

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY
CAMPUS ESTADO DE MÉXICO



**PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO POR
DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPORES PARA PREVENIR LA
CARBURIZACIÓN DE LA ALEACIÓN HK40**

TESIS QUE PARA OPTAR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES
PRESENTA

JORGE ÁLVAREZ DÍAZ

Asesores: Dra. Olimpia Salas Martínez
Dr. Joaquín Esteban Oseguera Peña

Comité de tesis: Dra. Olimpia Salas Martínez
Dr. Joaquín Esteban Oseguera Peña

Jurado:	Dr. Julio Alberto Juárez Islas	Presidente
	Dra. Olimpia Salas Martínez	Secretaria
	Dr. Víctor Manuel López Hirata	Vocal
	Dr. Joaquín Esteban Oseguera Peña	Vocal

Atizapán de Zaragoza, Edo. Méx., enero 2010.

AGRADECIMIENTOS

Al Tecnológico de Monterrey, Campus Estado de México, por la gran oportunidad que me brindó para que pudiera continuar con mi superación y mi desarrollo.

Al Tecnológico de Monterrey, Campus Cuernavaca, por el apoyo que me ha dado y la confianza que me ha depositado a lo largo de todo este tiempo, muy especialmente a la Dra. Alejandra Vilalta y a la Dra. Mónica Larre.

A mis asesores, la Dra. Olimpia Salas y al Dr. Joaquín Oseguera, les agradezco profundamente el valioso tiempo y apoyo que me brindaron durante mis estudios; y con mucha admiración y respeto, todo lo que he aprendido de ellos.

A mis revisores, el Dr. Víctor Manuel López Hirata y el Dr. Julio Alberto Juárez Islas, por su tiempo, su apoyo y sus contribuciones a esta tesis.

A Dulce Melo, es demasiado lo que tengo que agradecerle, muchísimas gracias por toda su ayuda, su gran amistad y compañía.

A mis compañeros de PVD, Alejandro Rojo, Jorge Acosta, David Sigüenza y Luis Miguel López, les agradezco su apoyo, especialmente al Sr. José Antonio García.

A mis grandes amigos por sus sinceras palabras, por todos los momentos compartidos y por sus buenos deseos. Siempre me mantuvieron con mucho ánimo y me ayudaron a seguir.

A mis compañeros directores de carrera y de trabajo, les agradezco enormemente su apoyo moral, su comprensión y sus palabras de aliento, en especial a David García.

A mis alumnos, aquéllos que siempre me llenaron de buenos deseos y de mucho aliento.

A mi querida familia, que siempre me ha apoyado y ha dado todo por mí, muchas gracias.

Gracias a la Vida, que me ha dado tanto...

Violeta Parra

RESUMEN

En este trabajo se propone un método alternativo para prevenir la carburización catastrófica (*metal dusting*) a altas temperaturas en el acero HK40. El método se basa en el diseño y desarrollo de un recubrimiento con una arquitectura formada por capas delgadas que funcione como una barrera de difusión y que sea producido por deposición física de vapores. La estructura de la arquitectura se compone de una capa protectora de óxido de aluminio, una capa de soporte mecánico graduada y/o una capa de adhesión.

Las películas se depositaron por pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados utilizando corriente directa y se analizaron los efectos que varias variables del proceso tienen sobre la estructura y en las propiedades de las películas. Las variables analizadas fueron la potencia en el magnetrón, el voltaje bias aplicada al sustrato, el flujo de oxígeno y el modo de suministro del flujo de oxígeno. El propósito de este análisis, fue determinar el intervalo de valores de los parámetros del proceso, de tal manera que puedan producirse sistemáticamente películas densas, adherentes y con la estabilidad térmica y mecánica requerida. Las películas de aluminio y de óxido de aluminio presentaron muy buena adherencia, ya que no se observaron desprendimientos de película. Se encontró que el incremento en la potencia en el magnetrón está asociado con la reducción en la tenacidad, tanto en las capas de adhesión como en las de óxido. Respecto al voltaje *bias*, se observó una relación directa con el nivel de rugosidad y con la densidad, y el incremento en el flujo de oxígeno con la reducción en la tenacidad y la densidad de la película. Se obtuvieron capas protectoras de óxido de aluminio, a temperaturas promedio de 150 °C en el sustrato, con una estructura amorfa mezclada con pequeños cristales de óxido de aluminio cúbico.

La resistencia de los recubrimientos a la carburización se probó mediante termogravimetría en una atmósfera de metano y argón a 600 °C y 800 °C. Los resultados obtenidos de estos ensayos mostraron que el efecto del incremento del flujo de oxígeno no graduado con la aplicación de voltaje *bias* mejoró el desempeño de las películas. Las arquitecturas con estas características obtuvieron menores ganancias de masa. La ganancia de masa, se observó principalmente sobre la superficie en forma de partículas compuestas de carbono, sin embargo se observaron precipitaciones internas de carburos de cromo en algunas de las muestras. Las películas protectoras depositadas con capa de adhesión se fracturaron después de los ensayos de carburización en ambos valores de temperatura. Los análisis de difracción de rayos X de las muestras carburizadas indicaron la presencia de cristalinidad del óxido de aluminio, probablemente como producto de la transformación de la estructura amorfa.

En síntesis, se concluye que es factible la deposición de capas de óxido de aluminio con estructura amorfa, a través del pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados, y que las capas protectoras reducen el efecto de la carburización de la aleación.

ABSTRACT

A PVD-base method is proposed and developed to prevent HK40 Steel from Metal Dusting attack at high temperatures. This method is based on the design and development of a multilayer coating acting as a diffusion barrier against carburization. Al oxide/Al layers were deposited by dc reactive magnetron sputtering under several conditions to analyze the effect of the process parameters on the layers structure. The coating consisted of an adhesion layer, an oxygen-grade layer and an aluminum oxide layer, and was tested by thermogravimetry at 600 °C and 800 °C.

Most of the parameters seemed to have several effects on the films structure and this made it difficult to determine direct relations between properties and parameters. Among all the parameters, bias voltage was found to have mainly positive effects on the layer density and adherence of both, adhesion and protective layers. The power applied to the magnetron is related with surface roughness and a decrease in the toughness of the layers as a negative effect, but it is positively related with the sputtering in the plasma and the kinetic energy of the species.

An increase in the flow of oxygen provided the oxide layers with more protection against carburization, as it was demonstrated in the thermogravimetry tests since a less weight gain was obtained when tested. However it was found that greater values had major impact by decreasing layer toughness.

All of the protective layers presented an amorphous structure as the deposition temperatures in the substrate were about 150 °C. The characterization of these layers after carburization at 800 °C showed the presence of crystals of cubic aluminum oxide resulted from a probable phase transformation.

