODUCCIÓN

El uso de algunas aleaciones se ve limitado por los procesos de corrosión que se desarrollan en medios agresivos. Existen diferentes formas de incrementar la resistencia a la corrosión, una de las alternativas más comunes es la modificación superficial del metal mediante el uso de recubrimientos protectores capaces de crear una barrera física que impide el contacto del metal con el medio que le rodea. ^[1-10]

Existe un tipo importante de falla por corrosión de componentes en diversos procesos industriales importantes incluyendo la siderúrgica (reducción directa, producción de coque^[11] y tratamientos térmicos), la petroquímica (descomposición de hidrocarburos,^[12] producción de etileno^[13]), la química (producción de gases) y más recientemente la producción de celdas de combustible de alta temperatura.^[14] Esta falla es lo que se conoce como pulverización por carburización o *metal dusting*. El *metal dusting* o corrosión por carburización puede presentarse en aleaciones base Fe,^[15-16] Ni,^[16] y Co.^[17] Esta puede resultar en una disminución en la resistencia a la termofluencia y a de la eficiencia de transferencia de calor del tubo y eventualmente en la fractura catastrófica del componente afectado con las consecuentes pérdidas en productividad.^[18]

Los métodos de protección contra el metal dusting se basan en prevenir la entrada de C al metal,^[19] entre los métodos típicos están la adición de H₂S al gas de proceso^[20-21], la combinación de el metal con elementos aleantes formadores de óxidos,^[22] así como la utilización de recubrimientos obtenidos por distintas técnicas,^[23] dichos recubrimientos suelen presentar espinelas, poros y grietas en la capa de óxidos que contribuyen a la baja resistencia contra el metal dusting. Hay evidencias^[19] de que la formación de capas compactas de óxidos en el interior de tubos que transportan las mezclas de los gases con atmósferas muy carburizantes, $a_c > 1$, a temperaturas altas, entre 400 °C y 1000 °C, disminuyen el proceso de corrosión por *metal dusting*.^[19,24]

Con base en esta evidencia en el presente proyecto se propone un método para prevenir y/o disminuir el metal dusting a través de capas protectoras obtenidas por deposición física de vapores (PVD). Entre las ventajas de utilizar este método destacan: la posibilidad de controlar las características de las capas (densidad y composición) y por lo tanto sus propiedades. Como objetivo del trabajo se pretende diseñar y producir recubrimientos funcionales para protección en ambientes altamente corrosivos de tubería utilizada en diversos procesos industriales a gran escala donde se presenta el fenómeno de metal dusting. Además se pretende obtener un recubrimiento impermeable a la difusión de carbono, para ello debe cumplir con la característica de ser denso y adherente. Así mismo se busca evaluar y caracterizar los recubrimientos con base en las variables de proceso, tanto de deposición como en atmósferas de metal dusting.

Se propone depositar sobre sustratos de acero HK40 una arquitectura de recubrimiento formada por: capa de adhesión; capa intermedia o de soporte mecánico y capa de trabajo que estará en contacto con el ambiente corrosivo. [1-4] Los recubrimientos serán caracterizados por Microscopía Óptica, Microscopía Electrónica de Barrido, EDS, Microscopía Electrónica de Transmisión, Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerza Atómica y Nanoindentación. Adicionalmente será evaluada la estabilidad térmica y química en ambiente de metal dusting de las capas por termogravimetría y posteriormente también se caracterizará la estructura de las muestras expuestas por los métodos ya mencionados. El análisis de los resultados permitirá determinar la relación procesamiento-estructura-propiedades de las capas obtenidas por PVD y su efectividad para prevenir el metal dusting.

La estructura de la tesis esta dividida en antecedentes teóricos, metodología experimental, resultados, análisis y conclusiones.

II. ANTECEDENTES TEORICOS

2.1 Aceros Inoxidables

Los aceros inoxidables se distinguen de otros aceros por un contenido de cromo mínimo de 10.5 %. Esto los hace más resistentes a la corrosión en ambientes acuosos y vapores menores a 650 °C y resistentes al calor cuando se usan a temperaturas superiores. [25]

La diferencia principal de los aceros resistentes al calor y los resistentes a la corrosión es el contenido de carbono. Para una fundición resistente a la corrosión la cantidad de carbono suele ser bajo. Los grados resistentes al calor tienen mucho mayores contenidos de carbono para proveerles resistencia a temperaturas altas. [25]

Las áreas de aplicación de estos aceros abarcan los equipos domésticos, los utensilios de cocina, motores, arquitectura, equipos químicos, equipos de generación de energía, tecnología marina, protección en ambientes corrosivos y vehículos espaciales. [26,27]

Los aceros inoxidables representan menos de 2 % del total de acero producido en estados unidos. Sin embargo, son materiales de construcción para los principales equipos resistentes a la corrosión en la mayoría de las industrias, particularmente en la química, petroquímica, industrias energéticas, por eso tienen una importancia económica y tecnológica mucho mayor que lo que se indica en el porcentaje anterior. La cantidad de cromo que contienen los aceros inoxidables previene la formación de herrumbre, es por esta característica que tienen la designación popular "stainless" (sin mancha). 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. [2]

La composición química y las diferencias microestructurales entre las versiones forjadas y fundidas puede afectar su rendimiento.[25] La primera clasificación de

aceros inoxidable por su estructura se hizo en 1920 y es usada en la actualidad en todas las descripciones sistemáticas, se dividen en los siguientes grupos:

- Aceros inoxidable ferríticos: las aleaciones ferríticas tienen una estructura cúbica centrada en el cuerpo, son ligeramente endurecibles por trabajo en frío, tienen buena formabilidad. Este grupo comienza con 11 % Cr con baja resistencia a la corrosión se utiliza en la construcción de vehículos y en contenedores.
- Aceros inoxidable martensíticos: tienen resistencia a la corrosión moderada, las aleaciones de esta familia tienen estructura tetragonal centrada en el cuerpo con cerca de 11.5 % de cromo. Son endurecibles por tratamiento térmico. tienen la menor resistencia a la corrosión de toda la familia de aceros inoxidable, son usados principalmente por su alta resistencia y dureza.
- Aceros inoxidable austeníticos: Este grupo tienen estructura cúbica centrada en las caras, no es endurecible por tratamiento térmico, tiene excelente formabilidad y soldabilidad, tienen un amplio rango de resistencia a la corrosión. Estos aceros constituyen la mayor proporción de aceros inoxidable producidos. Contienen inicialmente 18 % Cr y 9 % Ni, pero también pueden contener N, Mo, Cu, Si, Ti, y Nb. Son utilizados en utensilios de cocina, componentes arquitectónicos, los aceros austeníticos con contenidos de Mo tienen una mayor resistencia a las picaduras por corrosión en atmósferas agresivas.
- Aceros inoxidable duplex: Son los aceros que contienen austenita y ferrita en las mismas proporciones. Son usados en plantas desalinizadoras de agua de mar debido a su especial resistencia a los cloruros. ^[25-28]

La figura 1 muestra un diagrama con la relación de los distintos grupos de aleación de los aceros. ^[29]

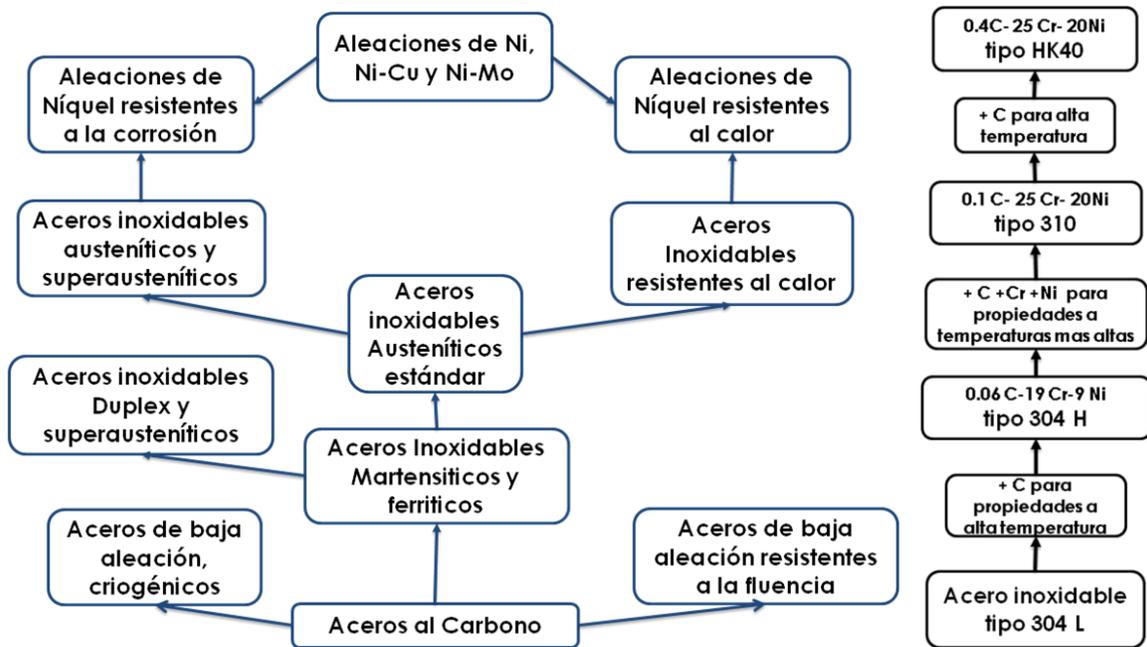


Figura 1. Diagrama de la relación entre los grupos de aleación.^[29]

2.1.1 Aceros inoxidables vaciados resistentes al calor

El cromo, níquel y molibdeno son los elementos aleantes primarios que determinan la estructura, las propiedades mecánicas y la resistencia de los aceros inoxidables. El níquel y el cromo tienen la mayor influencia en las fundiciones resistentes al calor, adiciones intencionales de menos de 1 % de C, N, Nb, Ta, Ti, S y ligeramente mayores adiciones de Cu, Mn, Si y Al se usan para modificar sus propiedades. Algunos elementos pueden tener un efecto positivo o negativo en las propiedades dependiendo de su aplicación.^[25,28,30]

Un acero inoxidable contiene un mínimo de 10.5 % de cromo debido a que esta cantidad de cromo causa la formaciones espontánea de una película protectora, pasiva, transparente y estable. Incrementando el nivel de cromo se incrementa la resistencia a la corrosión. A temperaturas altas el cromo provee la resistencia a la oxidación en atmósferas que contienen azufre y otras atmósferas

corrosivas, contribuye a la resistencia a la fractura y en algunas aleaciones incrementa la resistencia a la carburización.

El níquel en los aceros inoxidable promueve la estabilidad de la austenita. La austenita es más fuerte y más estable a altas temperaturas que la ferrita. Se necesita menos níquel para retener una estructura austenítica así como incrementar los niveles de N y C. Con una cantidad suficiente de ni adicionado a un acero inoxidable con cromo, la estructura cambia de ferrita a austenita, adicionando Ni se mejora la ductilidad y la soldabilidad. El níquel incrementa la resistencia a la oxidación y la carburización. Es un elemento importante de aleación en aceros inoxidables usados para aplicaciones a alta temperatura. [25,31-33]

La composición de las fundiciones de aceros inoxidables resistentes al calor grado ACI involucran las series que se indican en la tabla 1. [2]

Las variantes Fe-Cr-Ni HD, HE, HF, HH, HI, HK y HL son mas resistentes a alta temperatura que los grados Fe-Cr, así como resistentes a la oxidación y a gases reductores con azufre. [34]

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. Esta aleación se usa en una variedad de aplicaciones industriales. Su composición oscila entre: 0.35-0.45% C, 0.4-1.5% Mn, 0.5-1.5% Si, 23-27% Cr, 19-22% Ni, 0.03 % max. P y 0.03% max. S. También se usa en procesos que involucren producción de amoníaco, reformadores de hidrógeno y metanol^[35], bobinas y accesorios de pirolisis de etileno, tubos en el proceso de reducción directa^[2,34,36] tubos de super calentadores de vapor y sus accesorios. La forma de los productos es fundición centrífuga horizontal y vertical y fundición estática. [37]

Tabla 1. Composiciones típicas de las fundiciones de aceros inoxidables resistentes al calor^[2]

Designación ACl	Comparativo	Composición ^a (%)			
		Cr	Ni	C	Si (max.)
HA ^b	---	9	---	0.20 ^c	1.0
HC	446	28	4 ^c	0.50 ^c	2.0
HD	---	28	5.5	0.50 ^c	2.0
HE	---	28	9.5	0.20-0.50	2.0
HF	302B	21	10.50	0.20-0.40	2.0
HH	309	26	12.5	0.20-0.50	2.0
HI	---	28	26	0.20-0.50	2.0
HK	310	26	20	0.20-0.60	2.0
HL	---	30	20	0.20-0.60	2.0
HN	---	21	25	0.20-0.50	2.0
HP	---	26	35	0.35-0.75	2.5
HT	330	17	35	0.35-0.75	2.5
HU	---	19	39	0.35-0.75	2.5
HW	---	12	60	0.35-0.75	2.5
HX	---	17	66	0.35-0.75	2.5

^a Balance de Fe, ^b También contiene 1 % Mo, ^c Máximo,

Fuente: International Nickel Company, Inc.

2.2 Corrosión a altas temperaturas

Cuando un metal es expuesto a un gas oxidante 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.^[39]
- Un radio de Pilling-Bedworth (que es el radio 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.^[40-41]
- 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.^[42,43]

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 Cr_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 y algunas de sus espinelas.^[44-47]

2.2.1 Cinética de corrosión a altas temperaturas

La cinética de las reacciones es el estudio de la velocidad de las reacciones químicas, los factores que producen estas reacciones son interacciones complejas entre el material y el ambiente de servicio. Los factores ambientales incluyen:

- Temperatura.
- Tiempo/ condiciones de ciclos térmicos.
- Especies corrosivas y sus concentraciones.
- Características de quimisorción y disociación.
- Estados de esfuerzos y tensiones cíclicas.

Una lista incompleta de las características de materiales que afectan a la corrosión a altas temperaturas son:

- Integridad de la capa de óxido.
- La energía libre de la formación de óxidos de los elementos de aleación.
- Composición de la aleación.
- Estructura de la aleación.
- Coeficientes de interdifusión de la aleación en el material y en la capa de óxido.
- Diferencias en los coeficientes de expansión entre la capa de óxido y el sustrato.
- Tamaño y forma de la muestra.
- Solubilidad de los componentes gaseosos de la atmósfera en la capa y el sustrato.
- Adhesión de la capa de óxido.
- Formación de óxido durante diferentes etapas.

Las reacciones que representan la corrosión a altas temperaturas se clasifican comúnmente en tres tipos: lineal, parabólica y logarítmica.^[48]

2.2.1. a Cinética de reacción lineal

La cinética de tipo lineal, figura 2, se relaciona con materiales que no forman películas de óxido protectoras o que son altamente porosas, propensas a fracturas o con mala adherencia, conservando así una superficie relativamente constante para el ambiente corrosivo. La ecuación (1) describe la cinética de tipo lineal es:

$$\chi = k_1 t \quad (1)$$

Donde χ es el espesor de la capa o ganancia en masa por unidad de área y k_1 es la constante de velocidad lineal. Las unidades de k_1 dependen de la forma en que se usa la ecuación. Cuando se mide el espesor de la capa de óxido k_1 tiene unidades de cm s^{-1} , si se usa la ganancia en masa, la constante de velocidad tiene unidades de $\text{g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

2.2.1.b Cinética de reacción parabólica

Este tipo de reacción describe la corrosión a alta temperatura cuando la velocidad está controlada por difusión. Esto se asocia también con capas protectoras con penetración interna por algunas especies corrosivas como oxígeno, carbono o azufre en algunos materiales, figura 2. La ecuación (2) describe la cinética de tipo parabólico:

$$\chi^2 = k_2 t \quad (2)$$

Donde χ es el espesor de la capa de óxido o ganancia en masa por unidad de área, k_2 es la constante de velocidad parabólica y sus unidades son cm^2s^{-1} para las mediciones de espesor de capa y $\text{g}^2\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ para las mediciones de ganancia de masa. La penetración interna o ataque también puede ser definida por una ecuación parabólica. Este término describe la formación de precipitados (intergranulares o intragranulares) por la interacción de una o más constituyentes de la atmósfera con el sustrato. Las especies reactivas de la atmósfera se disuelven en el sustrato si la presión de gas es menor que la presión de disociación

de los compuestos formados por las especies reactivas con componentes del sustrato. Las especies reactivas de la atmósfera se difunden en el sustrato y forman el precipitado más estable posible. La penetración interna ocurre solo si los componentes reactivos del sustrato se difunden hacia el exterior más lentamente que las especies gaseosas difunden internamente. Wagner^[48] desarrollo una ecuación simplificada para aproximarse al ataque interno, ecuación (3).

$$X = \left[\frac{2N^s D t}{vN_B^i} \right]^{1/2} \quad (3)$$

Donde:

X es la profundidad de penetración a un tiempo t , N^s es la fracción mol de especies reactivas gaseosas en el sustrato en la superficie, D es el coeficiente de difusión de las especies reactivas en el sustrato, t es el tiempo, v es el radio de átomos de las especies gaseosas reactivas y de los átomos reactivos del sustrato en los precipitados y N_B^i es la fracción mol de componentes reactivos iniciales en el sustrato.

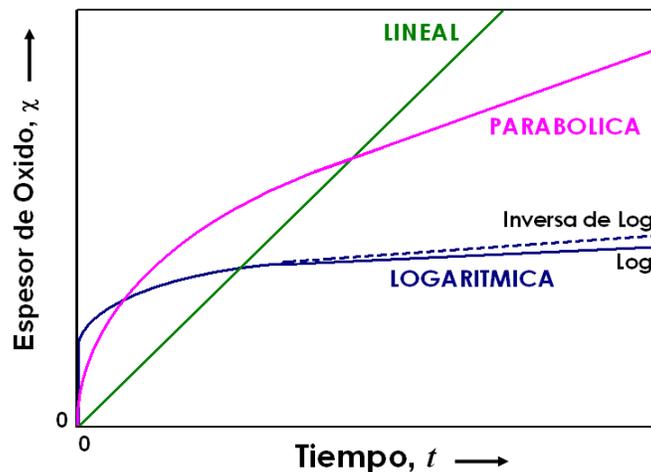


Figura 2. Diagrama de la cinética de reacciones: lineal, parabólica y logarítmica.

2.2.1.c Cinética de reacción logarítmica

Esta reacción se asocia principalmente a las etapas primarias de oxidación en ciertos materiales y con el comportamiento de capas densas con cavidades internas o precipitados que interfieren con los mecanismos de difusión, figura 2. La ecuación de velocidad que describe la cinética de reacción logarítmica, ecuaciones (4) y (5):

$$\chi = k_{\log}(t - t_0) + A(\text{leyde log directo}) \quad (4)$$

$$\frac{1}{\chi} = B - k_{il} \log t(\text{leyde log inverso}) \quad (5)$$

Donde A, B, t_0, k_{\log} y k_{il} son constantes a temperatura constante. El comportamiento de la velocidad logarítmica ocurre cuando el camino de la difusión de iones o vacancias se ve reducido como una función del tiempo. Este tipo de comportamiento se ve asociado con cobre, aluminio y hierro a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.^[48]

2.3 Carburización

La combustión de combustibles fósiles (carbón, petróleo, gas natural) provee de la mayor parte de la generación energía del mundo. Esto incluye combustible para hornos y para transportación.^[49] La carburización es un fenómeno de corrosión a alta temperatura causado por el ingreso de carbono del ambiente a los componentes metálicos en procesos industriales, provocando la precipitación interna de carburos.^[50]

La carburización es la absorción de carbono por aleaciones y ocurre cuando un metal es expuesto a altas temperatura en ambientes con gases con un alto contenido de carbono tales como monóxido de carbono o hidrocarburos.^[11,13] 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 un gran cambio en volumen asociado con la formación de carburos. La carburización ocurre a altas temperaturas y se acelera incrementando la misma.^[12,18] 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 pirolisis 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. ^[51-53]

En la oxidación y sulfidación, el elemento de aleación que genera una mayor resistencia a la carburización es el Cr. Otros elementos benéficos son el Ni, Si, Nb y Ti. ^[46,47,54-56] Estudios de la 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 que contienen Ni, Cr, Si y algunas veces Ti se han desarrollado para ambientes carburizantes así como la forja de alta aleación. ^[2 54,57] Los métodos empleados para medir la extensión de la carburización incluyen mediciones de ganancia en peso, figura 3, y la examinación metalográfica.