CONTENIDO

1	INTRODUCCIÓN	
1.1	Planteamiento detallado del problema.	13
1.2	Objetivos generales.	15
2	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	
2.1	Carburización Catastrófica, <i>Metal dusting</i> .	16
2.2	Mecanismos de <i>Metal Dusting</i> .	18
2.2.1	Mecanismos de <i>Metal Dusting</i> del hierro y aceros de baja aleación.	18
2.2.2	Mecanismos de <i>Metal Dusting</i> del níquel y aleaciones de níquel.	23
2.2.3	Mecanismos de <i>Metal Dusting</i> de los aceros austeníticos.	24
2.2.4	Efecto de los elementos metálicos en la termodinámica del <i>Metal Dusting</i> .	25
2.3	Métodos de Prevención del <i>Metal Dusting</i> .	29
2.3.1	Prevención por aleación con níquel y cromo.	29
2.3.2	Prevención por formación de capas de óxido por difusión superficial.	30
2.3.3	Aplicación de capas gruesas de óxidos.	31
2.3.4	Producción de trayectorias rápidas de difusión.	31
2.3.5	Prevención por adhesión de H ₂ S a la atmósfera carburizante.	32
2.4	Producción de Películas Delgadas por Deposición Física de Vapores, <i>PVD</i> .	34
2.4.1	Películas delgadas.	34
2.4.2	Deposición física de vapores.	34
2.4.2	El efecto de histéresis en el proceso de pulverizado.	34
2.4.3	Pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados.	36
2.4.4	El efecto de histéresis en el proceso de pulverizado.	39
2.4.5	Desarrollo de las películas durante el pulverizado.	40
2.5	Deposición de Películas de Al ₂ O ₃ por PVD.	43
2.5.1	Densidad y rugosidad de las películas.	43
2.5.2	Composición de las películas.	43
2.5.3	Cristalinidad de las películas.	45
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
3.1	Introducción	46
3.1.1	Preparación de las muestras.	47
3.1.2	Arquitectura de capas propuesta	48
3.2	Descripción del sistema de pulverizado.	50
3.2.1	Sistema de bombeo.	50
3.2.2	Sistema de suministro de gases.	52
3.2.3	Suministro de potencia.	52
3.2.4	Sistema de pulverizado.	52
3.2.5	Sistema de posicionamiento de las muestras.	53

	6
3.2.6 Sistema de monitoreo de vacío.	53
3.2.7 Medición de temperatura.	53
3.3 Deposición de Películas Delgadas.	54
3.3.1 Deposición de la capa de adhesión.	55
3.3.2 Deposición de la capa de óxido de aluminio con capa de adhesión.	56
3.3.3 Deposición de la capa de óxido de aluminio sin capa de adhesión.	57
3.4 Experimentos de Carburización.	59
3.5 Caracterización de las películas delgadas y de los ensayos de <i>Metal Dusting</i> .	62
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Capa de adhesión	63
4.1.1 Efecto de la potencia	63
4.1.2 Efecto del voltaje <i>bias</i> en la formación de la capa de adhesión	66
4.2 Sistema de capas de Al/óxido de aluminio graduado.	69
4.2.1 Efecto de la potencia en el magnetrón.	69
4.2.2 Efecto del voltaje <i>bias</i> .	73
4.2.3 Efecto del flujo de oxígeno.	79
4.2.4 Conclusiones sobre la deposición de las capas de óxido graduadas con capa de adhesión.	81
4.3 Sistema de capas graduadas de óxido de aluminio sin capa de adhesión.	82
4.3.1 Efecto del voltaje <i>bias</i> .	82
4.3.2 Efecto de la variación del flujo másico de oxígeno.	82
4.4 Sistema de capas no graduadas de óxido de aluminio sin capa de adhesión.	86
4.4.1 Efecto del voltaje <i>bias</i> .	86
4.4.2 Efecto del flujo de oxígeno.	90
4.5 Ensayos de termogravimetría a 800 °C en capas graduadas de óxido de aluminio.	91
4.6 Ensayos de termogravimetría a 800 °C en capas no graduadas de óxido de aluminio.	98
4.7 Ensayos de termogravimetría a 600 °C en capas graduadas de óxido de aluminio con capa de adhesión.	102
4.8 Ensayos de termogravimetría a 800 °C en capas graduadas de óxido de aluminio con capa de adhesión.	105
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	108
BIBLIOGRAFIA	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Ataque del Metal dusting en un tubo de calentador de una planta de reducción directa a 600 °C.	13
Figura 2.1	a) Carburización de la aleación 800 en CH ₄ -H ₂ a 800 °C, b) <i>Metal Dusting</i> de un tubo de acero austenítico 15Cr-35Ni.	17
Figura 2.2	Ilustración de los mecanismos de <i>Metal Dusting</i> del hierro, aceros de baja aleación, níquel y aleaciones de níquel.	19
Figura 2.3	Etapas de Metal Dusting en Fe observadas en TEM.	20
Figura 2.4	Mecanismos de Metal Dusting Tipo IV según la clasificación de Szkálos: Formación de nanotubos	21
Figura 2.5	Proceso de la fragmentación de la cementita por acumulación de grafito en los defectos de la cementita.	22
Figura 2.6	Modelo de difusión del carbono a través de los defectos de la cementita.	23
Figura 2.7	Etapas principales del proceso de <i>Metal Dusting</i> en las aleaciones de Ni y de los aceros de alta aleación.	24
Figura 2.8	Diagrama de Ellingham ($\Delta\mu_C$, T) para la formación de carburos de Ni, Fe y Cr.	26
Figura 2.9	Carburización de Ni, Fe, Cr en función de la temperatura, la fracción volumétrica y la presión total en atmósferas de CH ₄ .	28
Figura 2.10	Modelo atómico de la adsorción del azufre en: a) una superficie de Fe (100), b) Sección transversal en la dirección.	32
Figura 2.11	Termodinámica del efecto del azufre en <i>Metal Dusting</i> .	33
Figura 2.12	Etapas principales del proceso de deposición de películas delgadas por PVD.	35
Figura 2.13.	Procesos producidos por el bombardeo de iones durante el pulverizado.	36
Figura 2.14	Esquema del proceso del pulverizado reactivo por magnetrones.	37
Figura 2.15	a) Esquema del interior de un magnetrón no balanceado, b) Imagen de un magnetrón ensamblado.	38
Figura 2.16.	Configuración del campo magnético de un magnetrón no balanceado.	39
Figura 2.17	Ciclo de histéresis de la presión de gas reactivo.	40
Figura 2.18	Modelo de zonas de crecimiento cristalino en películas delgadas propuesto por Thornton.	41
Figura 2.19	Evolución del crecimiento cristalino: a) Nucleación, b) crecimiento de islas, c) coalescencia de islas, d) formación de granos, e) crecimiento de la película.	41
Figura 3.1	Muestras preparadas de acero HK40.	47
Figura 3.2	Micrografía del acero HK40.	48
Figura 3.3	Difractograma del acero HK40	48
Figura 3.4	Arquitectura propuesta para el revestimiento protector contra la carburización.	49
Figura 3.5	Sistema de PVD de pulverizado reactivo con magnetrones.	50
Figura 3.6	Sistema de PVD PRM del Tecnológico de Monterrey CEM.	51
Figura 3.7	Sistema de 3 magnetrones no balanceados.	52
Figura 3.8	Arreglo de la ubicación y orientación de las muestras en la cámara de vacío.	54
Figura 3.9	Etapas del proceso de deposición de las películas de adhesión y de óxido de Al.	55
Figura 3.10	Diagrama de la termobalanza para las pruebas de termogravimetría.	59
Figura 3.11	Etapas del proceso de termogravimetría.	59
Figura 3.12.	Detalle de la microbalanza Setaram Setsys Evolution.	60

Figura 3.13	Detalle del horno de la termobalanza.	61
Figura 4.1	Efecto de la potencia del magnetrón en la estructura de la capa de adhesión de aluminio sobre acero HK40.	64
Figura 4.2	Variación del voltaje y de la intensidad de corriente durante la formación de la capa de adhesión en función de la potencia del magnetrón.	65
Figura 4.3	Formación de la capa de adhesión de aluminio sobre HK40 en función del voltaje sobre el sustrato.	66
Figura 4.4	Variación del voltaje durante la formación de la capa de adhesión en función del voltaje <i>bias</i> negativo aplicado al sustrato.	67
Figura 4.5	Modelo de zonas de crecimiento cristalino en películas delgadas propuesto por Thornton. (Repetida)	68
Figura 4.6	Efecto de la potencia del magnetrón en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40.	70
Figura 4.7	Espectro de DRX de una capa de óxido de aluminio graduada sin la aplicación de voltaje <i>bias</i> .	71
Figura 4.8	Variación del voltaje durante el proceso de PVD en función del flujo de oxígeno.	72
Figura 4.9	Variación de la corriente eléctrica durante el proceso de PVD en función del flujo de oxígeno.	72
Figura 4.10	Efecto del voltaje <i>bias</i> en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40 con 55 W de potencia de magnetrón.	74
Figura 4.11	Efecto del voltaje <i>bias</i> en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40 con 70 W potencia en el magnetrón.	75
Figura 4.12	Película de Al/óxido de aluminio fracturada, depositada con -100 V (muestra 20).	76
Figura 4.13	Diagramas de DRX de haz rasante de una capa de óxido de aluminio graduada con la aplicación de voltaje <i>bias</i> de -100 V.	76
Figura 4.14	Variación del voltaje en función del voltaje <i>bias</i> durante la graduación del flujo de oxígeno durante los depósitos de las capas de óxido con capa de adhesión a 50W.	77
Figura 4.15	Variación de la corriente en función del voltaje <i>bias</i> durante la graduación del flujo de oxígeno durante los depósitos de las capas de óxido con capa de adhesión a 50 W.	78
Figura 4.16	Efecto de la cantidad de oxígeno en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40 con una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y un voltaje <i>bias</i> de -100 V.	80
Figura 4.17	Efecto del voltaje <i>bias</i> en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sin capa de adhesión con una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y un flujo de oxígeno de 3 cm ³ /s.	83
Figura 4.18	Efecto de la variación del flujo másico de oxígeno en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sin capa de adhesión con una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y sin voltaje <i>bias</i> .	84
Figura 4.19	Efecto de la variación del flujo másico de oxígeno en la capa graduada de óxido aluminio sin capa de adhesión con una presión de 3 Pa, un valor de potencia de 55 W y voltaje <i>bias</i> de -100V.	85
Figura 4.20	Efecto del voltaje <i>bias</i> en la formación de la capa de óxido aluminio no graduada y sin capa de adhesión a una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y un flujo de oxígeno de 3 cm ³ /s.	87

Figura 4.21	Diagrama de DRX de una capa de óxido de aluminio no graduada depositada sin capa de adhesión, sin voltaje <i>bias</i> , a 55 W, 3 Pa, y un flujo másico de oxígeno de 3 cm ³ /s.	88
Figura 4.22	Diagrama de DRX de una capa de óxido de aluminio no graduada depositada sin capa de adhesión, -100 V, a 55 W, 3 Pa, y un flujo másico de oxígeno de 3 cm ³ /s.	88
Figura 4.23	Efecto del flujo de oxígeno en la formación de la capa no graduada de óxido aluminio, no hay capa de adhesión, la presión es a 3 Pa, una potencia de 55 W y un voltaje <i>bias</i> de -100V.	89
Figura 4.24	Diagrama de DRX de una capa de óxido de aluminio no graduada depositada sin capa de adhesión, -100 V, a 55 W, 3 Pa, y un flujo másico de oxígeno de 5 cm ³ /s.	90
Figura 4.25	Ganancias de masa de las películas graduadas sin capa de adhesión en las pruebas de termogravimetría a 800 °C durante 50 horas en una atmósfera de CH ₄ y Ar.	91
Figura 4.26	Muestras sometidas a ensayos de termogravimetría a 800 °C durante 50 horas.	92
Figura 4.27	Carburización de las capas de óxido de aluminio depositadas con diferentes flujos de oxígeno.	93
Figura 4.28	Mapas de elementos de las secciones transversales de las muestras carburizadas.	95
Figura 4.29	Diagrama difracción de rayos X de una película de óxido de aluminio expuesta a una prueba de termogravimetría a 800 °C.	96
Figura 4.30	Diagrama difracción de rayos X de una película de óxido de aluminio expuesta a un aprueba de termogravimetría a 800 °C.	96
Figura 4.31	Diagrama difracción de rayos X de una película de óxido de aluminio expuesta a un aprueba de termogravimetría a 800 °C.	97
Figura 4.32.	Ganancias de masa de una película graduada y otra no graduada sin capa de adhesión en pruebas de termogravimetría a 800 C durante 50 h en una atmósfera de CH ₄ y Ar.	98
Figura 4.33.	Muestra con capa de óxido de aluminio graduado sometidas a ensayos de termogravimetría a 800 °C durante 50 horas	99
Figura 4.34	Carburización de películas de óxido de aluminio graduado y no graduado mediante ensayos de termogravimetría a 800 °C durante 50 h.	100
Figura 4.35	Composición elemental de las secciones transversales de las muestras	101
Figura 4.36	Curvas de ganancia de masa durante la carburización a 600 °C en una atmósfera de CH ₄ + Ar de una muestra de HK40 no recubierta y una recubierta con Al/óxido de aluminio.	102
Figura 4.37	Resultados de los ensayos de TG a 600 °C durante 50 h en una atmósfera de metano.	103
Figura 4.38.	Espectro de DRX de una muestra de HK40 expuesta a un ensayo de termogravimetría durante 50 h en una atmósfera de metano a 600 °C.	104
Figura 4.39	Gráficas de termogravimetría a 800 C de películas de óxido de aluminio depositadas sobre capas de adhesión.	105
Figura 4.40	Películas de óxido de aluminio depositadas con capa de adhesión en ensayos de termogravimetría a 800 °C.	106