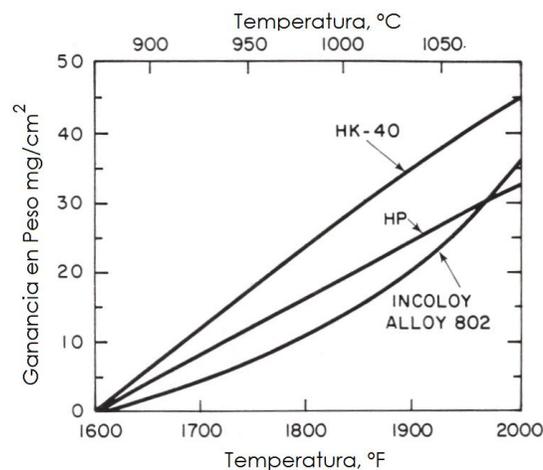
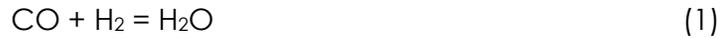


Figura 3. Resultados de pruebas de carburización de 100 h en atmósferas que contienen metano e hidrógeno. ^[2]

En atmósferas carburizantes el carbono se transfiere a la solución sólida en α - o γ -Fe se lleva a cabo a $a_c < 1$ ($a_c = 1$, en equilibrio con grafito). En los aceros de alta aleación (aleación 800 o acero HK40) el cromo se precipita en carburos $M_{23}C_6$ y M_7C_3 ($M=Cr, Fe, Ni$). [58,59] Los procesos comunes en la fase gaseosa que producen carbono son las reacciones de síntesis de gas:



La reacción de Boudouard



Fraccionamiento de hidrocarburos



Las energías libres estándares se muestran en la tabla 2. La velocidad de reacción es claramente proporcional a la actividad de carbono, a_c , y no a la concentración de carbono [C]:

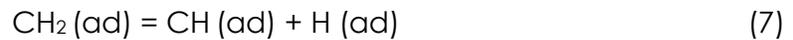
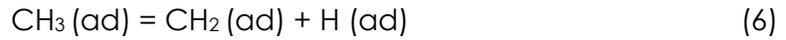
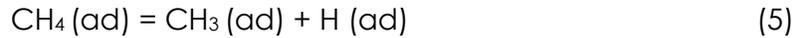
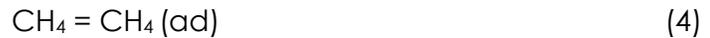
$$v = k_1 \cdot pCH_4 / (pH_2)^{1/2} - k_1' \cdot a_c \cdot (pH_2)^{3/2} \quad (6)$$

Donde v es la velocidad de transferencia de C a la solución sólida en mol/cm²sec, k_1 y k_1' son las constantes de velocidad y a_c es la actividad del carbono ($a=1$ en equilibrio con grafito). [49, 59-61]

Tabla 2. Equilibrio de fases gaseosas relevantes en carburización [49]

Reacción	$\Delta G_f^o = A + BT \text{ (Jmol}^{-1}\text{)}$	
	A	B
CO + H ₂ = H ₂ O	-134,515	142.37
2CO = CO ₂ + C (disuelto)	-170,700	174.5
CH ₄ = 2H ₂ + C (disuelto)	+87,399	-108.74

La ecuación de velocidad (6) indica que en una secuencia de reacciones:



La disociación de $\text{CH}_3 (\text{ad})$ es el paso que determina la velocidad de reacción para el avance de la reacción. ^[59]

Como se observa en la tabla 2 y la figura 4, el efecto de la temperatura es muy distinto para este tipo de reacciones de producción de carbono. Así el metano e hidrocarburos en general producen actividades de carbono significantes solo a altas temperaturas. ^[59, 62, 63] La reacción (3) es relativamente lenta y tiende a ser inefectiva a temperaturas por debajo de los 700 °C. ^[64]

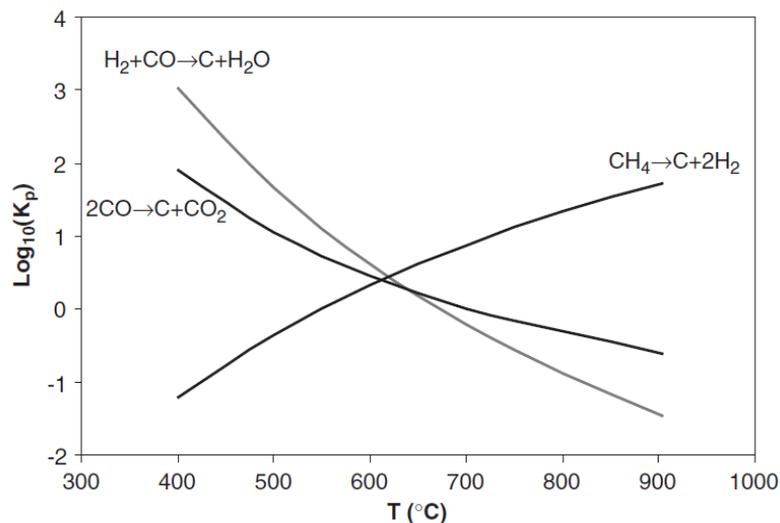


Figura 4. Constantes de equilibrio para reacciones que producen carbón en fase gaseosa. ^[49]

Muchos estudios de laboratorio sobre la carburización [17,18, 22,23] de aleaciones resistentes al calor han sido reportados.[36, 44, 58, 65] En general, las velocidades de carburización varían con respecto a la relación Fe/Ni y disminuyen cuando se incrementan los niveles de Cr, Nb, Si y algunas veces W y Ti. La apariencia usual de una aleación colada resistente al calor después de carburización se muestra en la figura 5, la estructura inicial de la aleación muestra dendritas de austenita con carburos interdendríticos primarios $M_{23}C_6$. La cinética de carburización interna es parabólica y el proceso es controlado por difusión.[66] La carburización puede incrementar el volumen y el coeficiente de expansión de el material. Esto puede causar altos esfuerzos internos que pueden deteriorar la ductilidad y la tenacidad de los materiales con los que son fabricados los tubos que están en contacto con este tipo de ambientes. La falla de tubos puede ocurrir cuando la carburización alcanza una profundidad de 30-50 % del espesor de la pared del tubo. [67]

El flujo difusional de carbono en la superficie del tubo de acero expuesto a ambientes de combustión se incrementa por lo siguiente:

- i. Agentes catalíticos presentes en los combustibles o depósitos de cenizas.
- ii. Grietas en la capa de óxido. Las capas de óxido ricas en cromo son conocidas por inhibir el flujo de carbono, las películas de óxido de cromo pueden fracturarse durante las rutinas de operación.[19]
- iii. Operación a temperaturas superiores a las especificaciones de diseño. Esto puede incrementar el proceso de corrosión y la difusión de carbono.[68]

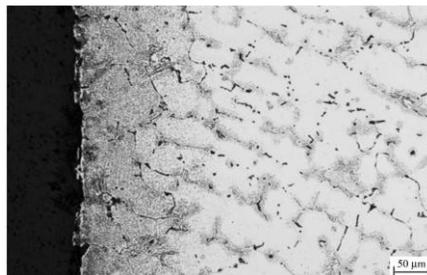


Figura 5. Aleación vaciada después de carburización a 900 °C y $a_c=1$. [49]

2.4 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. ^[69] Esto ocurre a altas temperaturas en atmósferas carburizantes. Una definición de *metal dusting* y la descripción del fenómeno de corrosión fueron presentados en la conferencia Anual de la NACE en 1963 y considera lo siguiente:

1. Ambiente: Fase gaseosa, potencialmente carburizante y reductora con o sin oxígeno.
2. Temperatura: Usualmente entre 400-800 °C.
3. Forma: Picaduras localizadas o en todo el material y/o superficie, completamente desperdiciada. Superficie usualmente carburizada.
4. Productos: polvo compuesto de grafito, mezclado con metal, carburos metálicos y óxidos. ^[56]

El proceso de *metal dusting* es un proceso que puede presentarse en aleaciones base Fe, ^[70-71] base Ni^[72-73] y base Co^[17] en contacto con gases reactivos calientes con alto potencial de carburización. El *metal dusting* es causado por la tendencia a formar grafito.

Los mecanismos del *metal dusting* dependen del tipo de aleación y se han identificado tres mecanismos básicos:

- Tipo I. Descrito primero por Hochman^[56] y detallado posteriormente por Grabke ^[66,69] involucra la descomposición de cementita metaestable.
- 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 ^[56] y estudiado en detalle por Pippel^[16,74].

- Tipo III que opera en aceros de alta aleación y aleaciones base Ni estudiado inicialmente por Szakalos^[54-56,75] este envuelve la oxidación selectiva de carburos aleados.
- Tipo IV Puede adicionarse un mecanismo secundario, la formación de nanotubos de carbono, puede presentarse en Fe y aceros inoxidable.^[56]

El tipo III y II operan en conjunto en aceros inoxidables austeníticos y aleaciones base Ni. La figura 6 resume los mecanismos en función a la composición de la aleación y la temperatura en términos de un diagrama binario para varios elementos intercambiables.

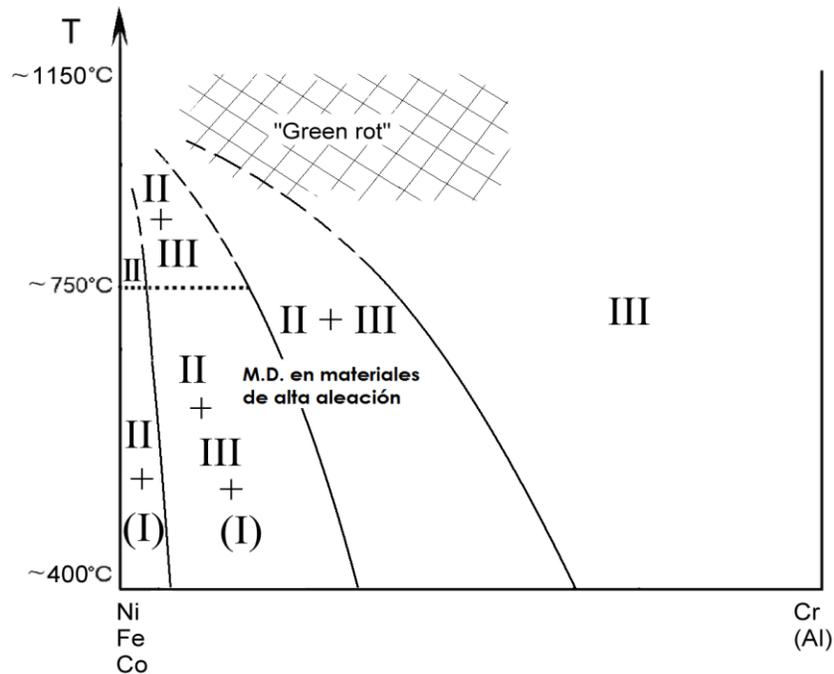


Figura 6. Una carta tentativa de mecanismos binarios para algunos elementos como una función de la temperatura. ^[56]

2.4.1 Metal dusting de hierro y aleaciones ferríticas

Los primeros reportes de fallas en industrias fueron investigados en el laboratorio por Hochman,^[49] subsecuentemente los trabajos de Grabke et. al. ^[50, 58, 59] cuantificaron y extendieron las observaciones de Hochman, la descripción de el proceso descrito por Hochman y Gabke para hierro puro se muestran esquemáticamente en la figura 7.

Cuando el hierro es expuesto a ambientes ricos en carbono y potenciales de oxígeno muy bajo para formar óxido de hierro, de acuerdo a las reacciones 6-8 pueden resultar en la disolución de carbono en el metal. Hochman y Grabke sugieren que esto lleva a la supersaturación de carbono en el hierro y la subsecuente precipitación de la fase metaestable Fe₃C. De acuerdo con el mecanismo propuesto, una vez que la superficie del hierro es cubierta con cementita, el carbono se deposita en el carburo. La actividad del carbono en la superficie de la cementita es entonces cercana a 1 y la cementita llega ser inestable y se descompone según la reacción (10):



Produciendo finalmente hierro y carbono dividido. ^[49,56] Sigue el mecanismo de tipo I (Cementita → Ferrita + grafito) y posteriormente el mecanismo tipo II (grafitización interna). ^[56]

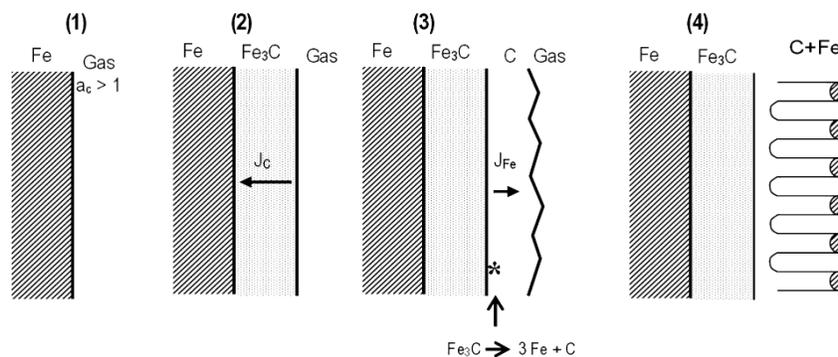


Figura 7. Modelo Hochman-Grabke para metal dusting de hierro puro.^[49]

2.4.2 Metal dusting en níquel y cobalto

El mecanismo de metal dusting en níquel y cobalto es muy parecido debido a que no se forman carburos y óxidos en ambientes típicos de metal dusting. En su lugar, tienen lugar una fragmentación directa por grafitización presentándose el mecanismo de tipo II semejante al que ocurre en la segunda etapa de metal dusting de hierro. Este mecanismo fue estudiado inicialmente por Hultgren y Hillert alrededor de 1950 en un estudio de aleaciones binarias Fe-Ni. [49] El níquel y el cobalto tienen propiedades similares en ambientes típicos de metal dusting:

- No forman óxidos protectores
- No forman carburos
- Disuelven carbono y estabilizan grafito
- Tienen altas propiedades catalíticas en la disociación de CO

Estas propiedades promueven el mecanismo de tipo II, a desintegración de la matriz supersaturada de carbono por formación interna de grafito. Un mecanismo adicional propuesto por Pippel y colaboradores [16,74] y Zeng [76-77] para hierro y níquel y discutido posteriormente por Chun y colaboradores [17] para hierro y cobalto involucra la disolución de metal y difusión en grafito, [78] figura 8.

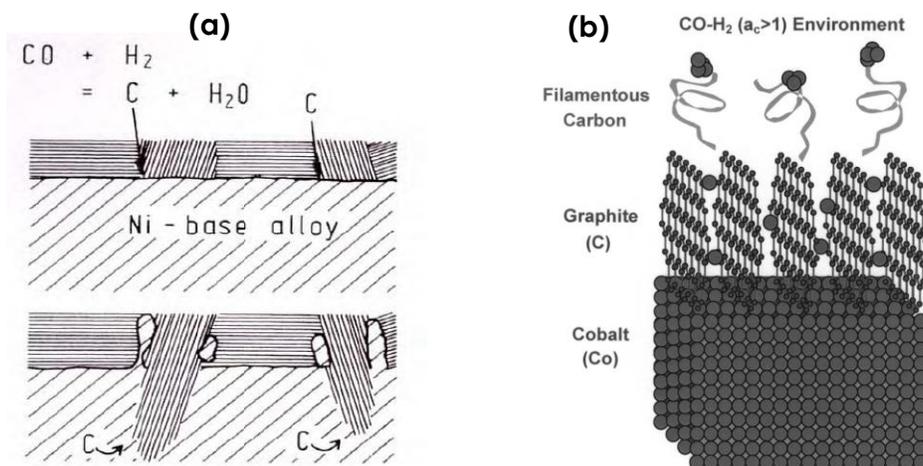


Figura 8. Representación esquemática del mecanismo de corrosión por metal dusting: (a) En aleaciones base níquel, [78] (b) en aleaciones base cobalto. [17]

2.4.3 Metal dusting en aceros austeníticos

En el caso de aleaciones Fe-Cr-Ni, los mecanismos propuestos por Grabke^[56], figura 9, siguen los siguientes pasos:

- 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. ^[56]

Grabke y colaboradores ^[58,69] encontraron que el metal dusting de aleaciones binarias Fe-Ni varía en la morfología de la reacción y la velocidad con el contenido de níquel.

Esencialmente las aleaciones con un bajo contenido de níquel se comportan de manera similar que el hierro puro, formando una capa de cementita en la superficie, considerando que las aleaciones con alto contenido de níquel grafitizan directamente sin formar carburos. El nivel de níquel necesario para suprimir la formación de cementita a 650 °C se ha reportado como 30 % y también entre el 5-10%.

El metal dusting de aleaciones que forman óxido de cromo impiden, debido a que la capa de óxido actúa como una barrera, el ingreso de carbono al material.

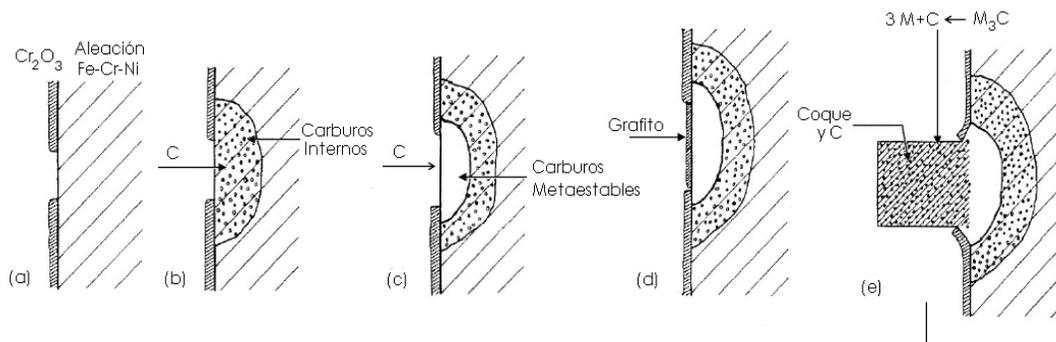


Figura 9. Representación esquemática del mecanismo de *metal dusting* en aleaciones Fe-Cr-Ni.^[79]

Szakalos^[54-56] y colaboradores han señalado que los carburos internos finos que se forman después de que la capa de óxido falla pueden oxidarse in situ, conduciendo a la ruptura del metal contribuyendo al proceso de *metal dusting*. Las dos reacciones posibles para carburos internos cerca de la superficie son el proceso de oxidación y la disolución simple, proporcionando un flujo de difusión hacia la superficie del cromo. La competencia entre los dos procesos dependerá del oxígeno y la permeabilidad del carbono.^[49] El mecanismo de *metal dusting* para este tipo de aleaciones se asocia con el tipo III.^[56]

2.5 Métodos de protección contra el *Metal Dusting*

Los métodos de prevención se basan en prevenir la entrada de carbono al metal.^[80] Entre los métodos típicos de protección se encuentran:

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. En el caso de Fe puro el azufre se absorbe en la cementita y previene la nucleación de grafito.^[49] El grado de inhibición depende de la cantidad de H_2S agregado.
[20,21,81]
2. La aleación una combinación de elementos aleantes formadores de óxidos como el cromo y el aluminio, 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. La utilización de elementos aleantes incrementa el costo de fabricación de los materiales. [20,80]

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. [3]
4. Aplicación de recubrimientos con altas concentraciones de elementos formadores de óxidos, métodos como el plasma spraying^[10] y el thermal spraying^[3] han sido utilizados para producir recubrimientos resistentes a la carburización y se ha probado su utilidad bajo condiciones de metal dusting. [49]

La efectividad de los métodos se ha visto limitada su efectividad debido a que las capas de óxidos formadas en algunos de los casos no ofrecen una protección efectiva contra el metal dusting debido a la presencia de grietas o poros en las películas favoreciendo el inicio de la corrosión por carburización. [22] La presencia de óxidos tales como Cr_2O_3 y Al_2O_3 ayudan a que no se absorba y se disocie el CO o el CH_4 ; previenen la difusión del carbono hacia la aleación; sus espinelas también son útiles en este sentido. La protección se da por una densa y uniforme capa de óxidos o espinelas. [10,70,80] 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 autoadhesivo. [82-87]

2.6 Deposición física de vapores (Physical Vapor Deposition)

Los recubrimientos metálicos pueden ser fabricados ^[88] por una variedad de procesos como la deposición física vapores (PVD). Los recubrimientos obtenidos por deposición física de vapor (PVD) modifican las propiedades superficiales de los materiales. Son ampliamente utilizados, particularmente para mejorar las características mecánicas tales como desgaste, la fricción, y la dureza en usos del corte, pero su uso para formar capas resistentes a la corrosión también está llegando a ser extenso. Se basan en la formación de un vapor de un material a depositar, con el fin de que éste se condense sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada, figura 10.^[5]

En las técnicas físicas (PVD) se parte de un material sólido que se convierte en vapor por diversos métodos tales como calentamiento (evaporación) o bombardeo de un blanco del material a depositar con iones metales energéticos. El material en forma de vapor termina condensándose sobre la superficie del sustrato en forma de capa delgada. Las películas sólidas delgadas se fabrican por deposición individual de átomos en un sustrato. Su espesor es típicamente menos de varias micras. Históricamente, Bunsen y Grove obtuvieron primero una película metálica delgada en un sistema en vacío en 1852. ^[90]

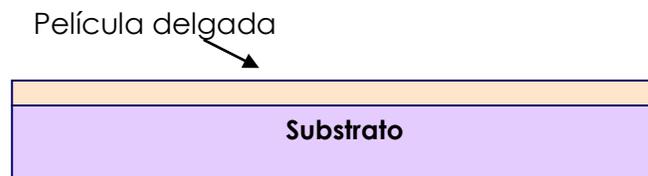


Figura 10. Sustrato y película depositada.