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1	Energía libre de formación de carburos.	27
Tabla 2.2	Potenciales químicos de las reacciones carburizantes.	27
Tabla 2.3	Algunas aplicaciones de las películas delgadas.	34
Tabla 2.4	Principales características de los procesos de deposición de películas delgadas por PVD.	35
Tabla 2.5	Deposición de capas de óxido de aluminio por varios métodos de PVD.	43
Tabla 3.1	Composición química porcentual del acero HK40.	47
Tabla 3.2	Parámetros del proceso de PVD de las capas de adhesión y de óxido de aluminio.	49
Tabla 3.3.	Condiciones experimentales para el efecto de la potencia en la capa de adhesión.	55
Tabla 3.4	Condiciones experimentales para el efecto del voltaje <i>bias</i> en la capa de adhesión.	56
Tabla 3.5	Valores experimentales para la deposición de la capas de óxido de aluminio graduada variando la potencia.	56
Tabla 3.6	Valores experimentales para la deposición de la capas de óxido de aluminio graduada variando el voltaje <i>bias</i> .	57
Tabla 3.7	Análisis de la variación del flujo de oxígeno en la capa de óxido de aluminio graduada con capa de adhesión.	57
Tabla 3.8	Variación del voltaje <i>bias</i> en la deposición de la capa de óxido de aluminio graduada sin capa de adhesión.	58
Tabla 3.9	Variación del flujo de oxígeno en la deposición de la capa de óxido de aluminio graduada sin capa de adhesión.	58
Tabla 3.10	Variación del voltaje <i>bias</i> en la deposición de la capa de óxido de aluminio no graduada sin capa de adhesión.	58
Tabla 3.11	Condiciones experimentales de los ensayos de carburización de las muestras no revestidas.	60
Tabla 3.12	Parámetros de los experimentos de carburización de las arquitecturas principales	61
Tabla 4.1	Condiciones de depósito de las capas de adhesión en función del voltaje <i>bias</i> .	67

1 INTRODUCCIÓN

La corrosión catastrófica producida por carburización a altas temperaturas, conocida como *Metal Dusting*, causa severos daños en componentes fabricados con aleaciones de Fe, Co y Ni utilizados en reactores nucleares o en equipos de las industrias siderúrgica, petroquímica y termoquímica [1-4]. Las fallas en los procesos y las consecuentes pérdidas económicas y causadas por este tipo de corrosión han propiciado, durante décadas, el estudio de este fenómeno. Las dos líneas principales de investigación sobre el *Metal dusting* se han enfocado, primero, en comprender los mecanismos de corrosión y; segundo, en tratar de prevenirlo. Ambos enfoques han conducido a la propuesta de teorías para desarrollar un modelo del proceso de corrosión en las aleaciones más usadas en las industrias antes citadas, y sobretodo, a desarrollar métodos de prevención. La explicación del fenómeno aún no está completamente establecida, ya que se manifiesta de diferentes formas y su evolución e impacto dependen de la composición de la aleación, de la composición de la atmósfera carbónica y del intervalo de temperatura de los procesos.

Actualmente, los esfuerzos para prevenir el *Metal Dusting* se han orientado a la creación de aleaciones cada vez más resistentes [5, 6] y a la aplicación de tratamientos superficiales que limiten la difusión del carbono. La presencia de capas de óxidos, producidas naturalmente durante el proceso de carburización de algunas aleaciones [1, 10], mostraron los primeros indicios de resistencia a la difusión del carbono a través de las capas de óxido de cromo, este suceso dio origen a otra línea de investigación para desarrollar tratamientos superficiales que faciliten la difusión del cromo hacia la superficie [7-9]. Por otra parte, los óxidos de aluminio, cromo y silicio han sido probados experimentalmente como materiales impermeables a la difusión del carbono a altas temperaturas [11-13], sin embargo, debido a la presencia de fallas o fracturas, las capas pierden su naturaleza protectora y eventualmente se presenta la carburización.

En la misma dirección, con la intención de prevenir la carburización, se han desarrollado métodos tecnológicos, como los de deposición física de vapores (*PVD por sus siglas en inglés*), para generar revestimientos de óxido protectores en la superficie de los componentes.

La fabricación de películas delgadas mediante pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados, podría dar una solución promisoría al problema de este tipo de corrosión, incluso, ya existen propuestas de prototipos de equipos para depositar los revestimientos por PVD en tubos entre 12 y 20 mm de diámetro [14].

Respecto a la carburización de las aleaciones susceptibles a *Metal Dusting*, las cuales ya han sido estudiadas durante cuatro décadas [15], se ha considerado a la aleación HK40 en este tema de investigación debido a su uso en las industrias petroquímica y siderúrgica.

El propósito de este trabajo será analizar los mecanismos de corrosión de esta aleación [16-20] y desarrollar un recubrimiento por PVD anti-carburizante basado en óxidos de aluminio. Hasta ahora no se ha desarrollado un recubrimiento por pulverizado reactivo con corriente directa que prevenga la carburización por metal dusting, sin embargo, se han desarrollado otros tipos de procesos de deposición de películas basadas en óxidos en la misma dirección. Las ventajas de este método es la versatilidad que tiene para ser controlado y de esta manera se pueda modificar la estructura de las capas. Con el diseño de la arquitectura se pretende detener la difusión de carbono manteniendo la estabilidad térmica y mecánica del recubrimiento.

1.1 PLANTEAMIENTO DETALLADO DEL PROBLEMA

El presente trabajo de investigación propone una solución para reducir los efectos de *Metal Dusting* del acero HK40. Este acero se utiliza en la fabricación de tuberías empleadas en la industria siderúrgica y en el refinamiento de hidrocarburos donde se exponen a carburización a altas temperaturas. Los tubos conducen mezclas de gases ricos en carbono, gas responsable de la corrosión de las paredes internas del tubo, los cuales eventualmente causarán la falla del material.

En figura 1.1, se muestran los efectos del *Metal Dusting* en un tubo de HK40 de un calentador en el proceso de reducción directa, en la imagen a) se aprecian los efectos de la desintegración de las paredes del tubo en forma de picaduras, y en la imagen b) se observa la sección transversal de una zona carburizada, en el fondo de las picaduras se aprecia la formación de coque, ambos son consecuencia del *Metal Dusting*.

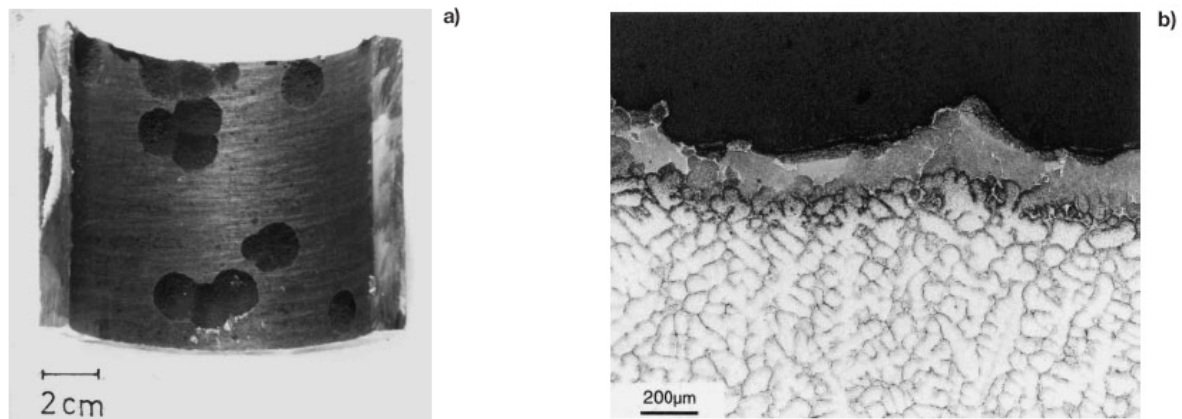


Figura 1.1 Ataque del Metal dusting en un tubo de calentador de una planta de reducción directa a 600 °C [22]. a) Sección de un tubo de HK40 con picaduras profundas, b) Sección transversal que muestra la zona carburizada.