2.6.1 Sputtering

El sputtering o pulverización catódica es un proceso de vaporización no térmica en la que los átomos de la superficie son físicamente expulsados de una superficie por transferencia de momento de un bombardeo de energía sobre especies de tamaño atómico/molecular. Normalmente utiliza una descarga luminosa o un haz de iones para generar un flujo de iones incidente en la superficie del blanco. Estos iones provocan que átomos y ocasionalmente clusters de átomos golpeados libremente de la superficie del blanco por transferencia de impacto o sputtering. El sputtering es utilizado en dos principales aplicaciones, grabado catódico (sputtering etching) en el que el principal objetivo es la eliminación del material de la superficie del blanco, y la deposición catódica (sputter deposition) en la que los átomos se redepositan en otra superficie o sustrato. Comparados con otros métodos de deposición de películas delgadas las técnicas de deposición catódica tienen varias ventajas: ^[89]

- El uso de una ilimitada gama de fuentes y blancos (metales, semiconductores, aislantes, aleaciones y sus compuestos).
- Pequeñas variaciones de campos de pulverización de un material a otro, en comparación a la variación relativa en las velocidades de evaporación a una temperatura dada.
- Facilidad de deposición a baja temperatura de materiales refractarios.
- Eliminación de gotas de emisión de la fuente que puede ocurren en evaporación térmica.
- Ausencia de gotas que son comunes en películas depositadas por Arc-deposition.
- Facilidad de formación de películas multicomponentes.
- La uniformidad del espesor de la película en grandes superficies.
- Alto grado de adhesión de la película.
- El ambiente de procesamiento es amigable.
- Las velocidades de deposición son típicamente de 300 nm/min. (3000 Å / min.)

Entre las desventajas de este proceso destacan:

- Los costos de instalación son elevados debido a la necesidad de un ambiente de vacío.
- Puede no ser adecuado para componentes en tres dimensiones.
- La eficiencia energética es baja (70% o más de las aportaciones de energía se gastan en el calentamiento del blanco).^[90]

La configuración de *sputtering* 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.

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).^[93]

DC plasma sputtering

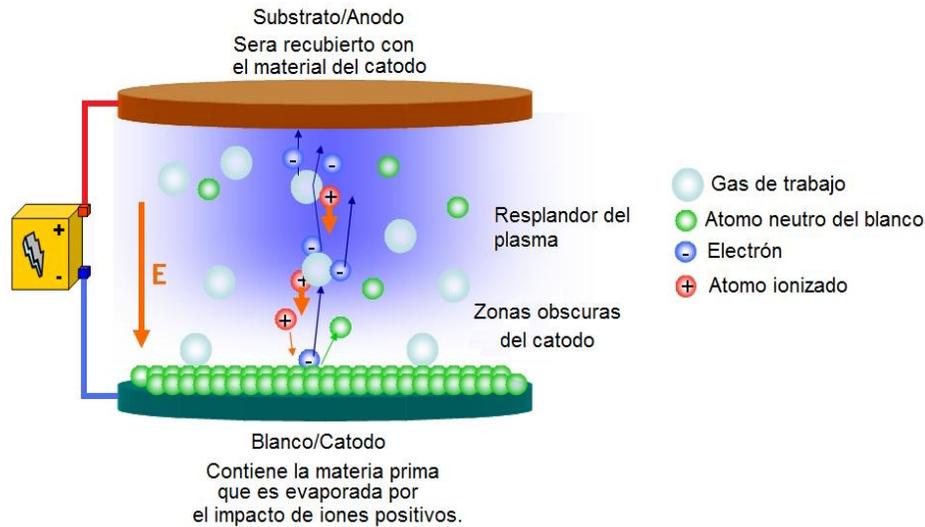


Figura 11. Proceso de sputtering. [93]

El proceso de sputtering tiene lugar en una cámara de vacío, figura 11. 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 10^{-2} mbar. La presión óptima del proceso depende 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 lo tanto la descarga se extingue rápidamente. Para conseguir estas presiones tan bajas se utilizan bombas de alto vacío. [9,26,92]

2.6.2 Proceso reactivo vs. no reactivo

Ambos procesos (reactivo y no reactivo) pueden ser usados en la formación de películas depositadas por pulverización. Para pulverización no reactiva un gas inerte que no participa directamente en la formación de compuestos en cualquiera de las dos el blanco o el sustrato, es usado para generar un plasma y un material pulverizado del blanco. El gas inerte también es llamado gas de trabajo, el argón se utiliza en la mayoría de los casos por que su masa es lo suficientemente elevada para garantizar la adecuada pulverización y es menos costoso que el rendimiento del Kriptón y del Xenón.

Aunque los iones del gas inerte y los átomos no son los principales componentes la incorporación incluso en muy pequeñas concentraciones puede tener efectos nocivos sobre las propiedades de la película. Los procesos no reactivos son comunes en la deposición de películas metálicas finas para microscopía electrónica, deposición a escala industrial de metales y aleaciones metálicas, la principal ventaja de la deposición de este tipo de películas delgadas es su simplicidad. Los procesos no reactivos pueden ser utilizados directamente en blancos compuestos tales como TiN, que se utiliza en muchas aplicaciones decorativas y de resistencia al desgaste. Sin embargo, este uso presenta varias dificultades:

- a) la velocidad con la cual el metal puro puede ser pulverizado es cerca de un orden de magnitud menor que la velocidad con que el titanio puro puede ser pulverizado.
- b) Una mala estequiometría de las películas puede ocurrir durante la deposición.
- c) La conductividad térmica del compuesto es a menudo mucho menor que el de las especies metálicas puras y por lo tanto la potencia del blanco puede ser reducida como consecuencia al calentamiento y fractura del blanco.

Estas dificultades a menudo se oponen a la utilización rentable en las aplicaciones en procesos no reactivos. En estos casos la pulverización reactiva se convierte en una necesidad.

Las películas pulverizadas reactivamente se pueden depositar usando una variedad de métodos incluidos dc Diodo, rf Diodo, triodo, magnetron y RF magnetron sputtering. En cualquier caso solo hay dos modos de pulverización reactiva: cátodo recubierto compuesto y cátodo metálico. La pulverización en el modo cátodo recubierto compuesto es sencillo: suficiente gas reactivo es suministrado dentro de la cámara durante la pulverización para formar el compuesto deseado sobre la superficie del blanco. Este compuesto se desprende y se vuelve a depositar en el sustrato. En muchos sentidos hay poca diferencia entre la pulverización reactiva en los cátodos recubiertos con compuestos y el modo de pulverización no reactiva de un blanco compuesto. 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 . [94,95]

2.6.3 Pulverizado asistido por campo magnético (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 el ritmo 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 deposición. El campo magnético está creado por unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo. [96]

Una desventaja del sputtering asistido por campo magnético es que la erosión del material 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 (10^{-3} mbar en argón).

El sputtering asistido por campo magnético incluye sputtering asistido por campo magnético balanceado y no balanceado; el primero es comúnmente llamado magnetron sputtering y su configuración se muestra en la figura 12. [96] El sputtering asistido por campo magnético no balanceado fue estudiado inicialmente por B. Window y N. Savvied [97] alterando la configuración de los imanes el magnetron, cambia la distribución del campo magnético y confina los electrones secundarios y el plasma cerca de la superficie del blanco. Para cátodos magnéticos de anillos planos los campos magnéticos cuando el imán del centro es más fuerte que el de afuera. Algunas líneas de campo magnético no se cierran desde el centro al exterior y las líneas magnéticas se extienden debido a que los iones se dirigen a la pared de la cámara lo que disminuye la intensidad del plasma cerca de la superficie del blanco, figura 13. Al utilizar magnetrones no balanceados se puede obtener un proceso más estable, un mejor control y una área uniforme mayor parecida a un magnetron común, con la desventaja de una densidad de plasma menor cerca del sustrato evitando una tensión interna alta. Se ha adoptado para una variedad de aplicaciones: en películas delgadas antirreflejantes, vidrios de baja emisividad y vidrios conductores transparentes, así como recubrimientos de óxidos como Cr_2O_3 , [99-101] Al_2O_3 [102-103] y películas de (Ti, Al) N. [98,99, 104,105]



Figura 12. Representación esquemática del principio de sputtering asistido por campo magnético balanceado. [97]

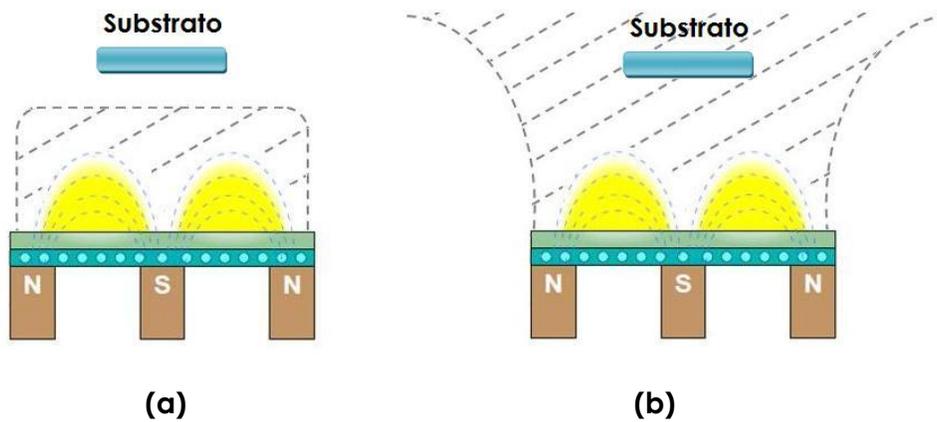


Figura 13. Magnetron con campo magnético (a) balanceado y (b) no balanceado. [97]

2.6.4 Efecto de los parámetros de proceso en la estructura de la película

La microestructura de los recubrimientos producidos por procesos PVD tiende a ser muy delgada. La morfología de los recubrimientos, la adhesión tienden a variar dependiendo de muchos factores como la temperatura del sustrato, la presión del gas de proceso y la energía de los átomos incidentes. [106] Los recubrimientos son creados por el proceso de nucleación y crecimiento, que involucra inicialmente la adsorción de átomos incidentes en la superficie del sustrato. [107]

Rigsbee propuso tres distintos procesos de nucleación y crecimiento: ^[106] (a) Crecimiento tridimensional de islas o de Vomer-Weber, (b) Crecimiento bidimensional capa por capa o de Frank-van der Merwe, (c) Crecimiento inicial capa por capa seguido de crecimiento de islas, este crecimiento mezclado se conoce como crecimiento de Stranski-Krastanov, figura 14. El primer modelo consiste en la formación de clusters, el crecimiento de estos hasta llegar a un tamaño crítico y la eventual unión de las islas para formar una película continua. ^[108] El crecimiento de capas es típico en sistemas donde los átomos tienen alta movilidad superficial y se sujetan más fuertemente a los átomos del sustrato que a otros átomos. ^[107] El modo de crecimiento mezclado puede deberse a un crecimiento de capa epitaxial inicial terminando por la acumulación de esfuerzos residuales y eventualmente produce sitios defectuosos para la nucleación de islas y su crecimiento. ^[109-111]

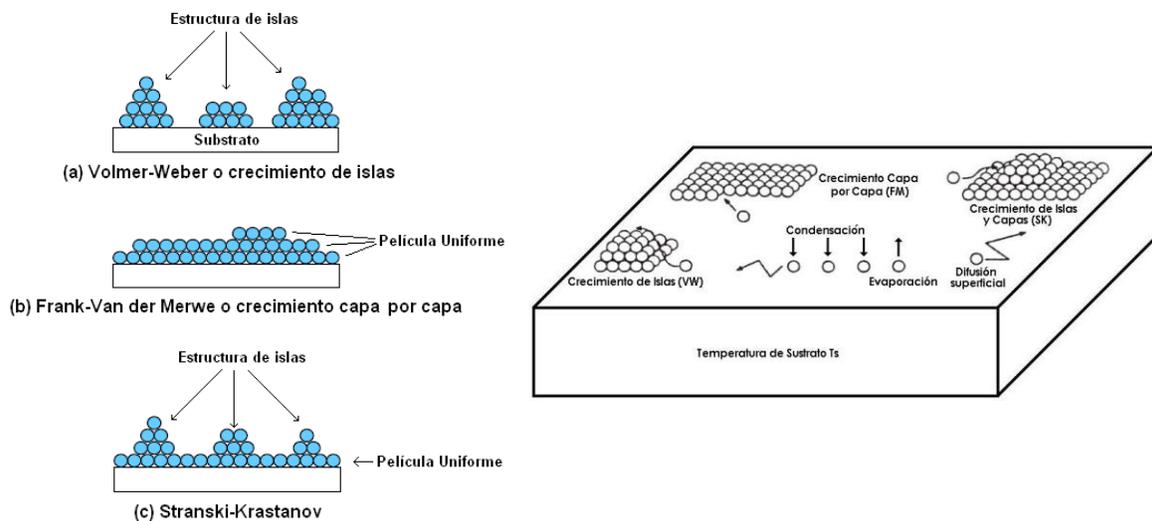


Figura 14. Modos de crecimiento de películas,
 (a) Crecimiento de islas o de Vomer-Weber,
 (b) Crecimiento capa por capa o de Frank-van der Merwe,
 (c) Crecimiento inicial capa por capa seguido de crecimiento de islas
 o de Stranski-Krastanov. ^[107, 111]

Thompson^[112-113] muestra en una forma simple el proceso fundamental por el cual la estructura de los granos de películas policristalinas se desarrollan durante la formación de las películas. Las películas policristalinas se forman usualmente a través de la nucleación de cristales aislados en la superficie del sustrato. El crecimiento lateral conduce a la coalescencia de cristales, resultando en la formación de límites de grano y definiendo al menos las características iniciales de la estructura de granos de la película recién formada. Este proceso de nucleación, crecimiento y coalescencia se ilustra esquemáticamente en las figuras 15 (a) y 15 (b).^[112, 113]

Los dos diagramas usuales para clasificar los efectos de las condiciones de proceso en la microestructura se muestran a continuación, el primer diagrama se muestra en la figura 16, muestra esquemáticamente el efecto de la temperatura del sustrato, T , relativa a la temperatura de fusión, T_m del material del recubrimiento, este diagrama fue desarrollado por Movchan y Demchishin^[106] para metales evaporados y recubrimientos de óxidos. El segundo diagrama involucra el efecto de la presión de gas en el sistema de evaporación, fue desarrollado por Thornton^[113] para recubrimientos obtenidos por evaporación.

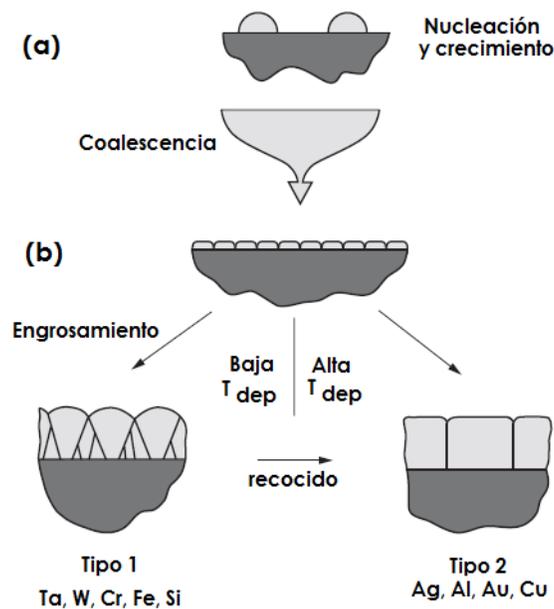


Figura 15. Evolución de la estructura de los granos durante la deposición de películas delgadas policristalinas.^[112-113]

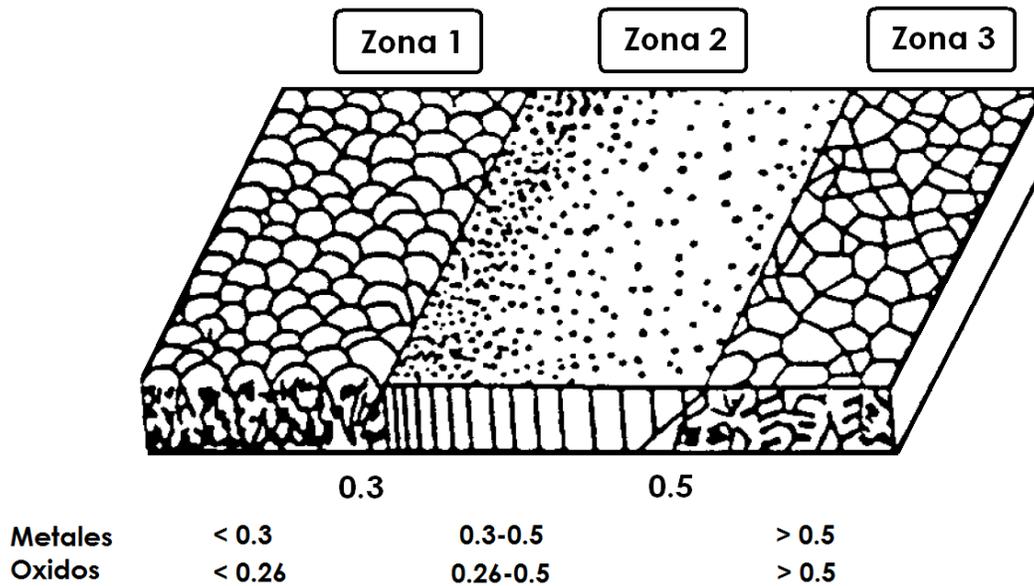


Figura 16. Diagrama esquemático del modelo de zonas estructurales para crecimiento de recubrimientos como función de la temperatura de deposición propuesto por Movchan y Demchishin. ^[106]

Thornton^[114] y otros han examinado la influencia de la temperatura del sustrato y la presión de descarga en la microestructura de las películas. Se ha demostrado que, en general, el aumento de la temperatura del sustrato puede estar asociada con una transición de un arreglo columnar abierto (Zona I) a una formación columnar densa (Zona T), a una segunda microestructura columnar densa (Zona II) y finalmente a una estructura de granos equiaxiales densos (Zona III), como se muestra en la figura 16. Por lo tanto, un aumento en la temperatura produce que la densidad de las partículas se incremente, mientras el aumento de la presión produce el efecto contrario. Por supuesto los cambios en la microestructura con la presión están estrechamente relacionados con los cambios en la distancia de termalización y por tanto la energía ión/átomo. ^[113-116] Se deben tener algunas precauciones en la aplicación de estos primeros modelos, porque estos se desarrollaron usando únicamente investigaciones de microscopía electrónica de barrido. ^[117-118]

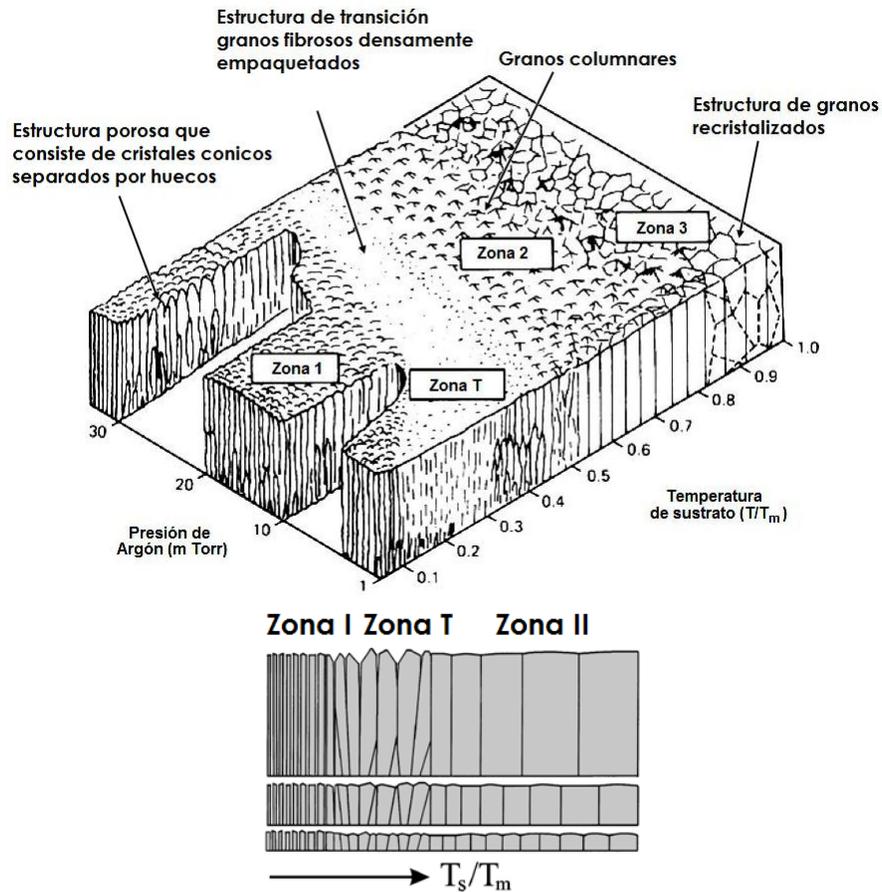


Figura 17. Dependencia de la microestructura de la película pulverizada de la presión de Argón y la temperatura del sustrato. [114, 117-119]

2.6.5 Deposition de películas de óxido de cromo

El Cr_2O_3 es un óxido muy duro (29.5 GPa), [119] recientemente ha sido depositado por Chemical Vapor Deposition, Plasma spray pirolisis, ion beam sputtering [120] y sputtering. El Cr_2O_3 es un óxido estable con estructura de tipo corundo, es antiferromagnético [121], y es utilizado en la aplicación de recubrimientos resistentes a la corrosión, entre varios óxidos es el más estable químicamente a temperatura ambiente. [121-122]

Contoux [123] y Luo [119] han estudiado la correlación de la evolución de los parámetros de deposición y las propiedades (estructura y composición) de películas de óxido de cromo obtenidas por magnetron sputtering reactivo. Bhushan [124-125] estudió los depósitos de óxido de cromo para aplicaciones de

resistencia al desgaste obtenidos por radiofrecuencia a partir de blancos de óxido de cromo. Recientemente, Cetinel ^[126] ha estudiado el comportamiento tribológico de películas de óxido de cromo sobre sustratos de aceros 304 utilizando la técnica de flama spray, otra técnica utilizada por Barshilia ^[127] et al. para formar recubrimientos de óxido de cromo es utilizando magnetrones no balanceados con corriente directa pulsada, usando blancos de cromo puro, con el fin de obtener recubrimientos resistentes a la corrosión en soluciones ricas en cloruros.