Como una primera etapa de esta investigación se ha considerado solamente diseñar y desarrollar recubrimientos multicapas por PVD que prevengan o reduzcan la difusión del carbono en el acero HK40. Una parte de la propuesta de la solución es desarrollar sistemáticamente un recubrimiento, basado en óxidos de aluminio, que tenga las propiedades mecánicas y térmicas idóneas para evitar la carburización en un amplio intervalo de temperaturas (400°C-800°C). Los recubrimientos se depositarán sobre pequeñas placas de HK40. Aunque es tecnológicamente importante, en el presente trabajo, no se considerará en esta etapa el desarrollo de un sistema para producir recubrimientos protectores en las paredes internas de los tubos. Sin embargo esta es una de las avenidas del proyecto de investigación donde se encuentra inmersa esta tesis.

La propuesta de utilizar métodos de PVD se debe a las características del proceso como la deposición a bajas temperaturas y a que con el control de los parámetros del proceso se puede

modificar la estructura de las películas y obtener recubrimientos con propiedades orientadas a aplicaciones específicas. Para el caso de la carburización, los recubrimientos deben desempeñarse como barreras de difusión y por tanto la estabilidad térmica y mecánica, la adherencia y la densidad resultan de primordial importancia

El método de PVD que se propone para obtener los recubrimientos de óxido de aluminio, es el pulverizado reactivo con magnetrones no-balanceados utilizando corriente directa. Específicamente, una de las ventajas de este proceso es que, durante la deposición, se puede regular la cantidad de oxígeno que reaccionará con el aluminio para formar la capa de óxido y de esta manera producir capas con composición graduada. Sin embargo, el uso de un flujo de oxígeno no adecuado, puede conducir a la formación de capas de óxido sobre la fuente de aluminio y reducir la eficiencia del proceso o causar ciclos de histéresis que desestabilicen el proceso afectando otras variables, como la presión y el voltaje. La estrecha relación entre la estructura y propiedades de las películas requiere que se analicen profundamente los efectos que algunos parámetros del proceso de pulverizado tienen sobre la estructura como: la potencia aplicada al magnetrón, el voltaje *bias* aplicado al sustrato y el flujo de oxígeno; de esta manera se podrá establecer el intervalo de valores para la deposición sistemática de los recubrimientos que tengan alto desempeño.

En la fase del desarrollo de los recubrimientos, se contempla producir las siguientes arquitecturas:

1. Capas de Al/Al_2O_3 *graduado*/ Al_2O_3 para aplicaciones a temperaturas menores a los 600 °C.
2. Capas de Al_2O_3 *graduado*/ Al_2O_3 para aplicaciones a temperaturas entre 600 °C – 800 °C.
3. Capas de Al_2O_3 *no graduado* para aplicaciones a temperaturas entre 600 °C – 800 °C.

La primera arquitectura multicapas consistirá en una capa de adhesión de aluminio que adhiera la capa graduada de óxido de aluminio al sustrato de HK40. La adhesión debe garantizarse en todo el intervalo de temperatura de las pruebas de carburización. La segunda estará constituida por una capa de soporte graduada y la capa protectora, inicialmente la capa graduada funcionará también como capa adhesión debido a la limitación del uso de aluminio puro como adherente, y la tercera solamente por la capa protectora sin graduación, para ello, los esfuerzos se enfocarán en obtener una capa adherente y densa.

La función de la película protectora será la de reducir la carburización con metano entre 600 °C – 800 °C. La graduación de la capa de soporte mecánico mejorará la capacidad del transporte de carga debido a la transición entre las propiedades de la capa de óxido, alta dureza y rigidez, a las del sustrato, más suave y más flexible [21]. Además, también reducirá los efectos relacionados con la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del sustrato y la capa protectora.

La evaluación estructural de las películas se realizará mediante microscopía electrónica de barrido, microanálisis por dispersión de energía (*EDS por sus siglas en inglés*), con difracción de rayos X. La resistencia a la carburización se evaluará a través de termogravimetría en el intervalo de temperatura de 600 °C a 800 °C en atmósferas de metano.

1.2 OBJETIVOS GENERALES

El objetivo principal es funcionalizar la superficie de materiales para protegerlos en ambientes con atmósferas carburizantes, para ello se considera:

1. Diseñar y producir películas delgadas multicapas de óxido de aluminio, mediante la deposición física de vapores asistida por plasma, para prevenir la carburización del acero HK40 a temperaturas entre 600 °C y 800 °C.
2. Establecer los parámetros de proceso para la deposición óptima tanto de las capas de adhesión de aluminio como de las capas de óxido de aluminio para obtener capacidad protectora.
3. Caracterizar la estructura de las películas de adhesión y de óxido de aluminio para establecer la relación entre los parámetros del proceso de deposición y las propiedades químicas, térmicas y mecánicas.
4. Evaluar el desempeño de las películas protectoras mediante ensayos de termogravimetría.

2 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 CARBURIZACIÓN CATASTRÓFICA, *METAL DUSTING*

La carburización y la carburización catastrófica o *Metal Dusting* por su traducción al inglés, es un proceso de corrosión causado por la deposición y difusión de carbono al interior de aleaciones expuestas en atmósferas carbónicas a altas temperaturas. Las condiciones bajo las que ambos ocurren y los efectos producidos por ambos procesos son diferentes [22, 24]. En síntesis, la carburización, como proceso corrosivo, ocurre entre 800 °C y 1200 °C en presencia de atmósferas donde la actividad carbónica es menor que uno, y el *Metal Dusting* entre 400 °C y 900 °C en actividades carbónicas mucho mayores a uno. Los daños causados por la carburización se manifiestan en cambios estructurales que demeritan las propiedades superficiales de los materiales. Una característica particular del *metal dusting* es que, además, produce la desintegración de las aleaciones en una mezcla pulverizada de coque y partículas metálicas, y por ello se le referencia como “carburización catastrófica”. Ambos procesos eventualmente producen fallas en los materiales afectados.

En la figura 2.1, se exhiben ejemplos representativos de los daños producidos en ambos casos, en a) se muestra la falla por fractura de un componente de aleación 800 causada por carburización y la precipitación excesiva de carburos, en b) se muestra la desintegración de un acero austenítico producida por *metal dusting*.

El impacto principal del *metal dusting* es en el sector industrial, especialmente en las industrias siderúrgica y petroquímica, en equipos y componentes expuestos a atmósferas con altas concentraciones de carbono y altas temperaturas.