Hones^[128] y Wang ^[129] sintetizaron películas de CrN/Cr₂O₃ con el fin de combinar la dureza del Cr₂O₃ y la tenacidad del CrN, se preparó mediante sputtering radiofrecuencia reactivo. Los depósitos se realizaron sobre vidrio y silicio. Morisato, ^[130] Ashenford, ^[131] y Witthaut ^[132] han estudiado al óxido de cromo y aluminio como precursores en materiales nanoestructurados y Tarre ^[133] et al. además estudio el efecto del tratamiento térmico de recocido sobre la rugosidad de los recubrimientos.

Teixeira ^[134] y colaboradores utilizaron el método de reactivo magnetron sputtering con el fin de obtener películas delgadas solares selectivas de Cr-Cr₂O₃-CrO_x, los compositores multicapas producidos a partir de blancos de cromo y de óxido de cromo con un gradiente en la composición de oxígeno y variando la temperatura del sustrato, utilizaron sustratos de cobre y vidrio. Pang ^[122] y colaboradores también estudiaron las estructuras multicapas de Cr/Cr₂O₃ con diferentes orientaciones preferenciales con las mismas condiciones de deposición.

Eklund ^[135] y colaboradores depositaron estructuras multicapas por magnetron sputtering reactivo, sobre sustratos de acero y de silicio, depositaron una capa de adhesión de Cr, seguida de una capa de CrN, una de CrO_x y finalmente una capa de α-Cr₂O₃. Otros autores como Nouvellon ^[136] et al. Se han concentrado en estudiar las condiciones del plasma durante la deposición de películas de cromo por sputtering reactivo en mezclas de gases como argón-oxígeno y argón-vapor de agua, con el fin de encontrar las condiciones de envenenamiento del blanco.

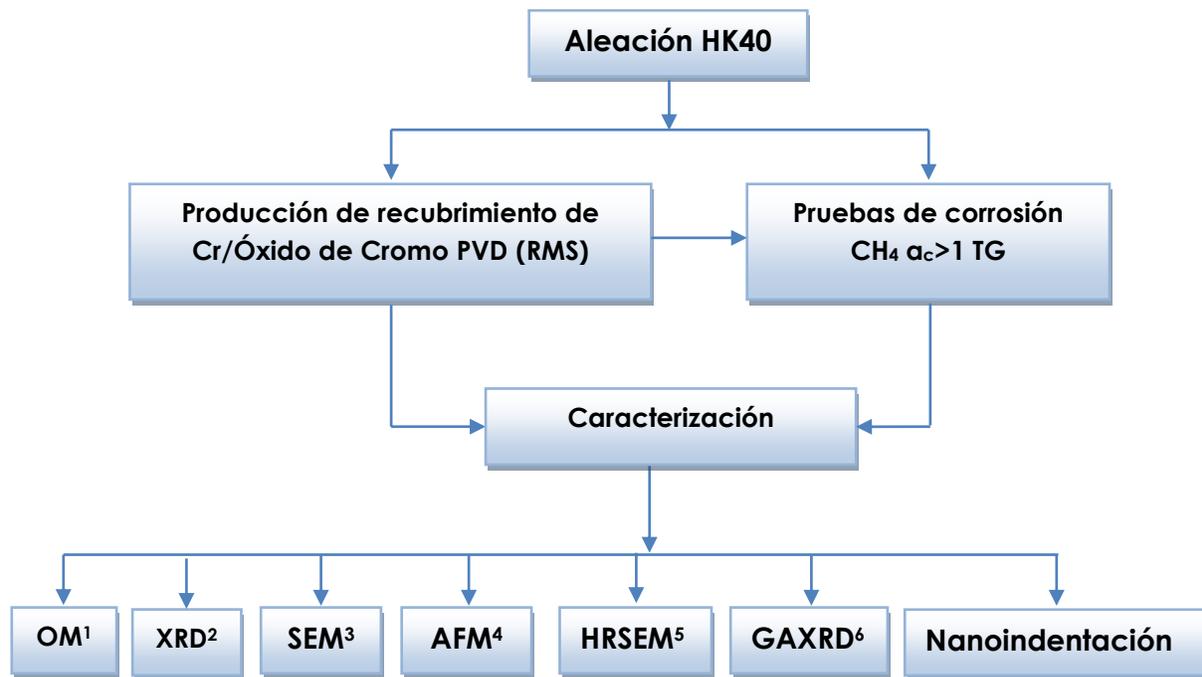
Considerando la revisión bibliográfica no se han hecho estudios acerca de recubrimientos protectores de Cr/Óxido de Cromo obtenidos por reactivo magnetron sputtering con el fin de prevenir metal dusting. Los recubrimientos PVD pueden representar una alternativa más eficaz en la protección contra la corrosión por metal dusting ya que proporcionan un mejor control de la estructura, del espesor y la densidad necesarios en las películas para proveer de una protección efectiva contra el metal dusting en aceros HK40.

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El diagrama de flujo del trabajo experimental se muestra en la figura 18. Se parte de una aleación base Fe, un acero inoxidable vaciado resistente al calor, el acero HK40 es un acero de tipo austenítico y la composición química de este material se presenta en la tabla 3.

Tabla 3. Composición química de la aleación HK40

Acero	% C	% Cr	% Ni	% Mn	% Si	% Fe
HK40	0.40	25	20	1.5	1.6	Bal.



¹ Óptical Microscopy

² X-Ray Diffraction

³ Scanning Electron Microscopy

⁴ Atomic Force Microscopy

⁵ High Resolution SEM

⁶ Glazing angle X-ray diffraction

Figura 18. Desarrollo experimental.

3.1 Deposición de recubrimientos por PVD (RMS)

Se produjeron depósitos de óxidos de cromo sobre sustratos de acero HK40 siguiendo la estructura de capa de adhesión, capa de soporte mecánico y capa de óxido que estará en contacto con el ambiente corrosivo, figura 19. La deposición de los recubrimientos se llevó a cabo por Reactive Magnetron Sputtering. Se utilizó un reactor de tres magnetrones con vacío,^[137] figura 20, con blancos de Cromo de una pulgada con una pureza del 99.95 %. Los sustratos fueron muestras delgadas obtenidas de tubos de acero HK40 de 10 mm de largo, 4 mm de ancho y 1 mm de espesor. Las muestras se lijaron con papel abrasivo de carburo de silicio hasta grado 800, posteriormente se pulieron con pasta de diamante hasta obtener acabado a espejo. Previo a la deposición las muestras se limpiaron ultrasónicamente en etanol por 5 minutos. Las figuras 21 y 22 describen las secuencias de deposición típica para los experimentos con flujo de oxígeno sin graduar y con flujo de oxígeno graduado, respectivamente. En ambos casos primero se depositó una capa de adhesión de cromo puro en un atmósfera de Ar. Posteriormente, se introdujo O_2 con el fin de depositar la capa de óxido. Con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas de deposición para producir un recubrimiento denso y bien adherido se variaron los parámetros de deposición según la tabla 4. Para la capa de adhesión se variaron la potencia (75, 60, 55 y 50 W) aplicada al magnetrón, así como la rugosidad del sustrato. Para la capa de óxido se varió la composición de la mezcla en atmósfera de $O_2 + Ar$.

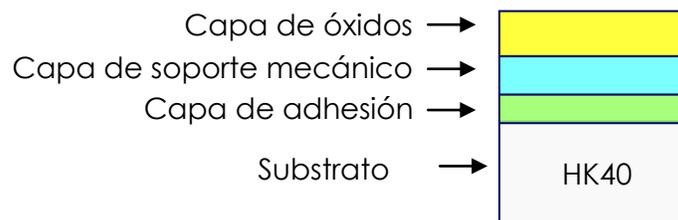


Figura 19. Estructura de las capas sobre el sustrato de aleación HK40.

La secuencia de deposición inicio con la evacuación de la cámara del reactor, hasta alcanzar una presión de 6.6×10^{-3} Pa. Posteriormente, se introdujo Ar a la cámara con una velocidad de flujo de 20 sccm, una vez alcanzada la presión de arranque, aproximadamente 2 Pa, se aplicó una potencia de 50 W en el magnetrón para iniciar el plasma. El blanco es bombardeado con el fin de limpiarlo por 5 minutos, después de la limpieza del blanco la presión se ajusta aproximadamente a 1 Pa y entonces la muestra a recubrir es colocada sobre el blanco de Cr puro a la potencia seleccionada. En el caso de depósitos de óxidos, posterior a la capa de adhesión se introduce oxígeno a la cámara con el fin de depositar óxido, ver tabla 4.

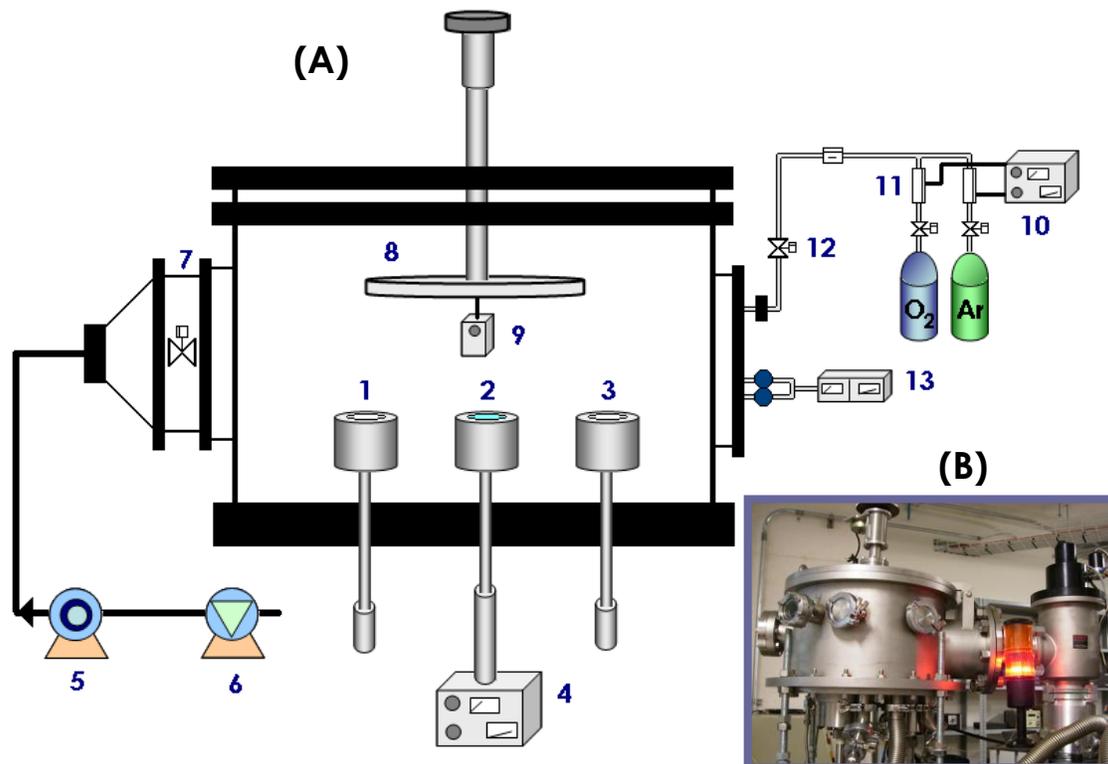


Figura 20. (A) Esquema del reactor para depósitos por la técnica Reactive Magnetron Sputtering: (1-3) Magnetrones, (4) Fuente, (5) Bomba turbomolecular, (6) Bomba mecánica, (7) Válvula neumática, (8) Portamuestra, (9) Sustrato, (10) indicador de flujo, (11) Controladores de flujo, (12) Válvula, (13) Baratrón y medidor de vacío; (B) Reactor para depósitos de películas delgadas ITESM-CEM.^[137]

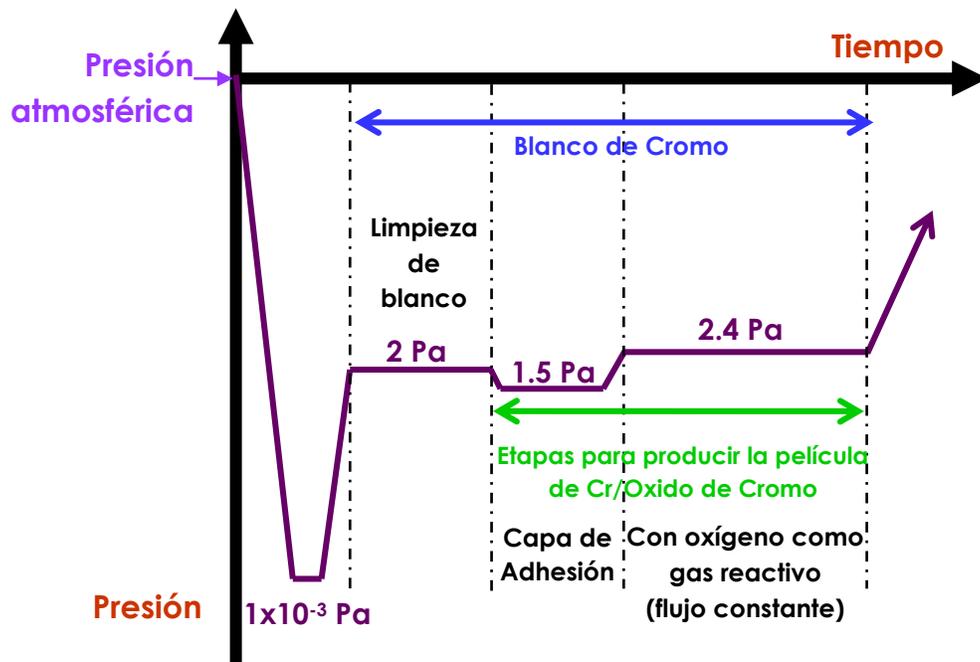


Figura 21. Descripción esquemática para producir películas de Cr/Oxido de Cromo con flujo de oxígeno constante.

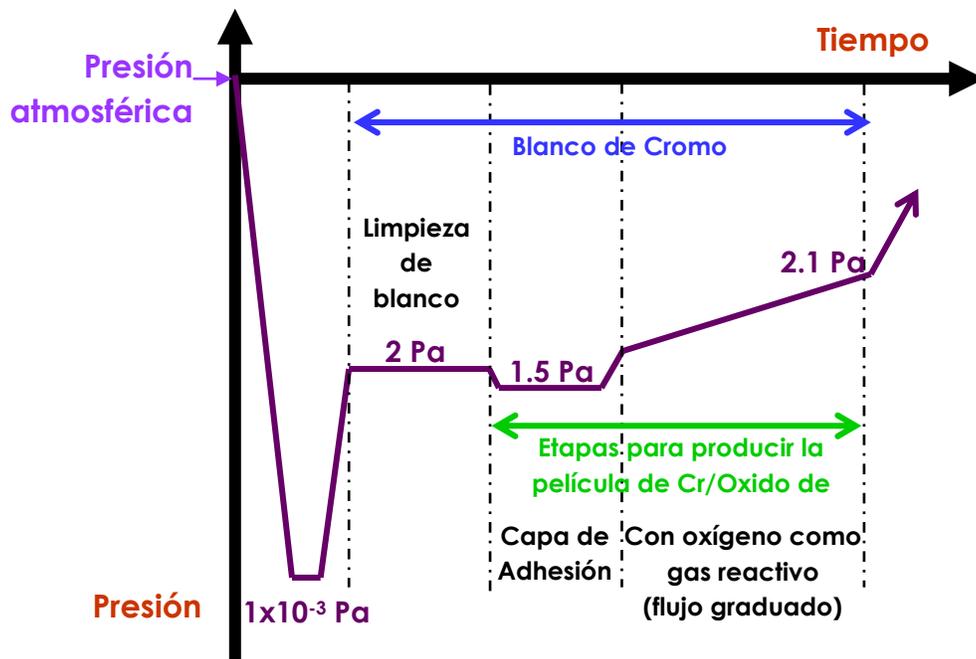


Figura 22. Descripción esquemática para producir películas de Cr/Oxido de Cromo con flujo de oxígeno graduado.

Tabla 4. Condiciones experimentales de depósitos de Cr/Oxido de Cromo

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 (μm)		
1	75	60	20	1.5	-----			8.1		
2	60				-----			7.8		
3	55				-----			6.6		
4	50				-----			6.1		
5	50	5			20	1.5	70	60	5	4.4
6							60			2.6
7							50			2.3
8							50	10	1-5	2.5
9								5		1.4
10								2.5		1.3

La tabla 4 resume los parámetros de deposición de las películas de Cr/Óxido de Cromo producidas, se depositaron capas de adhesión de Cr por una hora variando la potencia. En otra serie de pruebas se depositaron recubrimientos de Cr/Óxido de cromo con una capa de adhesión de 50 W con una presión de 1.5 Pa, posteriormente sobre esta capa se depositaron películas de oxido de cromo en una atmosfera de Ar +O variando la potencia de trabajo de 50, 60 y 70 W, y posteriormente variando el modo de alimentación de oxígeno a la cámara, manteniendo un flujo constante de O₂ de 5 sccm y en otros casos un flujo graduado de 1-5 sccm. En la figura 23 (a) puede observarse un plasma de argón sobre un blanco de cromo y un plasma reactivo con oxígeno como gas de reacción sobre un blanco de Cromo, figura 23(b).

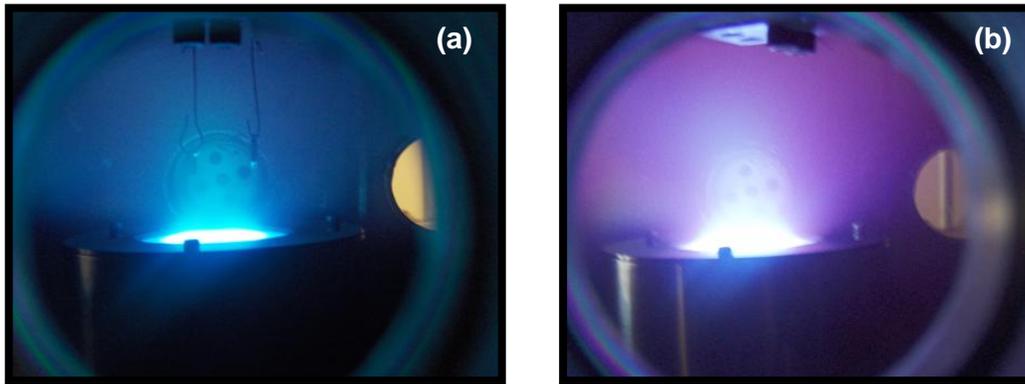


Figura 23. (a) Plasma de argón, blanco de Cr y
(b) Plasma Reactivo, blanco de Cr, gas de reacción oxígeno.

3.2 Termogravimetría

Las muestras recubiertas se analizaron por termogravimetría en una termobalanza marca SETARAM Setsys Evolution, figura 24. Se utilizó una atmósfera carburizante de descomposición de metano a diferentes temperaturas y tiempos de exposición, siguiendo la siguiente reacción:



En este caso se utilizó metano (CH_4) como gas auxiliar y argón como gas protector y gas de arrastre, buscando 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.

Para el caso de este estudio se considero el ciclo de calentamiento de las figuras 15, manteniendo las condiciones de flujo de gas de la tabla 5.

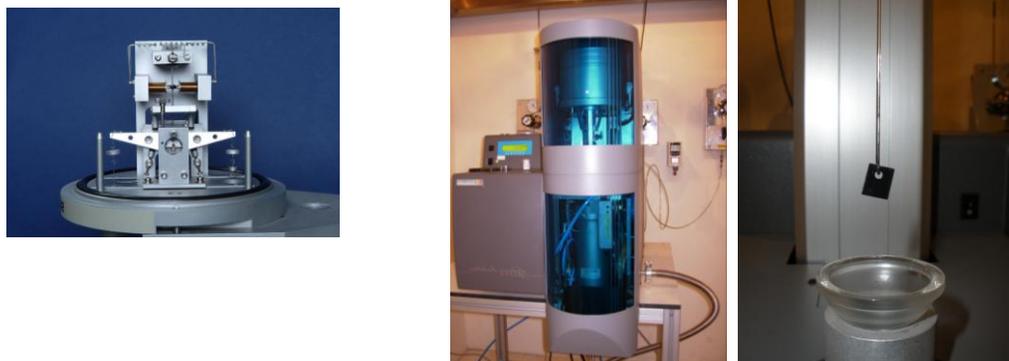


Figura 24. Termobalanza SETARAM Setsis Evolution y colocación de la muestra.

Tabla 5. Condiciones de trabajo para ensayos de TGA

Gas	Condición	Flujo (ml/min)
Ar	Rampa de calentamiento	12
	Meseta	5.6
	Rampa de enfriamiento	12
CH ₄	Rampa de calentamiento	0
	Meseta	16
	Rampa de enfriamiento	0

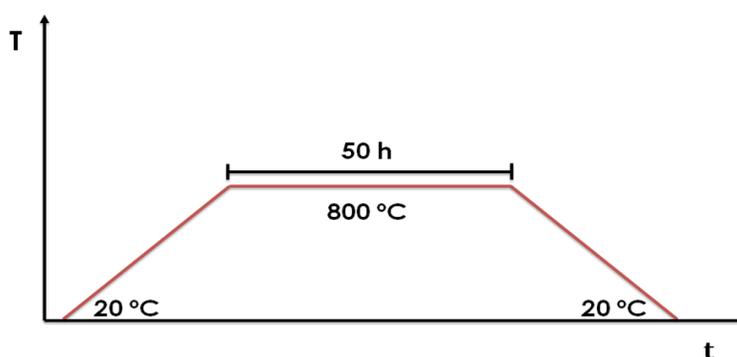


Figura 25. Ciclo de calentamiento en el análisis de TGA.

Las condiciones de preparación de las muestras sometidas al análisis de TGA así como las condiciones del ensayo se muestran en la tabla 6, la figura 25 muestra el ciclo de calentamiento para este análisis. En general la variación principal en las condiciones de TGA fue el tiempo de permanencia en la meseta a 800 °C.

Tabla 6. Tabla de pruebas de carburización

Muestra	Recubrimiento				Condiciones de TG			
	Capa de adhesión de Cr		Capa de Óxido de Cromo		Tiempo (horas)	Temperatura	Flujo de CH ₄ (ml/min)	Flujo de Ar (ml/min)
	Potencia (W)	Tiempo (min)	Tiempo (min)	O ₂ (sccm)				
1	50	5	10	1-5	0	800 °C	16	5.6
2					0.16			
3					0.5			
4					1			
5					50			
6	s/r				0			
7					0.16			
8					0.5			
9					1			
10					50			

s/r : Sin recubrimiento



Figura 26. Horno de tubo marca Carbolite.

3.3 Tratamiento térmico de recristalización

Los tratamientos térmicos de recristalización se realizaron en las muestras sólo para comprobar la existencia de óxido de cromo en las películas. Es importante mencionar que no es un tratamiento térmico que se utilizará en las películas como una parte de su preparación. Las muestras se encapsularon en tubo de cuarzo con una atmosfera de argón a 800 °C por 70 horas. El tratamiento se realizó en un horno eléctrico de tubo marca Carbolite, figura 26.

3.4 Microscopía óptica

La caracterización de las muestras por microscopía óptica se llevó a cabo, con el fin de observar la microestructura en la superficie de los sustratos antes y después de ser sometidos a pruebas de corrosión, con el fin de observar los cambios a nivel microestructural debido a los efectos del *metal dusting* sobre la aleación y la efectividad de los recubrimientos, se utilizó un microscopio óptico Olympus. Los reactivos utilizados para revelar la microestructura de las muestras se resumen en la tabla 7. Algunas muestras se recubrieron con cobre después de TG para su posterior análisis por microscopía óptica y por microscopía electrónica de barrido, tabla 8.

Tabla 7. Tabla de reactivos para microataque ^[138]

Reactivo	Composición del reactivo	Comentarios
Kalling No. 2	5 g. CuCl ₂ 100 mL HCl 100 mL etanol	Revelar estructura en aceros inoxidables
Murakami	100 ml Agua destilada 10 g Hidróxido de sodio o de potasio 10 g Ferrocianuro de potasio 20-50°C 2-20 min	Revelar carburos
Cromo-regia	25 mL HCl 7.5 CrO ₃ 50 mL H ₂ O	Ataca austenita, revela carburos y la fase sigma
Marble	100 mL Agua destilada 100 mL HCl 20 g Sulfato de cobre	Macroataque

Tabla 8. Reactivo para electroless de cobre^[138]

Solución A	Solución B
170 g Sal Rochelle $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 50 g NaOH 35g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1000 mL agua destilada	37 % Formaldehido
Mezclar 5 partes de la solución A con una parte de la solución B a 20 o 30 °C justo antes de usar, una película uniforme de cobre se forma alrededor de 15 minutos sobre la muestra sumergida.	

3.5 Difracción de rayos x y GAXRD

El análisis por Difracción de Rayos X se realizó con el fin de obtener las fases presentes en los recubrimientos producidos, también se utilizó para analizar los productos de los ensayos de TGA. Estas pruebas se realizaron mediante un difractómetro D8 FOCUS con radiación $\text{K}\alpha$ de cobre monocromada, figura 27 (a), utilizando las condiciones especiales de 25 kV y 25 mA con la finalidad de obtener resultados solo de la superficie de las muestras. En el patrón de difracción de películas delgadas depositadas sobre un sustrato, las contribuciones del sustrato a la difracción pueden a veces eclipsar las contribuciones de la capa de recubrimiento. El ensayo por haz rasante de rayos X (GAXRD por sus siglas en inglés) 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. Estos ensayos se hicieron en laboratorios del CINVESTAV de Querétaro.

3.6 Microscopia Electrónica de Barrido

Se analizaron los recubrimientos antes y después de TG con el fin de observar los cambios en la morfología de las películas, se utilizó un microscopio JEOL JSM-6360 LV a 20 kV, equipado con EDS. El microscopio electrónico de barrido es un

equipo capaz de producir imágenes de alta resolución de una superficie de la muestra. Debido a la manera de la cual se crea la imagen, estas imágenes pueden tener un aspecto tridimensional característico y es útil para analizar microestructuralmente una muestra, esto puede ser útil para juzgar su la estructura superficial. El EDS es una herramienta analítica usada para la caracterización química, figura 27 (b). Para algunas muestras fue necesario hacer análisis de microscopía electrónica de barrido de alta resolución en un microscopio HRSEM HITACHI S-5000, esta prueba se hizo en los laboratorios de la Universidad de Roberth Koch en Muenster Alemania.

3.7 Microscopía Electrónica de Transmisión

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la estructura interna de un material. Para esto, existen diferentes formas de operación que posibilitan el estudio de una característica en particular. en ese sentido se pretende hacer el análisis de la estructura cristalina por medio del Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2000FXII a 200 kV, figura 28 (a).



Figura 27. (a) Difractómetro de Rayos X D8 FOCUS, (b) Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6360 LV

3.8 Microscopía de Fuerza Atómica

El análisis estructural de películas delgadas mediante AFM, 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. Por medio de estas técnicas se realizó un análisis de los depósitos antes y después de ser sometidos a las pruebas de carburización, con el fin de conocer el desempeño de los depósitos, de sus características microestructurales y superficiales con el fin de determinar su eficiencia en la prevención del proceso de corrosión por metal dusting, figura 28 (b) .

3.9 Dureza

Este ensayo se utilizo para conocer la dureza del sustrato HK40. La muestra se desbaste con papel abrasivo de carburo de silicio con tamaños de grano de 400, 600 y 1000. Posteriormente, se tomó dureza con un microdurómetro FUTURE TECH con una carga de 500 gf, figura 29.

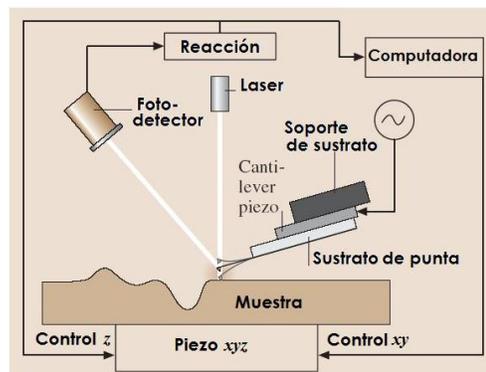


Figura 28. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2000FXII.

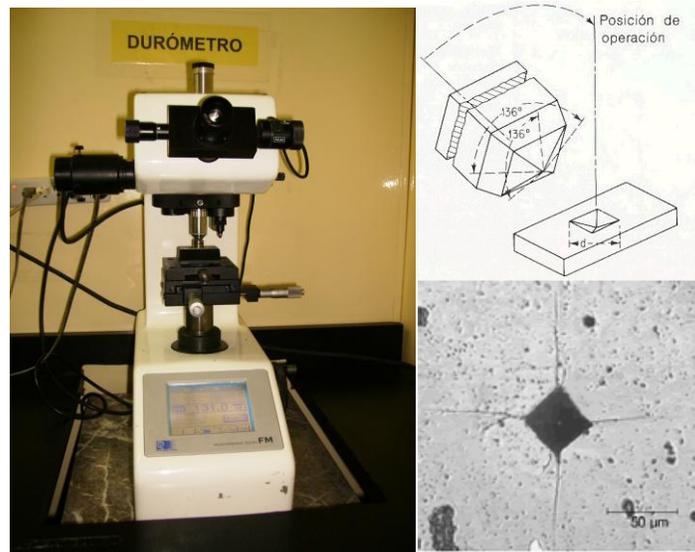


Figura 29. Microdurómetro FUTURE TECH.

3.10 Nanoindentación

La nanoindentación es la técnica más usada hoy en día para determinar las propiedades mecánicas de los recubrimientos en capa delgada. El indentador Berkovich con una geometría piramidal triangular, es el preferido sobre los demás ya que presenta una geometría muy aguda y en comparación a los indentadores con forma piramidal de cuatro lados se pueden prevenir posibles errores significativos debido a la medida de la longitud de las diagonales, especialmente cuando se usan cargas de indentación pequeñas. El nanoindentador de diamante tipo Berkovich, tiene un ángulo de 65.3° entre el eje de la punta y las caras de la pirámide triangular. La nanodureza H está definida como la carga de indentación dividida entre el área de contacto. Las pruebas de nanoindentación se realizaron usando el equipo Hysitron Ub1, figura 30, con punta Berkovich de diamante. Este equipo se encuentra en CINVESTAV-Querétaro.

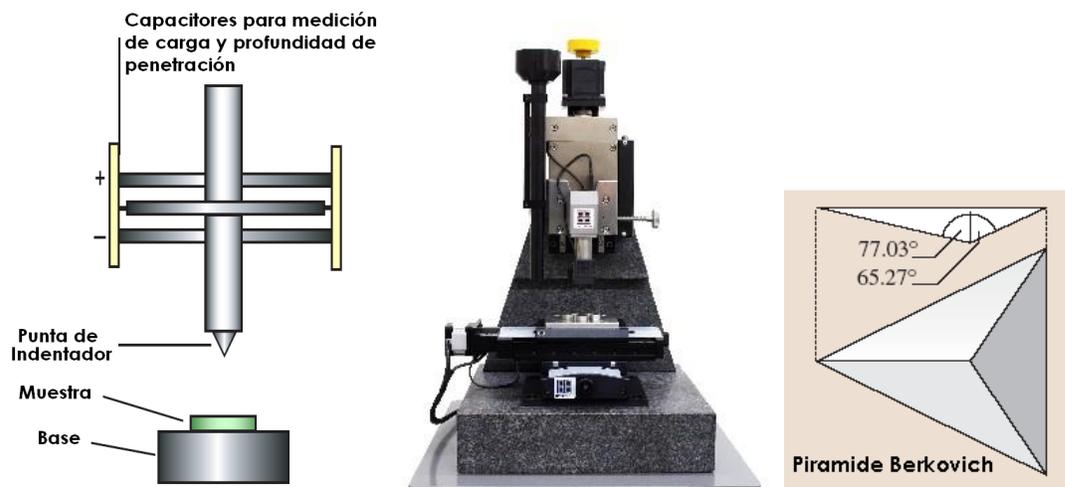


Figura 30. Nanoindentador Hy sitron Ub1.

IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Análisis microestructural del acero HK40

El acero HK40 cuya composición se mostro anteriormente, se obtuvo de un trozo de tubo de este material. Se hizo el análisis metalográfico de las tres secciones señaladas en la figura 31. La muestra se desbastó con papel abrasivo SiC hasta el grado 1500, posteriormente se pulió a espejo con pasta de diamante. Se utilizó el Reactivo Kallin'g (5 g CuCl_2 , 100 mL HCl , 100 mL Etanol)^[27] para revelar la microestructura en las distintas secciones. Las imágenes obtenidas por MEB muestran las regiones claras y oscuras corresponden a la matriz austenítica y las zonas interdendríticas, respectivamente; esta estructura se observa para todos los casos.

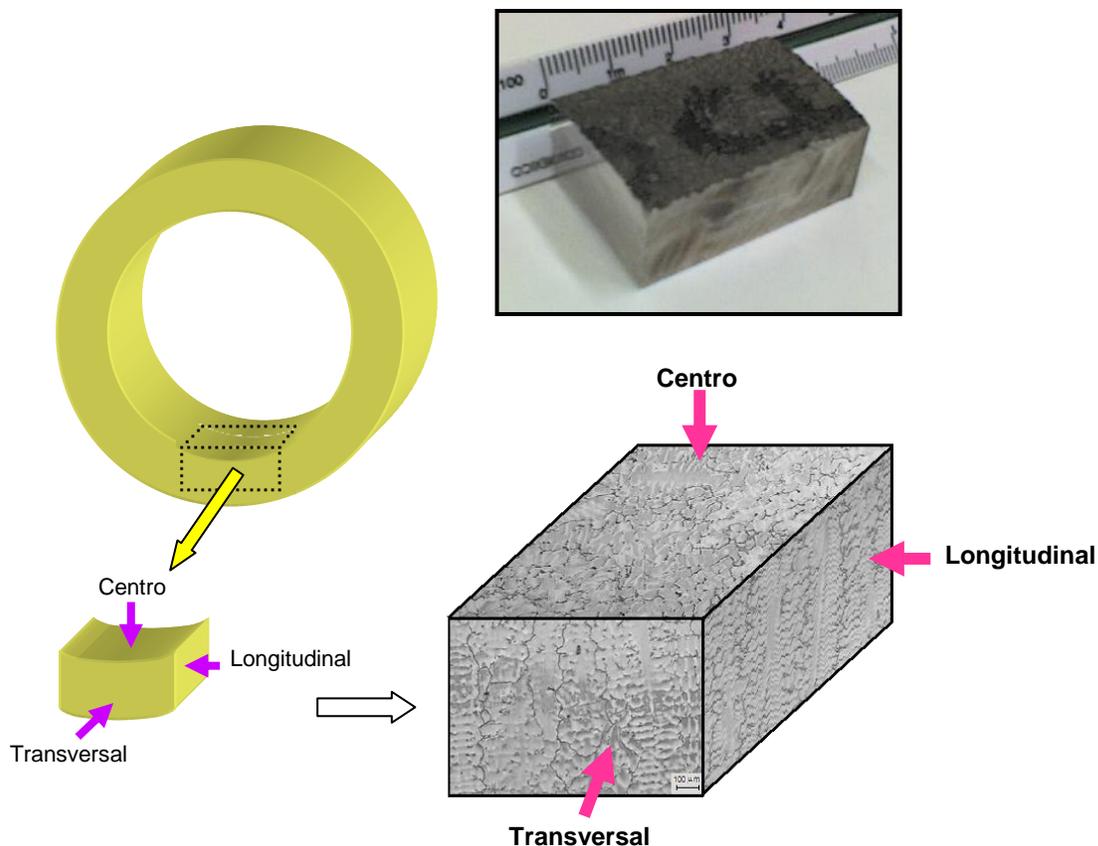


Figura 31. Análisis microestructural por MEB del sustrato HK40.

4.2 Formación de recubrimientos por PVD

Se obtuvieron depósitos de Cr por una hora con una potencia de 75 Watts sobre sustrato HK40, el análisis por zonas muestra que la estructura de las capas es distinta según su posición en el sustrato, figuras 32 (a) y (c), se observa que las zonas de la figura 32 (c), correspondiente a la zona paralela al blanco de Cr son más densas y compactas comparadas con la figura 32 (a) que corresponde a la zona del sustrato perpendicular al blanco de Cr.

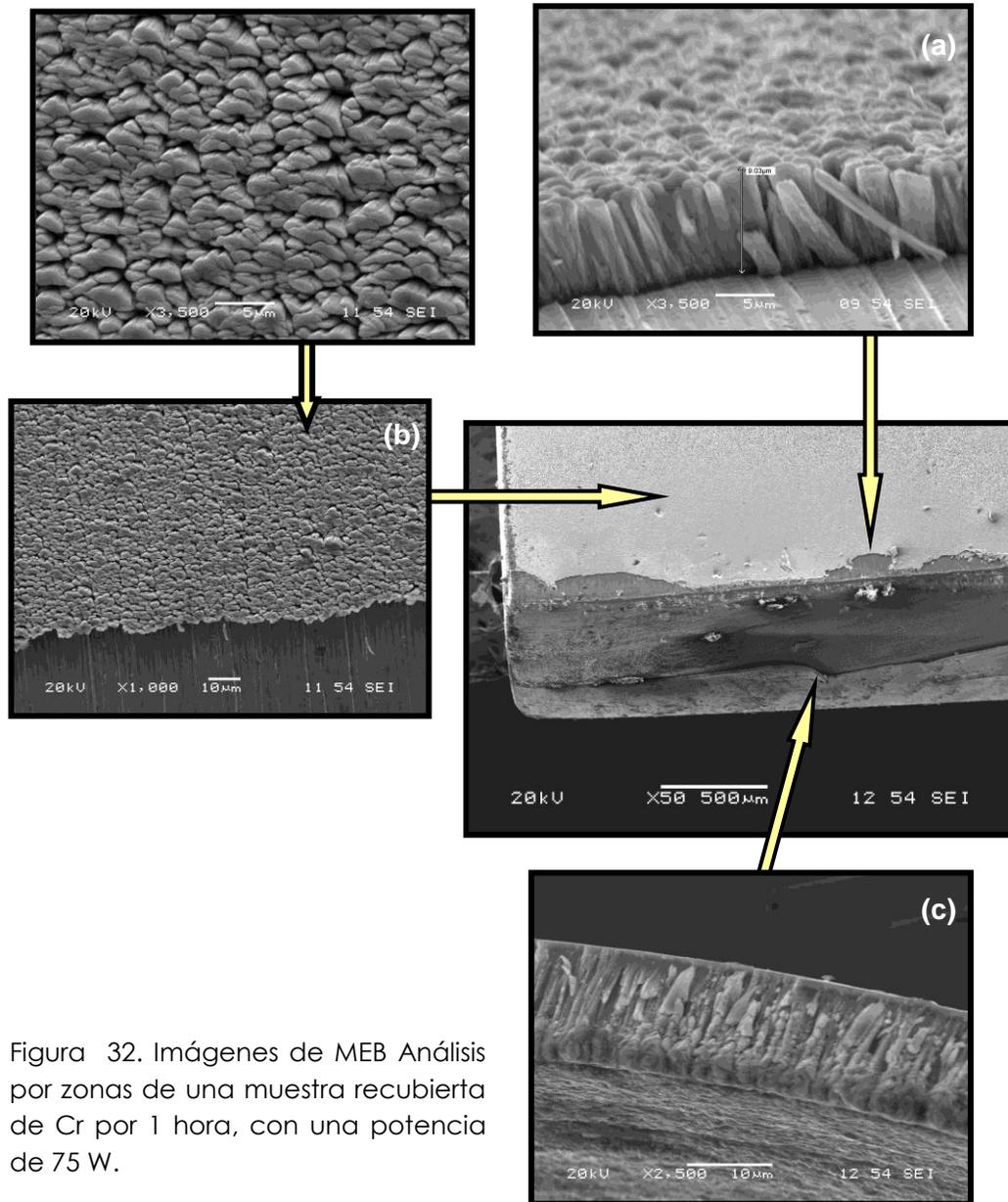


Figura 32. Imágenes de MEB Análisis por zonas de una muestra recubierta de Cr por 1 hora, con una potencia de 75 W.

Con el análisis de elementos por EDS del microscopio electrónico de barrido se han obtenido los mapeos de los elementos en las muestras recubiertas, se observa en la figura 33 una zona donde la capa se ha desprendido permitiendo ver el sustrato. Se observan las zonas ricas en Cr, Ni y Fe. Las zonas ricas en Cr corresponden a las zonas de la película de Cr depositada a 55 W por 1 hora.