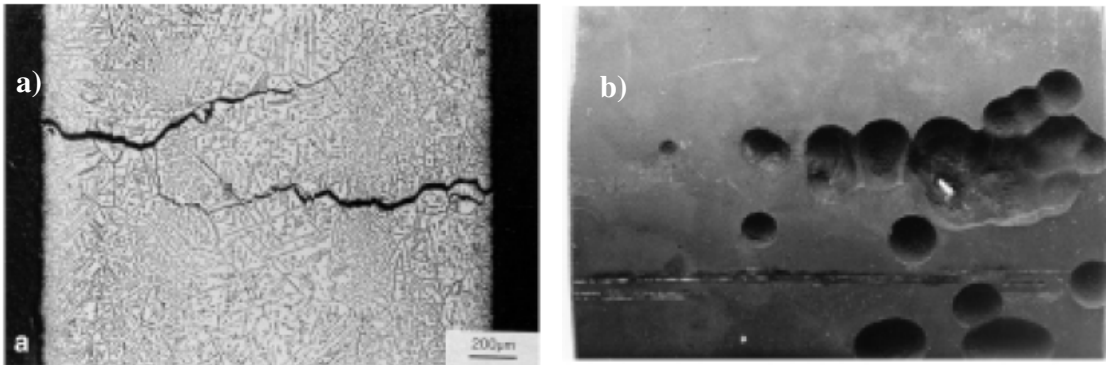


Figura 2.1 a) Carburización de la aleación 800 en $\text{CH}_4\text{-H}_2$ a $800\text{ }^\circ\text{C}$, b) *Metal Dusting* de un tubo de acero austenítico 15Cr-35Ni [1].

Según Grabke [1], en mayoría de las aplicaciones industriales las reacciones relacionadas con la carburización son:

- 1) $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$,
- 2) $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$
- 3) $\text{CH}_4 = 2\text{H}_2 + \text{C}$

y los materiales expuestos a *metal dusting* más afectados por estas reacciones son: el hierro [22, 26], aceros de baja aleación [9, 22], aceros de alta aleación [22, 26], níquel, aleaciones de níquel [22-28], aleaciones de cromo-níquel [29, 30] y aleaciones de cobalto [31]. Los procesos donde se ha investigado este fenómeno y dónde se reportan las fallas principales son:

1. En intercambiadores de calor hechos de aleación 800 expuestos a atmósferas de $\text{CO} + \text{H}_2$, entre $350\text{-}575\text{ }^\circ\text{C}$ [32].
2. En calentadores de gas de HK40 en las plantas de reducción directa con atmósferas de $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$ [33].
3. En refinerías en tubos de acero al 2.25Cr, 5Cr, 9Cr, $600\text{ }^\circ\text{C}$ [32, 33].
4. En hornos de reducción directa de aleación 800 en atmósferas de $\text{H}_2\text{-CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ entre $400\text{-}500\text{ }^\circ\text{C}$ [32].
5. En intercambiadores de calor de aleación 601 para la producción de amoníaco [32, 34].
6. En los tubos de HK40 en el proceso de pirólisis de etileno [16].
7. En tubos de aleación 600 en plantas reformadoras de metano [4].

2.2 MECANISMOS DE *METAL DUSTING*

Los estudios y análisis de los mecanismos de *metal dusting* demuestran que la evolución del proceso depende de varios factores como: el tipo de aleación, la presión, la temperatura y la composición de la atmósfera [22, 24-26]. Los productos y los mecanismos de corrosión varían de acuerdo con estos factores y esto dificulta poder establecer un modelo único del proceso que lo explique en todos los casos. Para establecer o diseñar métodos de prevención es importante conocer las condiciones y los mecanismos en los que se presenta el fenómeno en las aleaciones y aplicaciones principales. En la siguiente sección se detallan los mecanismos de *metal dusting* que ocurren en las aleaciones más utilizadas en los procesos industriales.

2.2.1 MECANISMOS DE *METAL DUSTING* DEL HIERRO Y ACEROS DE BAJA ALEACIÓN

Grabke [22] y Szakálos [26] han propuesto modelos para explicar los mecanismos de *metal dusting* en hierro y aceros de baja aleación. Ambos coinciden en que el mecanismo que se presenta en este tipo de aleaciones está basado en la descomposición del carburo $M_3C = 3M + C$. En general, Szakálos lo clasifica como Mecanismo Tipo I, en este caso, se refiere a la descomposición de la cementita (Fe_3C), para el caso del níquel o aleaciones de níquel sería la del Ni_3C .

En la figura 2.2, se muestran las etapas principales del mecanismo que ocurre en el hierro y los aceros de baja aleación según Grabke [22], las cuales se describen a continuación:

1. Difusión del carbono en la matriz metálica

El carbono producido a partir de la atmósfera carbónica se adsorbe para después difundir desde la superficie de la aleación. La actividad carbónica en la atmósfera es mayor a uno. Véase la figura 2.2 (a).

2. Formación interna de carburos: Crecimiento de la cementita

En esta etapa, el Fe reacciona con el carbono disuelto en la matriz metálica y se forma cementita, principalmente en la superficie, aunque también se forma en las fronteras de grano donde crece hacia el interior de la fase metálica, véanse la figura 2.2 (b) y la figura 2.3 (a).

3. Descomposición de la cementita

La cementita formada en la superficie actúa como barrera de difusión contra el carbono, el cual ahora se adsorbe y se deposita sobre la cementita, véase la figura 2.2 (c), la actividad carbónica en la interfase entre la cementita y el depósito de carbono se reduce a uno,

condición para el equilibrio con el grafito, pero no para la cementita, la cual se vuelve inestable y se descompone en Fe y C, véase la figura 2.3 b), de acuerdo con la reacción:

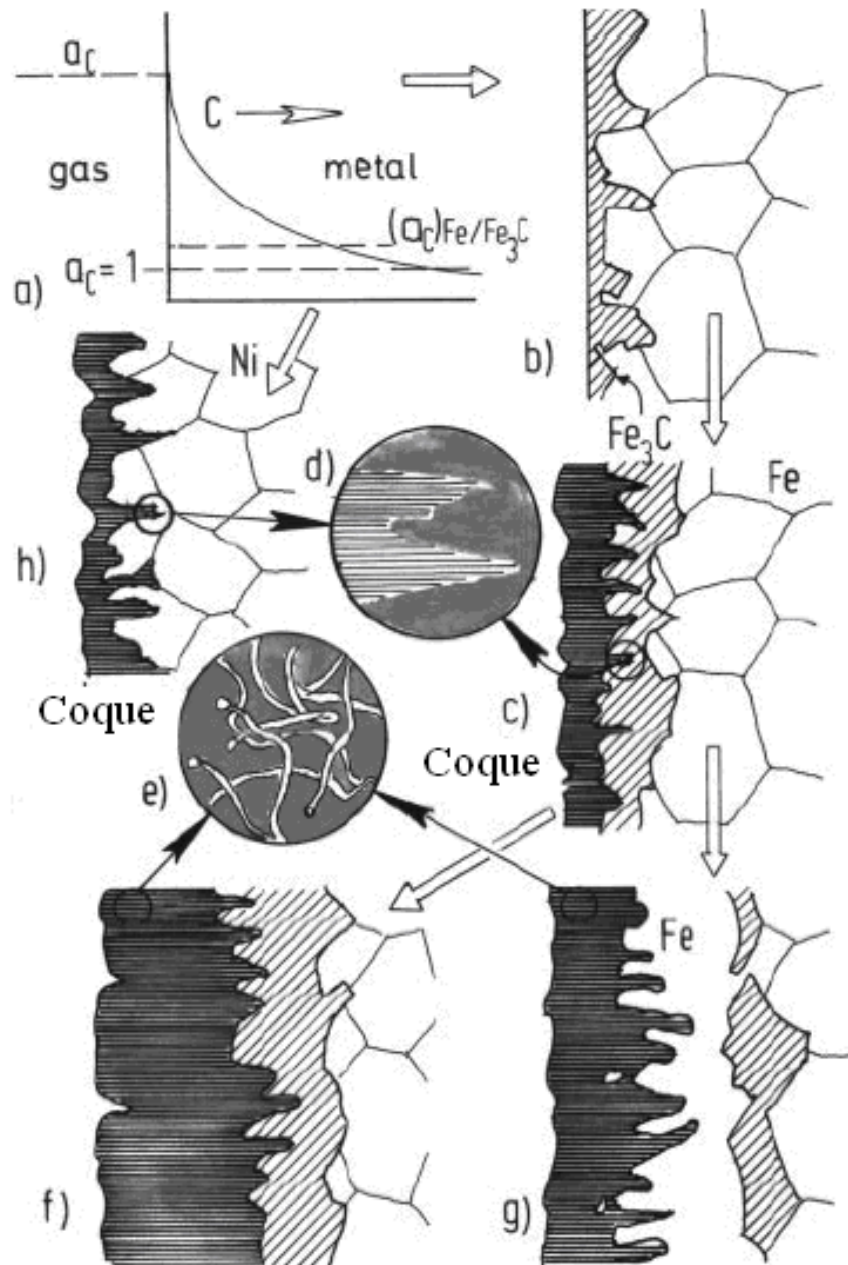
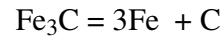


Figura 2.2 Ilustración de los mecanismos de *Metal Dusting* del hierro, aceros de baja aleación, níquel y aleaciones de níquel [22].

4. Formación de Coque

Los átomos de carbono, producto de la desintegración de la cementita, forman cristales de grafito que crecen *verticalmente* hacia la cementita, este proceso se muestra en la figura 2.2 (d) y en la figura 2.3 (c), mientras que los átomos de Fe, difunden hacia la superficie a través del grafito y se aglomeran para formar partículas finas de aproximadamente 20 nm de diámetro.

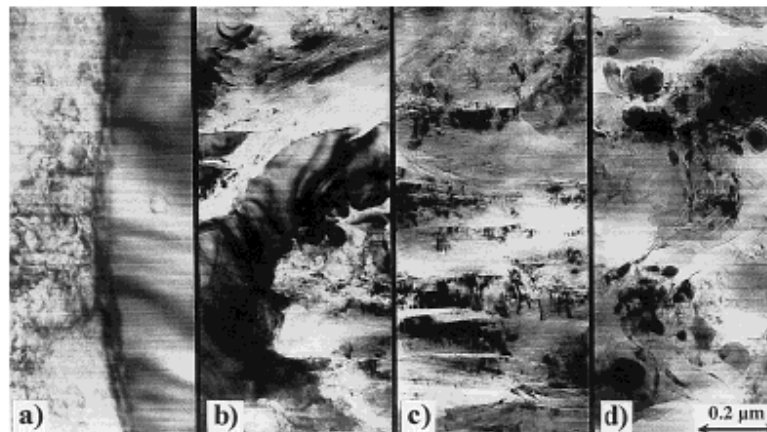


Figura 2.3 Etapas de Metal Dusting en Fe observadas en TEM [36]:
 a) Interfase Fe/Fe₃C, b) Descomposición de Fe₃C, c) Formación de grafito,
 d) Depósito de coque.

La difusión del carbono a través de estas partículas cataliza el crecimiento de grafito en forma de filamentos, como se muestra en la figura 2.2 (e). La formación de estos filamentos constituye el mecanismo clasificado por Szakálos [26] como Mecanismo Tipo IV, Formación de Nanotubos. A diferencia de Grabke, Szakálos estimó que el tamaño de las partículas catalizadoras es de mayor tamaño, aproximadamente 150 nm.

La fragmentación continua de las partículas de hierro (por el mecanismo I) las vuelve cada vez más pequeñas, de tal forma que ya no ocurre más precipitación de grafito en su interior, pero sí sobre su superficie. Estas partículas actúan como catalizadores del proceso de *metal dusting*, ya que disocian las moléculas de gas y el carbono precipita como grafito en su superficie iniciando la formación de nanotubos. En la figura 2.4, se muestra esquemáticamente una partícula de cementita expuesta a una atmósfera de CO + H₂. una molécula de CO se disocia y el carbono es adsorbido por la cementita, el átomo de carbono migra hacia la zona sobre la partícula donde la actividad carbónica es menor y constituye la formación del nanotubo.

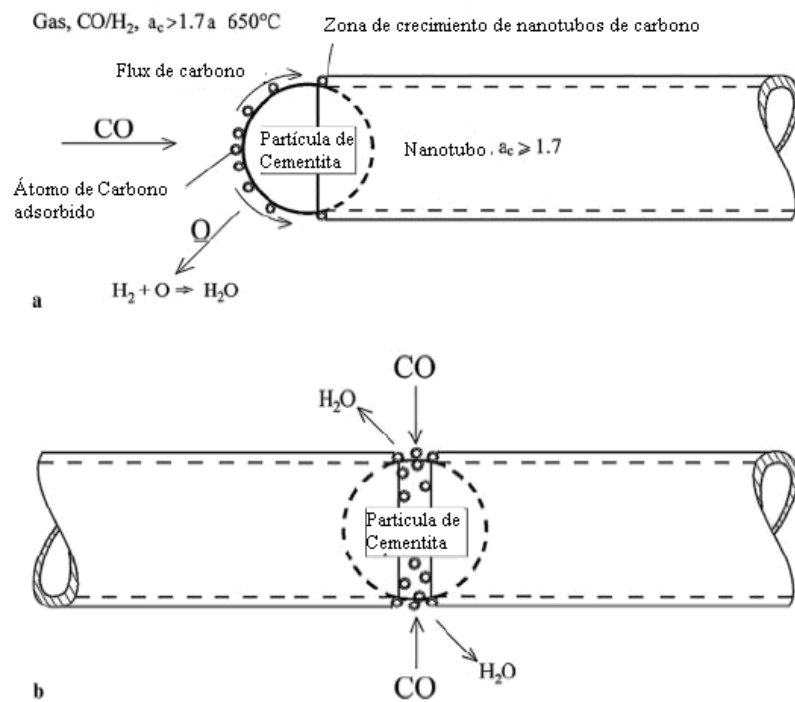


Figura. 2.4 Mecanismo de Metal Dusting Tipo IV según la clasificación de Szakálos: Formación de nanotubos de carbono [26].