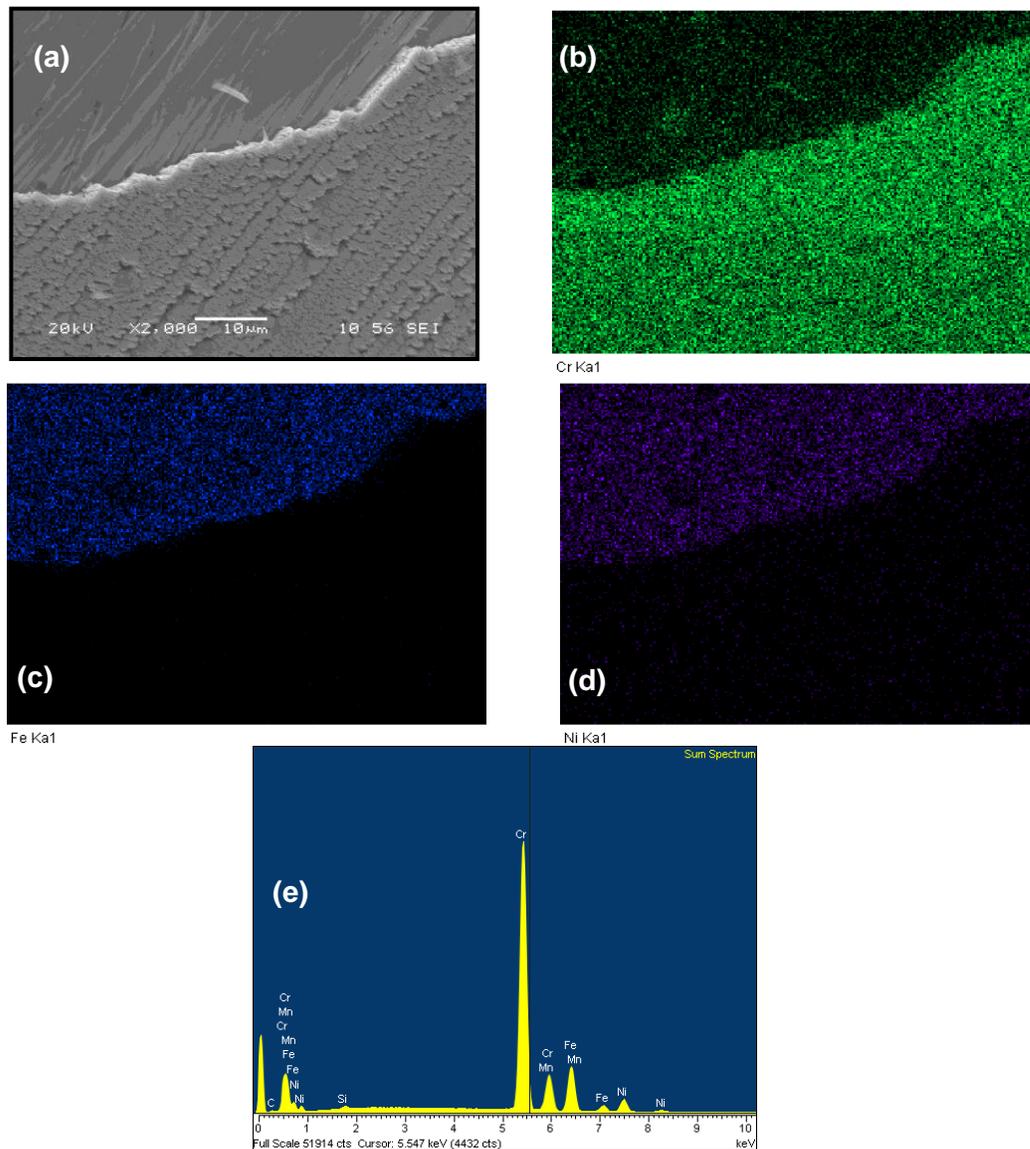


Figura 33. a) Imagen de MEB de una película de Cr depositada a 55 W por una hora sobre un sustrato HK40. Mapeo por zonas obtenido por EDS (b,c,d) para Cr, Fe, Ni, respectivamente, e) Análisis elemental.

La figura 34 muestra las micrografías de MEB de las capas de adhesión depositadas a diferentes valores de potencia aplicada. Es evidente que al disminuir la potencia aplicada la densidad de la capa depositada así como su adherencia al sustrato se ven mejoradas. El valor más alto de potencia utilizado fue de 70 W y con él se obtuvo una estructura del tipo columnar cuya densidad aumenta conforme disminuye la potencia. Estos resultados muestran una aparente contradicción con lo que normalmente se observa, donde potencias mayores resultan en más partículas energéticas llegan al sustrato con la capacidad de rellenar los huecos del revestimiento. Sin embargo, Drüsdeau et al. [28] indican que para descargas de c.d., a bajos valores de potencia, la energía del átomo disminuye conforme se incrementa la potencia hasta que llega a un mínimo y posteriormente aumenta, lo cual puede explicar esta tendencia.

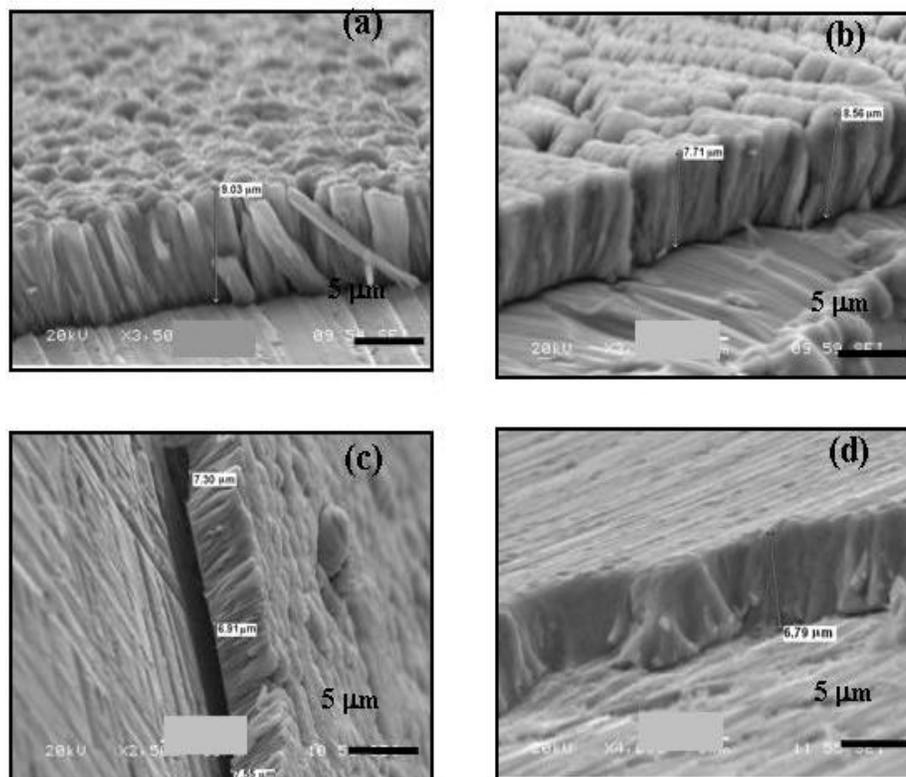


Figura 34. Imágenes de MEB del cambio en densidad de películas de Cr depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 75 W, (b) 60 W, (c) 55 W y (d) 50 W.

El espesor de la capa de adhesión no varía considerablemente en las muestras siendo de $\sim 10 \mu\text{m}$ a 75 W y a $\sim 7 \mu\text{m}$ para los otros valores de potencia, figura 35.

Se realizó la prueba de depósito de Cr por 1 hora variando la potencia de trabajo, figura 36, se puede observar que hay un cambio notorio de la morfología superficial de las capas con respecto a la potencia de trabajo, obteniéndose zonas más porosas a potencia de 75 W y 60 W, figuras 36 (a y b), las zonas superficiales con menos porosidad se observaron en los depósitos a menor potencia, 55 y 50 W, figuras 36 (c y d).

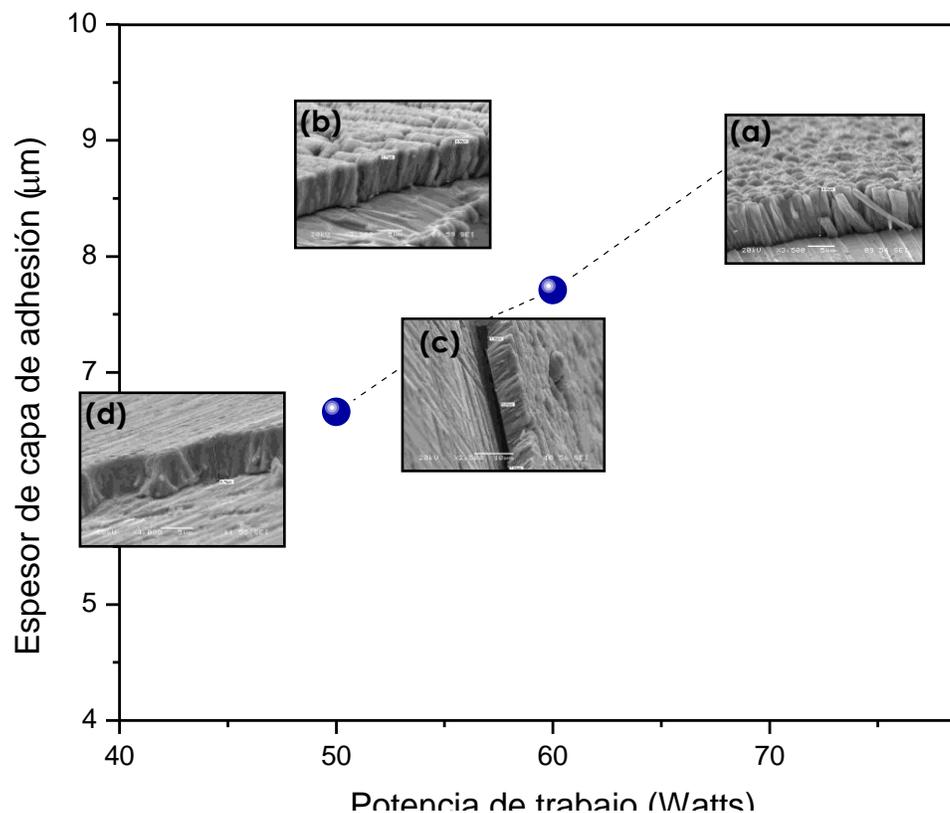


Figura 35. Imágenes de MEB del cambio en espesor de películas de Cr depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 75 W, (b) 60 W, (c) 55 W y (d) 50 W.

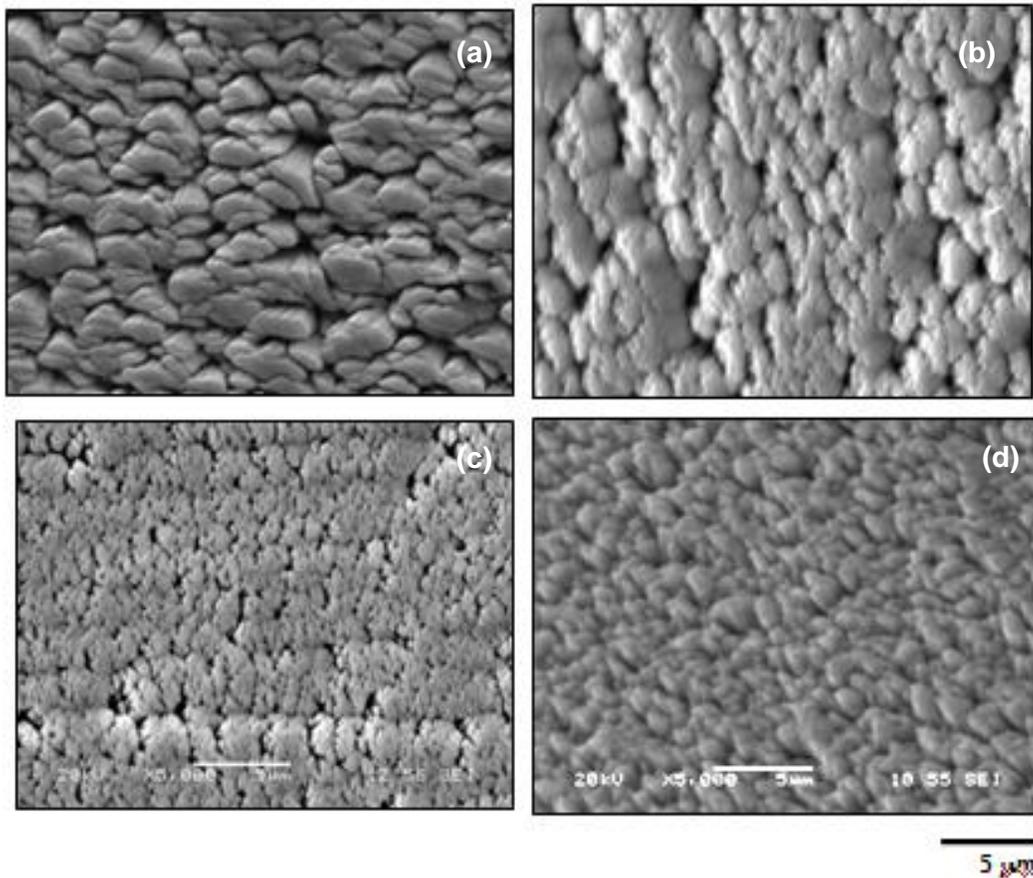


Figura 36. Imágenes de MEB del cambio en morfología superficial de películas de Cr depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de: a) 75 W, b) 60 W, c) 55 W y d) 50 W.

El efecto de la rugosidad del sustrato en la calidad de la adhesión de la capa se observa en la figura 37 donde la micrografía 37(a) presenta la superficie completa de la muestra. Es claro que la región que inicialmente tenía acabado a espejo presenta una mejor adhesión, figura 37(c), que la zona con un acabado a lija 600, figura 37(b). Así mismo podemos observar que la rugosidad de la capa de Cr refleja la rugosidad del sustrato. Además, en el lado rugoso, los patrones de laminación de Cr sugieren la presencia de esfuerzos residuales tensiles en la película, mientras que en la región más fina algunas discontinuidades en la capa pueden estar asociadas a esfuerzos compresivos. También se estudió el efecto de la rugosidad del sustrato en la calidad de la adhesión de la capa de óxido, se

observa en la figura donde la micrografía 38 presenta la superficie completa de la muestra. La región que inicialmente tenía acabado a espejo presenta una mejor adhesión que la zona con un acabado a lija 600. En el lado rugoso, los patrones de laminación de la capa de óxido de cromo sugieren la presencia de esfuerzos residuales.

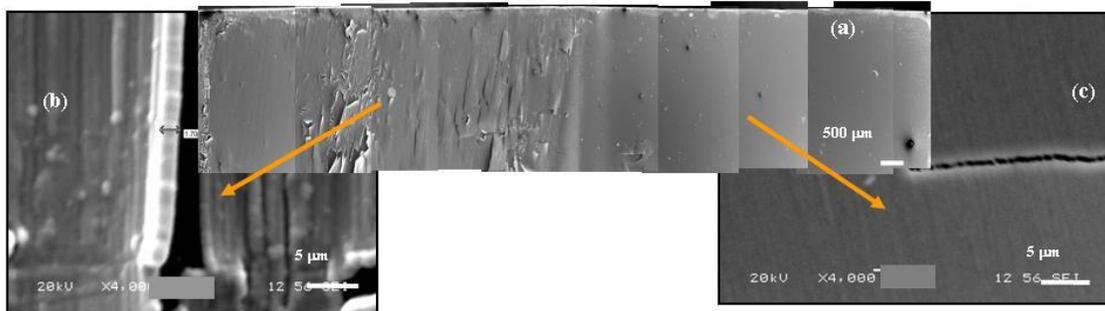


Figura 37. Micrografías de MEB de la superficie de la muestra con una capa de adhesión de Cr de 15 minutos a 50 W, la capa fue aplicada en un sustrato con dos acabados (a) superficie total, la región con acabado a lija 600 de lado izquierdo, región con acabado a espejo del lado derecho, (b) y (c) altas magnificaciones de la capa de Cr de la muestra lijada y pulida, respectivamente.

4.3 Capa de Óxido de Cromo

Los experimentos presentes y futuros de este trabajo están encaminados a producir una capa de Cr_2O_3 que debe ser adherente y densa. En este sentido, se ha obtenido el depósito de Cr_2O_3 como indica el patrón de difracción en la figura 39. El patrón de difracción de la figura 39 (a) corresponde al sustrato HK40 después del depósito de la capa de adhesión de Cr y la capa de óxido de cromo. Aquí se presentan picos de Cr_2O_3 en adición a los picos del sustrato. Aun queda trabajo por hacer para mejorar la estructura de la capa y hacerla aún más densa y adherente.

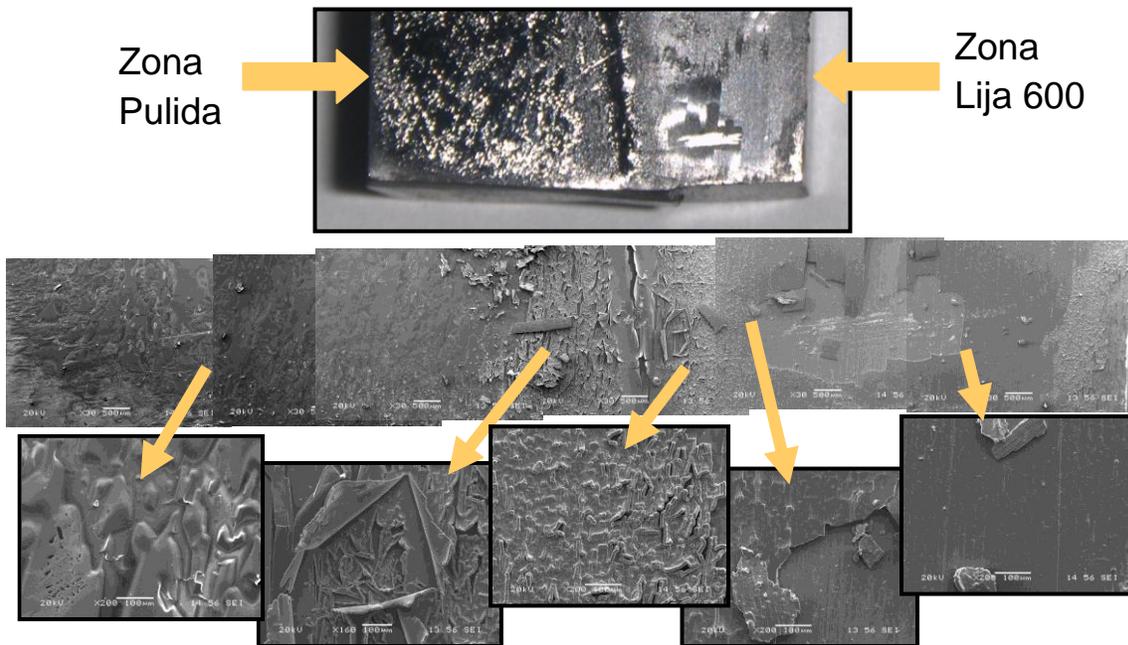


Figura 38. Micrografías de MEB de la superficie de la muestra con una capa de oxido de cromo obtenido a 75 W, la capa fue aplicada en un sustrato con dos acabados: zona pulida de lado izquierdo y región con acabado a espejo del lado derecho. así como imágenes a altas magnificaciones de la capa en ambas zonas.

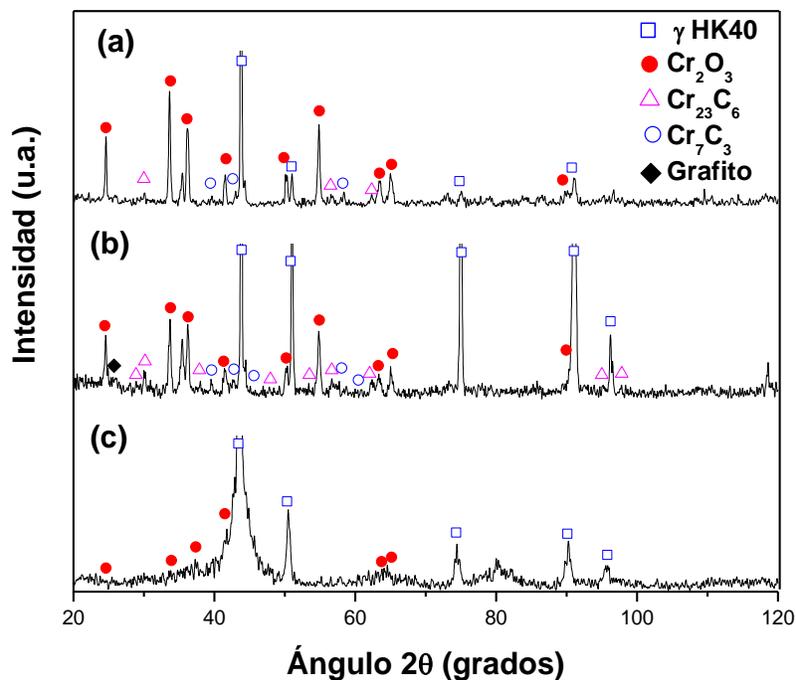


Figura 39. Patrones de difracción de Rayos X del sustrato HK40 (a) recubierto y expuesto a carburización, (b) sin recubrir y expuesto a carburización, (c) recubierta con Cr_2O_3 .

4.4 Experimentos de TGA

Los experimentos de *metal dusting* se hicieron en muestras de acero HK40 con y sin recubrimiento, después de la preparación, las muestras fueron introducidas en una termobalanza (SETARAM Setsys evolution) y expuestas continuamente a una mezcla de gas de CH₄-Ar a 800°C por 50 horas. El CH₄ se introdujo al horno a 0.266 sccm y el Ar a 0.093 sccm. Se monitoreo el cambio en peso adquirido por medio del software Setsoft 2000. Las muestras recubiertas antes y después de ser sometidas a los experimentos TGA y se analizaron por microscopía electrónica de barrido, EDS y difracción de rayos X. El efecto de la capa Cr₂O₃ depositado en la respuesta a la atmósfera carburizante puede verse comparando las figuras 40 (b) y 40 (c), así como las figuras 41 (b) y 41 (c). La figura 41 muestra las micrografías del MEB y el análisis de EDS para la microestructura del acero HK40 sin recubrir (a) antes de la exposición, (b) después de la exposición a la atmósfera carburizante y (c) el sustrato recubierto HK40 después exposición a la atmósfera carburizante. La figura 40 muestra las curvas de TGA correspondientes a las muestras en 41 (b) y 41 (c). En esta figura se puede observar que la presencia del óxido de cromo retarda las reacciones de carburización, sin embargo se requiere mas trabajo para formar una capa de oxido aún mas efectiva.

Al observar la estructura del sustrato sin recubrir en la figura 41 (a), las regiones claras y oscuras corresponden a la matriz austenítica y las zonas interdendríticas, respectivamente. La figura 41 (b) presenta la muestra sin revestir después de la exposición a atmósfera carburizantes, indica que la deposición de los productos de corrosión asemeja la estructura original dendrítica. Sobre las dendritas de la matriz austenítica, la topografía muestra que el avance de la corrosión es menor que en las regiones interdendríticas que resaltan debido a la presencia de una mayor cantidad de productos de corrosión. Este resultado indica que incluso la fina capa de óxido "natural" puede ser eficaz en la prevención de la carburización. En la figura 41 (c), que muestra el sustrato recubierto después de

carburización, es evidente que la cantidad de productos de corrosión es más bajo que en la figura 41 (b). El EDS de la figura 41 (b) muestra un aumento en la intensidad en el pico de carbono y el de Cr con respecto a la de la figura 41 (a) podemos suponer la formación de carburos principalmente de Cr en la superficie de la muestra. Del mismo modo podemos observar, en el resultado de EDS para la muestra recubierta con óxido de cromo y sometida a carburización, que se observa la presencia de los picos de oxígeno y Cr con mayor intensidad así como la disminución de la intensidad del pico de carbono. Estos resultados se pueden comparar con los obtenidos por DRX, en la figura 39 (c) podemos observar la presencia de los picos de Cr_2O_3 junto con los picos de la matriz austenítica del sustrato HK40, en la figura 39 (b) se observa la presencia de los picos de carburos primarios así como la presencia de grafito, mientras que en la figura 39 (a) los resultados nos indican que los picos correspondientes a carburos se presentan con menor intensidad, esto debido posiblemente a la presencia de la capa de óxidos de cromo depositada por PVD antes de la prueba de carburización.

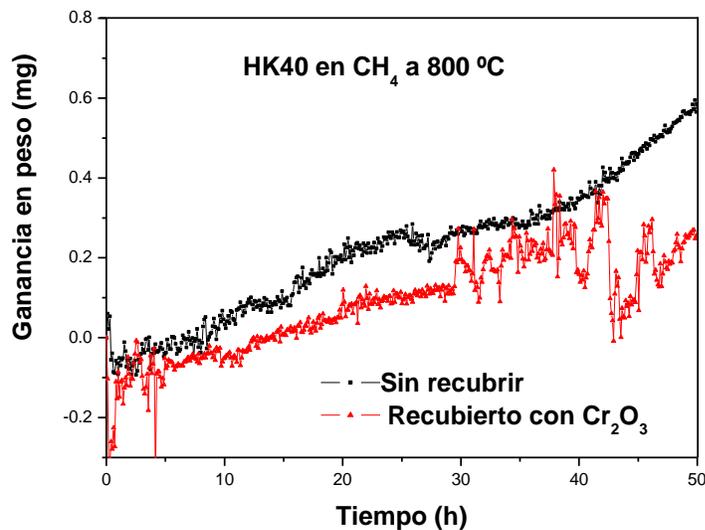


Figura 40. Curvas TGA durante la carburización de sustratos HK40 sin recubrir y recubiertos a 800 °C por 50 h en atmósferas carburizantes.

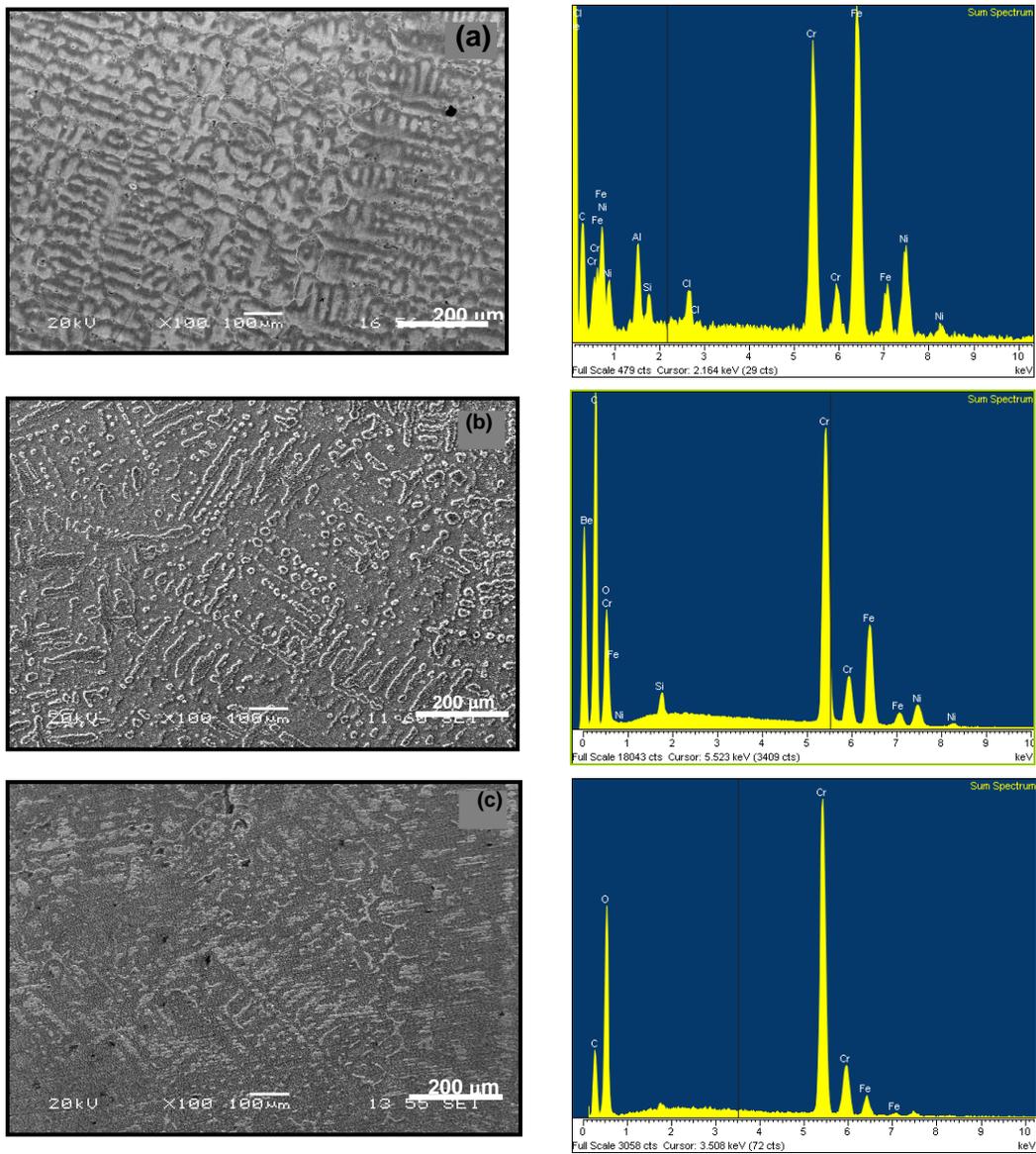


Figura 41. Microestructura y EDS del sustrato HK40(a) sin recubrir antes de carburización, (b) sin recubrir y expuesta a carburización, (c) recubierta después de carburización.

4.5 Pruebas de adhesión de capas de óxido de cromo

La figura 42 muestra las micrografías de MEB de las capas de óxidos de cromo depositadas a diferentes valores de potencia aplicada, se puede observar que al disminuir la potencia aplicada la densidad de la capa depositada así como su adherencia a la capa de adhesión de Cr se ven mejoradas. El valor más alto de potencia utilizado fue de 70 W y con él se obtuvo una estructura cuya densidad aumenta conforme disminuye la potencia. El espesor de la capa de adhesión es de aproximadamente 500 nm obtenido por la deposición a 50 W de una película de Cr por 5 minutos sobre la cual se hizo un depósito a distintas potencias de una capa de óxido utilizando un flujo de oxígeno de 5 sscm. Es espesor de la capa de óxido a las distintas potencias varía entre 2 y 4 μm , figura 43. La tecnología de los recubrimientos es fundamentalmente dependiente de la buena adhesión entre el recubrimiento y el sustrato, y en muchos casos la adhesión es el factor limitante para una aplicación más amplia. Cuando un sistema sustrato/recubrimiento esta bajo suficientes esfuerzos tensiles llega a ser energéticamente favorable la fractura a través del recubrimiento. [29]

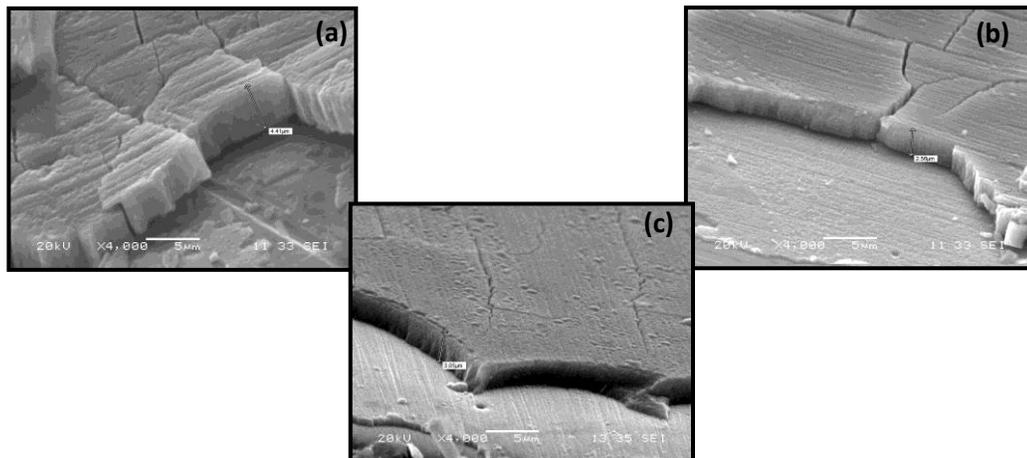


Figura 42. Imágenes de MEB del cambio densidad de películas de óxido de cromo depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 70 W, (b) 60 W y (c) 50 W.

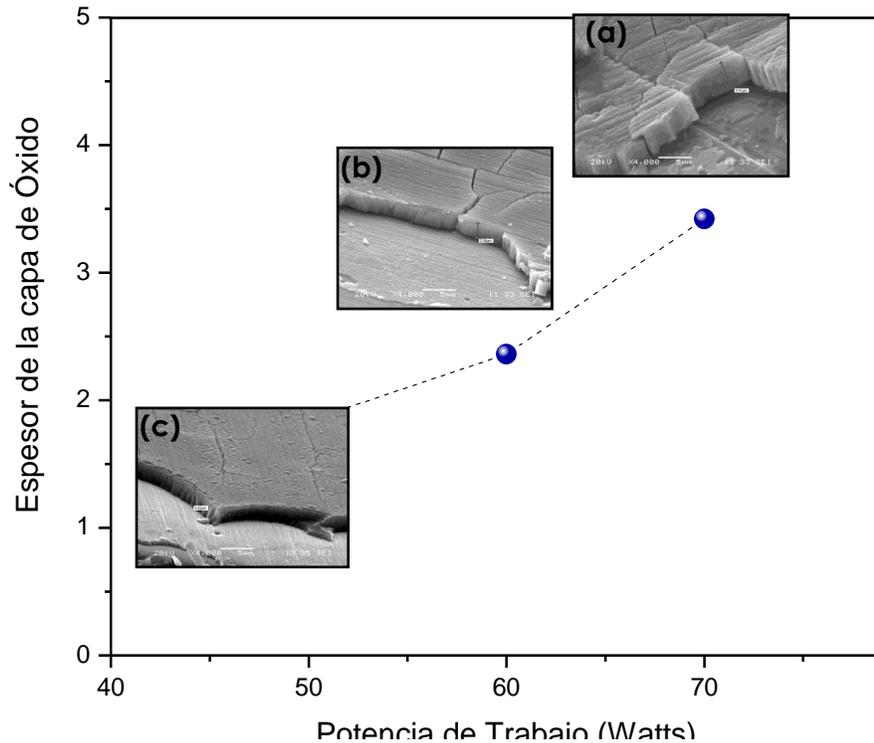


Figura 43. Imágenes de MEB del cambio en espesor de películas de óxido de cromo depositadas sobre sustratos de acero HK40 con una potencia de (a) 70 W, (b) 60 W y (c) 50 W.

Recientemente, se han realizado pruebas de depósito de óxido de cromo sobre una capa de adhesión de Cr depositada a 50 W por 5 minutos y una capa de óxido de cromo con un flujo de oxígeno graduado de 1-5 sccm a una potencia de 50 W sobre un sustrato HK40, en la figura 44(b) podemos observar que la densidad superficial se ha visto mejorada utilizando esta modificación al proceso.

La figura 45 muestra el patrón de difracción de rayos X obtenido de la película depositada por esta técnica, se pueden observar los picos principales de Cr_2O_3 en conjunto con los picos de la matriz austenítica del sustrato HK40. La figura 46 muestra el comportamiento de la muestra recubierta y del sustrato sometidas a la prueba de carburización en una atmósfera de metano a 800 °C por 50 horas, de estos resultados podemos observar que hay una menor ganancia en peso en la

muestra recubierta con respecto al sustrato sin recubrir, teniendo un comportamiento mas estable en comparación con los resultados para los recubrimientos obtenidos anteriormente.

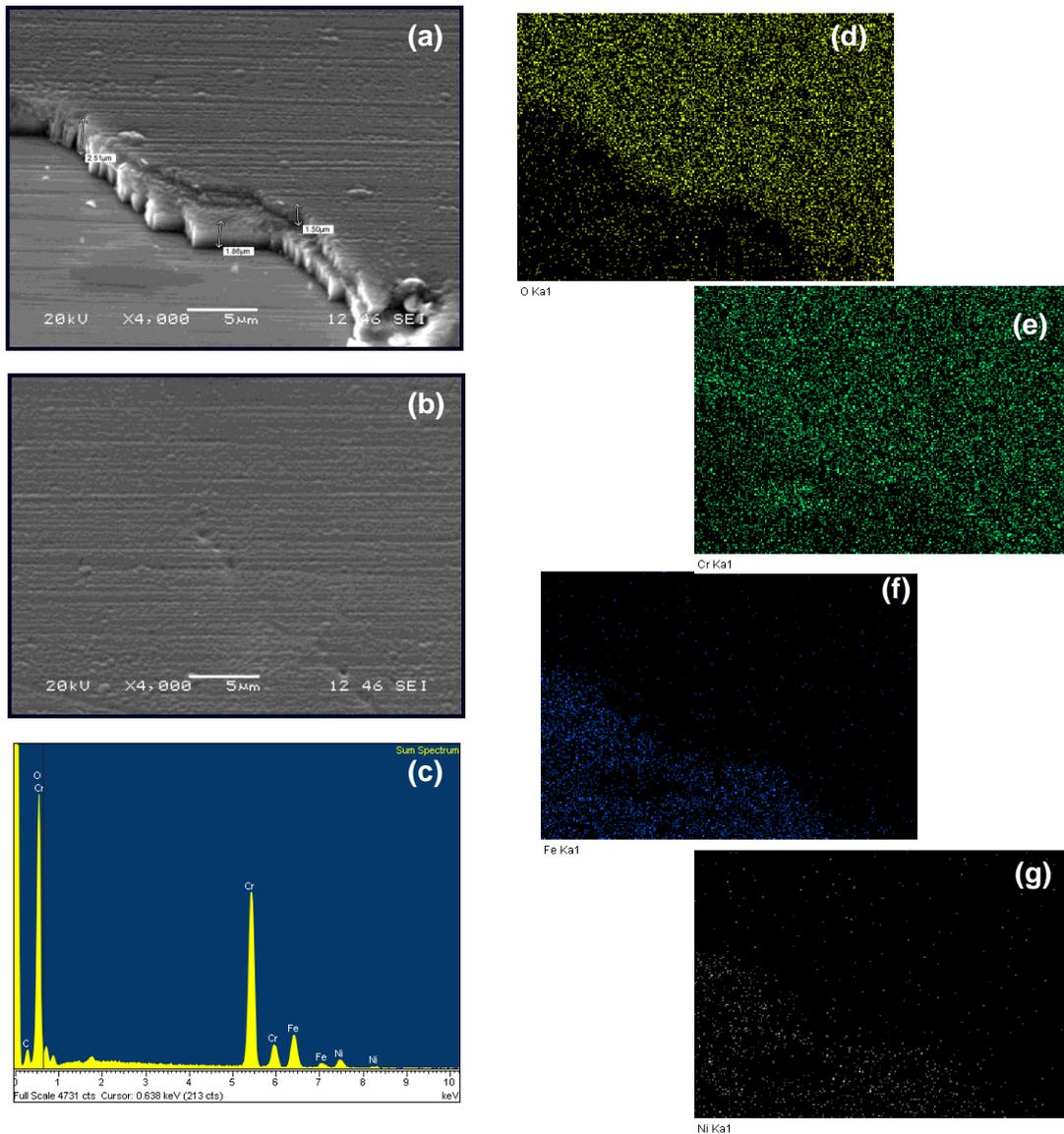


Figura 44. a) Imagen de MEB de una capa de adhesión de Cr depositada a 50 W por 5 minutos y una capa de óxido de cromo con un flujo de oxígeno graduado de 1-5 sccm a una potencia de 50 W sobre un sustrato HK40, b) morfología superficial, c) Análisis elemental, Mapeo por zonas obtenido por EDS (d,e,f,g) para O, Cr, Fe, Ni respectivamente.

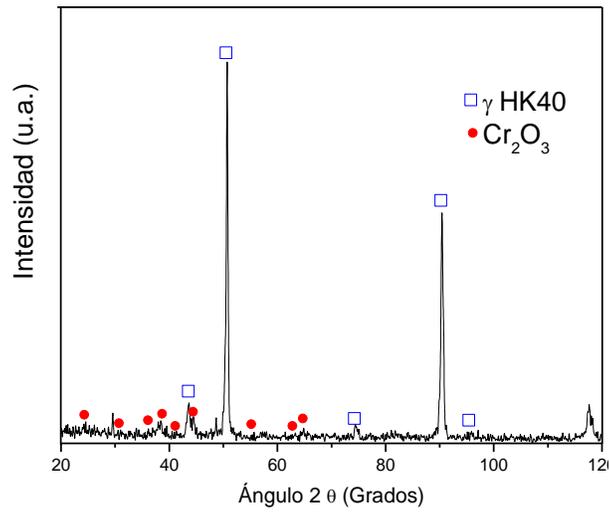


Figura 45. Patrón de difracción del sustrato HK40 recubierto con óxido de cromo.

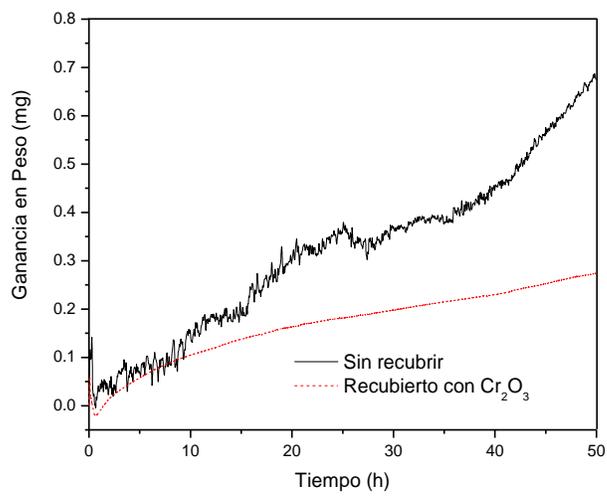


Figura 46. Curvas TGA durante la carburización de sustrato HK40 sin recubrir y recubierto a 800 °C por 50 h en atmósferas carburizantes.

V. Conclusiones

La estructura, espesor y densidad de capas de Cr se ve afectado por el cambio de potencia en el proceso de PVD tanto en la capa de adhesión así como en la capa de óxido.

La deposición de revestimientos protectores de Cr_2O_3 por reactive magnetron sputtering a los materiales sometidos a la corrosión en atmósferas carburizantes muestra características de adhesión y resistencia a la corrosión prometedoras. En particular, la posibilidad de manipulación microestructural de revestimiento, así como la flexibilidad de este método de deposición debe conducir a la producción de revestimientos diseñados para optimizar la protección contra *metal dusting*. Los resultados indican que incluso una capa fina de Cr_2O_3 "natural" puede ser suficiente para la protección. Los esfuerzos en el diseño de estos recubrimientos deben orientarse más a la optimización de la estructura del recubrimiento para obtener capas de óxido densas y libres de esfuerzos residuales.

REFERENCIAS

1. K.Natesan, Z.Zeng, W. K. Soppet, D.L. Rink, *Metal Dusting behavior of coatings*, International Workshop on *Metal Dusting*, Proceedings 2002.
2. A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, second edition, A Wiley-Interscience Publication, United States of America, 1996
3. K.T. Voisey, Z. Lui, F.H. Stott, Inhibition of metal dusting using thermal spray coatings and laser treatment, *Surface & Coating Technology* 201(2006) 637-648.
4. C.S. Li, Y.S. Yang, A glass based coating for enhancing anti-coking and anti-carburizing abilities of heat-resistant steel HP, *Surface & Coating Technology* 185 (2004) 68-73
5. 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
6. 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
7. M.J. Pomeroy, *Coatings for gas turbine materials and long term stability issues*, *Materials and Design* 26 (2005) 223-231
8. Anders, *Plasma and ion sources in large area coating: A review*, *Surface & Coating Technology* 200(2005) 1893-1906
9. Gurrappa, A. Sambasiva, *thermal barrier coating for efficiency of gas turbine engines*, *Surface & Coating Technology* 201 (2006)3016-3029
10. G. Perugini, *Plasma-sprayed self-sealing ceramic coatings: materials chemistry and high temperature protective properties*, *Thin Solid Films*, 108(1983) 415-425
11. Tortorelli P. ; Judkins R. ; DeVan J. ; Wright, I. *Carbon Formation and Metal Dusting in Hot-Gas Cleanup Systems of Coal Gasifiers*, *Advanced coal-fired power systems '95 review meeting*, June 27-29,1995, Morgantown, Virginia

12. H. Ackermann, P. Karduck, H. Koehne, K. Lucka, L.Lucks and A. Richthofen, Metal Dusting in low-NO_x recirculation burners for fuel oil, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 40 No.3 (2005) 239
13. 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
14. Z. Zeng, K. Natesan, Corrosion of metallic interconnects for SOFC in fuel gases, *Solid State Ionics* 167(2004) 9-16
15. H.J. Grabke, *Metal dusting*, *Materials and corrosion* 2003, 54, No. 10.
16. E.Pippel, J. Woltersdorf and R. Schneider, Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys, *Materials and corrosion* 49, 309-316(1998)
17. C. M. Chun, J. D. Mumford, and T. A. Ramanarayanan, Metal Dusting Corrosion of Cobalt, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2) B76-B82 (2003)
18. T. Lant and A.B. Tomkings, Operating experience of metal dusting failures, *Corrosion* 2001, March 11-16, 2001, Houston, Texas.
19. I.Wolf and H.J. Grabke, A study on the solubility and distribution of carbon in oxides, *Solid state communications*, vol. 54, No.1, pp. 5-10, 1985
20. Schneider, H. Viehhaus and G. Inden, *Surface analytical studies of metal dusting of iron in CH₄-H₂-H₂S mixtures*, *Materials and corrosion* 51, 338-343 (2000).
21. Schneider, H.J. Grabke, *Effect of H₂S en metal dusting of iron*, *Materials and corrosion* 2003, 54, No. 10, 793-798.
22. S. Strauß and H.J. Grabke, Role of alloying elements in steels on metal dusting, *Materials and corrosion* 49, 321-327(1998)
23. 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.
24. H.J.Grabke and E.M. Müller-Lorenz, Protection of high alloy steel against metal dusting by oxide scales, *Materials and corrosion* 49,317-320(1998)
25. R. Baboian, *Corrosion test and Standards: Applications and interpretation- Second edition*, ASTM International, USA, 2005.
26. F. Habashi, *Alloys, Preparation, properties, applications*, Wiley-VCH, Germany, 1998

27. K.H. Lo, C.H. Shek, J.K.L. Lai, Recent developments in stainless steels, *Materials science and engineering R65* (2009) 39-104
28. H.K.D.H. Bhadeshia, R. Honeycombe, *Steels, Microstructure and properties*, third edition, Elsevier Ltd. 2006
29. J.C.M. Farrar, *The alloy tree, A guide to low-alloy steels, stainless steels and nickel-base alloys*, CRC Press, England, 2004.
30. P. Schweitzer, *Fundamentals of metallic corrosion, atmospheric and media corrosion of metals, corrosion engineering handbook*, CRC Press, United States of America, 2007
31. M. Durand-Charre, J.H. Davidson, *Microstructure of steels and cast irons*, Springer-Verlag, Paris 2003
32. K. Savolainen. J.Mononen, R. Ilola, H. Hänninen, *Materials selection for high temperature applications*, Laboratory of engineering materials publication, Finland, 2005
33. H. Berns, W. Theisen, *Chemically resistant materials, ferrous materials, steel and cast iron*, Springer, Germany, 2008
34. A 351/A351-M-00, Standard specification for casting, austenitic, austenitic-ferritic(Duplex), for Pressure- Containing Parts. Annual book of ASTM Standards, United States
35. J.H. 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
36. B. Campillo, C. González, G. Hernández, J.A. Juarez-Islas, High- Temperature corrosion observed in austenitic coils and tubes in a direct reduction process, *Journal of materials engineering and performance*, Volume 9(1) 88-94, February 2000
37. X.Q. Wu, Y.S.Yang, J.S. Zhang, G.L. Jia, Z.Q.Hu, Structure characteristics in industrially centrifugally cast 25Cr20Ni stainless steel tubes solidified under different electromagnetic field intensity, *Journal of materials engineering and performance*, Volume 8(5)October 1999, 525-530
38. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 40 No.3 (2005) 239

-
39. AMS Handbook, Formerly Ninth Edition, *Metals Handbook*, Vol. 13, ASM Internacional, 1992.
 40. M. Schütze, M. Malessa, V. Rohr, T. Weber. *Development of coatings for protection in specific high temperature environments*, *Surface & coatings Technology* 201(2006) 3872-3879.
 41. K.T. Voisey, Z. Lui, F. H. Stott, *Inhibition of metal dusting of alloy 800 H by laser surface melting*, *Applied Surface Science* 252 (2006) 3658-3666.
 42. Z. Zeng, K. Natesan, and V.A. Maraoni, *Investigation of metal-dusting mechanism in Fe- base alloys using raman Spectroscopy, X-Ray diffraction, and electron microscopy*, *Oxidation of metals* Vol.58, Nos ½, August 2002 p.p. 147-170.
 43. S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review*
 44. J. Nava, H. Grabke, *Metal Dusting*, *Oxidation of metals*, vol 39 (1993) No.5/6
 45. H. Grabke, *Metal dusting*, *Materials and Corrosion* 54(2003) 10
 46. H. Grabke, *Corrosion by carbonaceous gases, carburization and metal dusting, and methods of prevention*, *Materials at high temperatures* 17(4) 483-487
 47. B.A. Pint, *High-temperature oxidation-resistant alloys: Recent developments in science and applications*. *JOM*, july 2009, 42-43
 48. R. Baboian, *Corrosion test and standards: Application and interpretation- Second Edition*. ASTM international, USA, 2005
 49. D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Elsevier corrosion Series , Oxford, UK, 2008
 50. H.J. Grabke, *Carburization, A high temperature corrosion phenomenon*, *Materials Technology Institute of the chemical process industries, inc. USA*, 1998
 51. J. Perkins, A. Goldberg, *behavior of oxide films on High-Temperature Alloys in Carbonaceous Gas Atmospheres*, *Oxidation of Metals*, vol 11(1977) No.1
 52. 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
 53. J. Albertsen, Ø. Grong, R. Mathiesen, B. Schmid, *Metalurgicall investigation of metal dusting corrosion in plant-exposed nickel-based alloy 6o2CA*.

54. P. Szakálos, M. Lundberg, R. Pettersson, The role of Discontinuous Precipitation in metal dusting, *Materials Science Forum* vol. 461-464(2004) 561-570
55. P. Szakálos, Mechanisms and driving forces of metal dusting, *Materials and Corrosion* 2003, 54, No.10
56. P. Szakálos, *Mechanisms of metal dusting*, Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2004.
57. J. Zhang, A. Schneider and G. Inden, Coke formation during metal dusting of iron in CO-H₂-H₂O gas with high CO content
58. H.J. Grabke, Carburization, carbide formation, metal dusting, cooking, *MTAEC* 9, 36(6)297(2002)
59. H.J. Grabke, E.M. Müller-Lorenz, A. Schneider, Carburization and Metal dusting on Iron, *ISIJ International*, Vol. 41(2001), Supplement, pp. S1-S8
60. O. Karabelchtchikova, R.D. Sisson, Jr. Calculation of gas carburizing kinetics from carbon concentration profiles bases on direct flux generation, *Defect and diffusion* Vol. 266 (2007) pp. 171-180
61. A. Engström, L. Höglund and J. Agren, Computer simulation of carburizing multiphase system, *Material science forum* Vols. 163-165 (1994) pp. 725-730
62. S. Gut, K. Przybylowicz, computer simulation of carbon distribution in the carburization process, *defect and diffusion forum* vols. 66-69 (1990) pp. 1401-1406
63. P. Brünne, K.H. Weissohn, Computer simulation and control of carburization and nitriding processes. *Material Science Forum* Vols. 163-165 (1994) pp. 699-706
64. P.F. Tortorelli, R.R. Judkins, J.H. DeVan, Ian G. Wright, Carbon formation and metal dusting in hot gas cleanup systems of coal gasifiers, FY 1995
65. P. McIntyre, Corrosion Management of upstream oil and gas, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 2003 Vol. 38 No. 2
66. H.J. Grabke, I. Wolf, Carburization and Oxidation, *Material Science and Engineering*, 87(1987) 23-33
67. H. Li, Y. Zheng, L. W. Benum, M. Oballa, W. Chen. Carburization behaviour of Mn-Cr-O spinel in high temperature hydrocarbon cracking environment, *Corrosion Science* 51 (2009), 2336-2341

68. D. López-López, A. Wong-Moreno, L. Martínez, Carburization processes involved in boiler-tube failures, *Corrosion Science*, Vol. 35, Nos 5-8, pp. 1151-1158, 1193
69. H.J. Grabke, Metal dusting, *Materials and corrosion* 2003, 54, No.10
70. R. Yin, Thermodynamic Aspects of iron in metal dusting, *Oxidation of metals*, vol. 60, Nos. ½, August 2003
71. J.Zhang, A. Schneider, G. Inden, Effect of gas composition on cementite decomposition and coke formation on iron, *Corrosion science* 45 (2003) 281-299
72. Z. Zeng, K. Natesan, Control of metal dusting corrosion in Ni- Based alloys, *International journal of hydrogen energy* 32(2007) 3640-3647
73. J. Zahl Albertsen, Experimental and theoretical investigation of metal dusting corrosion in plant exposed nickel-based alloys, Doctoral thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, March 2007
74. Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf and H. J. Grabke, Microprocesses of coke formation in metal dusting, *Materials and corrosion* 50, 628-633 (1999)
75. P. Szakálos, An overview of metal dusting in synthesis gas environments, *Materials science forum* Vols. 522-523 (2006)pp. 571-580
76. Zeng, Z., and K. Natesan, Relationship between the Growth of Carbon Nanofilaments and Metal Dusting Corrosion, *Chem. Mater* 2005, 17, 3794-3801.
77. A. I. Al-Meshari, Metal Dusting of Heat-Resistant Alloys, doctoral thesis, University of Cambridge, October, 2008
78. H. Yin, Metal Dusting of Iron and Low Alloy Steel, Master thesis, School of Materials Science and Engineering, University of New South Wales, November 2006
79. 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*, Volume 17, Number 2, May 2000 , pp. 339-346(8)
80. M. Hänsel, C.A. Boddington, D.J. Young, *Internal oxidation and carburization of heat-resistant alloys*, *Corrosion Science* 45 (2003) 967-981.

-
81. Schneider, H. Viehhaus, G. Inden, H.J. Grabke and E.M. Müller-Lorenz, Influence of H₂S on metal dusting, *Materials and corrosion* 49,336-339(1998)
82. Z.Zeng, K. Natesan and M. Grimsditch, *Effect of oxide scale Compositions on metal dusting*, *Corrosion*; Jul 2004; 60; ProQuest Science Journal pg. 632.
83. Yu.L.A'Ishevskii, O.N. Baklanva, A.I. Zaitsev, V.V. Mal'tsev, I.G. Rodionova, A.N. Rybkin, N.G. Shaposhnikov, *Thermodynamic analysis of equilibria in Fe-Cr-C alloys and evaluation of their dusting stability in aggressive carboniferous atmospheres*, *Inorganic Materials*, Vol. 41, No. 2, 2005, pp. 133-139.
84. C.H. Toh, P.R. Munroe, D.J. Young, *Metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr Alloys under cyclic conditions*, *Oxidation of metals*, Vol. 58, Nos. 1/2, 2002, pp. 1-21.
85. R. Yin, *Thermodynamic Roles of Metallic Elements in carburization and Metal dusting*, *Oxidation of metals*, Vol. 61, Nos. 3/4, april 2004, pp. 323-336.
86. H. J. Grabke, M. Spiegel, *Occurrence of metal dusting- referring to failure cases*. *Materials and corrosion* 2003, 54, No. 10, pp 799-804.
87. P. McIntyre, *Corrosion management for upstream oil an gas*, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 2003 vol. 38 No. 2 89-96.
88. D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals*, EPFL Press, Switzerland, 2007 pp. 524
89. Safi, *Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review*, *Surface and Coatings thecnology* 127 (2000) 203-219.
90. Kiyotaka Wasa, *THIN FILM MATERIALS TECHNOLOGY Sputtering of Compound Materials*, William Andrew, Inc. United States 2004
91. I.H. Hutchinson, *Principles of Plasma Diagnostics*, Cambridge University Press, 1987.
92. K. Reichel, *Plasma Technology Process Diversity + Sustainability*, German Federal Ministry of Education and Research, Germany, November 2001
93. W.D. Sproul, D.J. Christie, D.C. Carter, *Control of reactive processes*, *Thin solid films* 491 (205) 1-17
94. T. Nyberg, o. Kappertz, T. Kubart, S. Berg, *State of the art in reactive magnetron sputtering*, *The third Mikkeli International Industrial Coating Seminar*, Finland , March, 16-18, 2006

95. S. Berg, T. Nyberg, Fundamental understanding and modelling of reactive sputter processes, *Thin solid films* 476 (2005) 215-230
96. Wei Zou, Synthesis of Giant Magnetoresistive Multilayers, Doctoral Thesis, University of Virginia, May, 2001
97. B. Window, N. Savvides, Unbalanced dc Magnetrons as sources of high ion fluxes, *J. Vacuum Sci. Techn.*, 1986, 4 (2A) : 453
98. D. Han, Q. Chen, Recent developments and applications in unbalanced magnetron sputtering.
www.swip.ac.cn/cfs/english/Information/2005nbe/y4.4.pdf
99. P.J. Kelly, R. D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* 56 (2000) 159-172
100. Da-Yung Wang, Jian-Hong Lin, Wei-Yu Ho, Study on chromium oxide synthesized by unbalanced magnetron sputtering, *Thin solid films* 332 (1998) 295-299
101. M. Witthaut, R. Cremer, K. Reichert, D. Neuschütz, Preparation of $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ solid solutions by reactive magnetron sputtering, *Mikrochim. Acta* 133, 191-196 (2002)
102. J.M. Andersson, E. Wallin, U. Helmersson, U. Kreissig, E.P. Mürger, Phase control of Al_2O_3 thin films grown at low temperatures, *Thin solid Films* 513 (2006) 57-59
103. T. Kohara, H. Tamagaki, Y. Ikari, H. Fujii, Deposition of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hard coatings by reactive magnetron sputtering, *Surface & Coatings technology* 185 (2004) 166-171
104. J. Musil, P. Baroch, K.H. Nam, J.G. Han, Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends, *thin solid films* 475 (2005) 208-218
105. D. Depla, S. Mahieu, *Reactive sputter deposition*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2008
106. G. Krauss, *Steels, processing, structure, and performance*, ASM International, United States, 2005 pp.477
107. L. B. Freund, S. Suresh, *Thin Film Materials Stress, Defect Formation and Surface Evolution*, Cambridge University Press, Uk, 2003

108. J. S. Tello, A. F. Bower, Numerical simulation of stress generation and evolution in Volmer-Weber thin films. *Journal of mechanical and physics solids* 56 (2008) 2727-2747
109. D. Liu, Y.F. Zhu, Q. Jiang, The critical layer number of Stranski-Krastanov growth mode epitaxial growth for bcc metallic thin films, *Materials letters* 61 (2007) 5199-5201
110. V. L. Tassev, D. F. Bliss, Stranski, Krastanov, and Kaischew, and their influence on the founding of crystal growth theory, *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 4209– 4216
111. M. Pelliccione and Toh-Ming Lu, *Evolution of Thin Film Morphology Modeling and Simulations*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 2008
112. C.V. Thompson, Structure evolution during processing of polycrystalline films, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000, 30:156-90
113. C.V. Thompson, On the grain size and coalescence stress resulting from nucleation and growth processes during formation of polycrystalline thin films, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, No. 7, Jul 1999
114. J.A. Thornton, High rate thick film growth, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1977, 7:239-60
115. O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agasche, J. Müller, B. Rech, Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour, *Thin solid films* 442 (2003) 80-85
116. Rointan F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings, Science, Technology and Applications Second Edition* NOYES Publications, Park Ridge, New Jersey, U.S.A. 1994
117. O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkes, C. Agasche, J. Müller, B. Rech, Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behaviour, *thin solid films* 442 (2003) 80-85
118. I. Petrov, P.B. Barna, L. Hultman, J. E. Greene, Microstructural evolution during film growth,

119. F. Luo, X. Pang, K. Gao, H. Yang, Y. Wang, Role of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings, *Surface & Coatings Technology*, 202 (2007) 58-62
120. R. Balu, A.R. Raju, V. Lakshminarayanan, S. Mohan, Investigations on the influence of process parameters on the structural evolution of ion beam sputter deposited chromium thin films, *Materials Science and Engineering B* 123 (2005) 7-12
121. X. Pang, K. Gao, F. Luo, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, A. Volinsky, Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4685-4689
122. X. Pang, K. Gao, F. Luo, Y. Emirov, A. A. Levin, A. A. Volinsky, Investigation of microstructure and mechanical properties of multi-layers Cr/Cr₂O₃ coatings, *Thin Solid Films* 517 (2009) 1922-1927
123. G. Contoux, F. Cosset, A. Célérier, J. Machet, Deposition process study of chromium oxide films obtained by d.c. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 292 (1997) 75-84
124. B. Bhushan, Characterization of R.F. Sputter-deposited chromium oxide films, *Thin Solid Films*, 73 (1980)255-265
125. B. Bhushan, Development of R.F. sputtered chromium oxide coating for wear application, *Thin Solid Films* 64 (1979) 231-241
126. H. Cetinel, E. Celik, M. Kusoglu, tribological behavior of Cr₂O₃ coatings as bearing materials, *Journal of materials processing technology* 196 (2008)259-265
127. H.C. Barshilia, K.S. Rajam, Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering, *Applied Surface Science*, 255(2008) 2925-2931
128. P.Hones, M. Diserens, F. Lévy, Characterization of sputter-deposited chromium oxide films, *Surface and Coatings Technology* 120-121 (1999) 277-283
129. D. Wang, J. Lin, W. Ho, Study on chromium oxide synthesized by unbalanced magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 332 (1998) 295-299

130. T. Morisato, N.O. Jones, S.N. Khana, Y. Kawazoe, Stable aluminum and chromium oxide clusters as precursors to nanoscale materials, *Computational Materials Science*, 35 (2006) 366-270
131. D.E. Ashenford, F. Long, W.E. Hagston, B. Lunn, A. Matthews, Experimental and theoretical studies of the low-temperature growth of chromia and alumina, *Surface and coatings technology* 116-119 (1999)699-704
132. M. Witthaut, R. Cremer, K. Reichert, D. Neuschütz, Preparation of Cr_2O_3 – Al_2O_3 solid solutions by reactive magnetron sputtering, *Mikrochim Acta* 133, 191-196 (2000)
133. A. Tarre, J. Aarik, H. Mändar, A. Niilisk, R. Pärna, R. Rammula, T. Uustare, A. Rosental, V. Sammelseg, Atomic layer deposition of Cr_2O_3 thin films: Effects of crystallization on growth and properties, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5149-5156
134. V. Texeira, E. Sousa, M.F. Costa, C. Nunes, L. Rosa, M.J. Carvalho, M. Collares-Pereira, E. Roman, J. Gago, Chromium-based thin sputtered composite coating for solar termal collectors, *Vacuum* 64 (2002) 299-305
135. P. Eklund, N.-J. Mikkelsen, M. Sillassen, E.J. Bienk, J. Bottiger, Chromium oxide-based multilayer coatings deposited by reactive magnetron sputtering in an industrial setup, *Surface & Coatings Technology* 203(2008) 156-159
136. C. Nouvellon, J.P. Dauchot, M. Hecq, H. Cornil, Chromium reactive sputtering in argon-oxygen and argon-water vapor mixtures, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 425-430
137. J.Acosta, A. Rojo, O. Salas, J. Oseguera, Process monitoring Turing AlN deposition by Reactive Magnetron Sputtering. *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7992-7999
138. G. F. Vander Voort, *Metalography, principles and practice*, ASM International, Mc. Graw-Hill series, USA, 1999