Grabke observó que a temperaturas mayores a los 700 °C, el Fe derivado de la descomposición de la cementita no forma finas partículas sino una capa a través de la cual el carbono difunde hacia el exterior, de esta manera, el proceso del *metal dusting* queda controlado por la difusión de carbono a través de la ferrita, o a temperaturas mayores, a través de la austenita. En este último proceso, la interfase grafito/metal se vuelve inestable, el carbono difunde dentro de la capa de metal desintegrándola, la figura 2.2 g) muestra esta parte del proceso. Szakálos clasifica esta grafitización, como el Mecanismo Tipo II y lo asocia con la desintegración directa de la aleación por la formación interna del grafito. Este mecanismo fue observado por Grabke a temperaturas entre 900 °C y 1000 °C en atmósferas de $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ y actividades carbónicas mayores a uno. En este caso, no hubo formación de cementita [22, 24] que propiciara la desintegración del material, sino que el carbono difunde a través de la austenita hacia la superficie donde se precipita en forma de grafito. El crecimiento de grafito dentro de la fase metálica produce la desintegración del material.

Wei y Pippel [36] comprobaron mediante experimentación con hierro, que a temperaturas entre 400 °C – 600 °C, con actividades carbónicas extremadamente altas, $a_c = 4580$, se forma además de la cementita, el carburo de Hägg, Fe_5C_2 , un carburo metaestable que se descompone en la forma $\text{Fe}_5\text{C}_2 \rightarrow 5\text{Fe} + 2\text{C}$. La formación de este carburo no se aprecia en el hierro expuesto a actividades carbónicas intermedias [22].

Zeng y Natesan [33] analizaron el proceso de *metal dusting* en Fe y en aleaciones de Fe-Al por espectroscopía de Raman y propusieron un mecanismo diferente a los de Grabke y Szakálos. En la figura 2.5 se muestra el modelo de Zeng, la formación de la cementita produce un incremento de volumen de aproximadamente 10%, esta expansión crea defectos en la cementita por donde el carbono difunde y precipita como grafito provocando que las partículas metálicas y de cementita se separen en partículas nanométricas contenidas posteriormente en el coque.

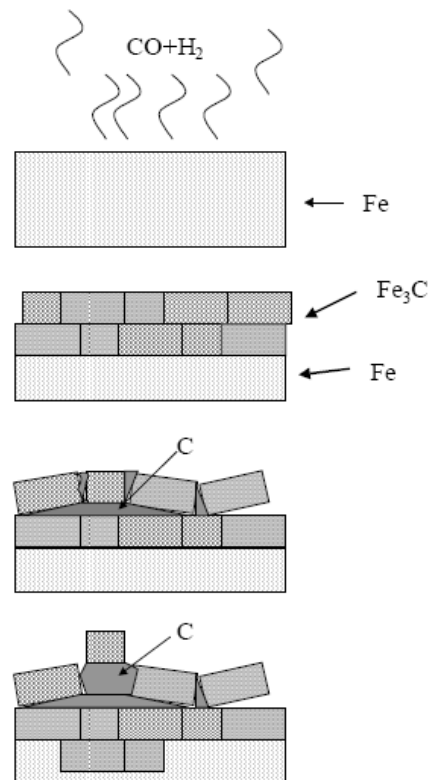


Figura 2.5 Proceso de la fragmentación de la cementita por acumulación de grafito en los defectos de la cementita [33].

A diferencia de Grabke [22] y Szakálos [26], establecen que la fase contenida en el coque en forma de finas partículas es la cementita y no el Fe y que la cementita es un producto final y no un compuesto intermedio en el proceso de *metal dusting* de las aleaciones Fe. Así, la descomposición de la cementita no es una condición necesaria para que se inicie la desintegración sino que funge como un solvente y catalizador para la difusión y cristalización del carbono. En la figura 2.6, se muestra este mecanismo, se forman dos compuestos de carbono, el primero es el depósito de carbono en la superficie del hierro (coque), con una estructura amorfa, y el otro cristaliza dentro del metal por la difusión del carbono a través de la cementita.

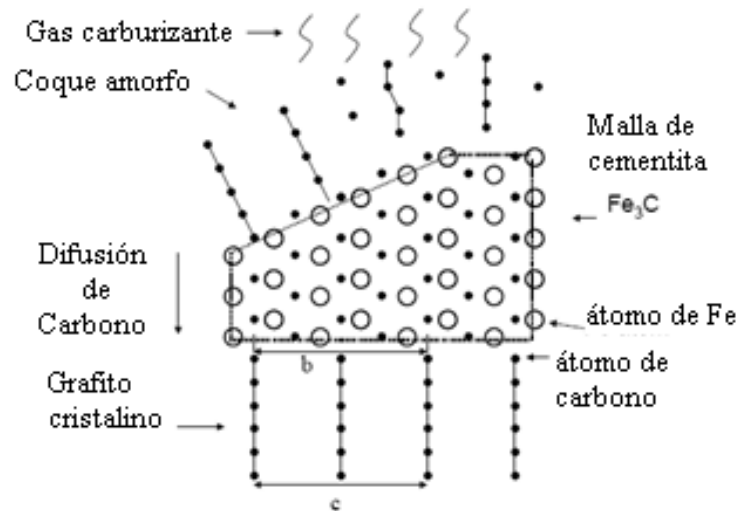


Figura 2.6 Modelo de difusión del carbono a través de los defectos de la cementita [33].

2.2.2 MECANISMOS DE *METAL DUSTING* DEL NÍQUEL Y ALEACIONES DE NÍQUEL

Grabke [22] observó que en el níquel y en las aleaciones de níquel se presenta el mismo mecanismo de *metal dusting* que para el hierro a temperaturas mayores a los 900 °C. La desintegración de estas aleaciones se realiza a través del crecimiento de grafito dentro de la solución sólida sobresaturada, véase la figura 2.2 (h).

El ataque a estas aleaciones depende de la orientación cristalina del grafito al formarse en la superficie. En los planos (100) el grafito cristaliza *verticalmente* y sus capas crecen dentro de la fase metálica causando la desintegración del material [22, 36]. Szakálos [26] observó este mecanismo en las aleaciones de níquel y lo clasificó como Mecanismo Tipo II, además propuso otro mecanismo, el Mecanismo Tipo III, que afecta a los aceros de alta aleación y aleaciones de Ni. En este mecanismo la oxidación selectiva de los carburos aleados conduce a la desintegración continua de los productos de la corrosión en partículas nanométricas. En la figura 2.7 se muestran brevemente las etapas del mecanismo de *metal dusting* presente en las aleaciones de níquel, las etapas son:

- a) Difusión de carbono.
- b) Formación interna de carburos.
- c) Nucleación interna de grafito.
- d) Formación de coque, compuesto por filamentos de grafito y partículas de metal, óxido y carburo.

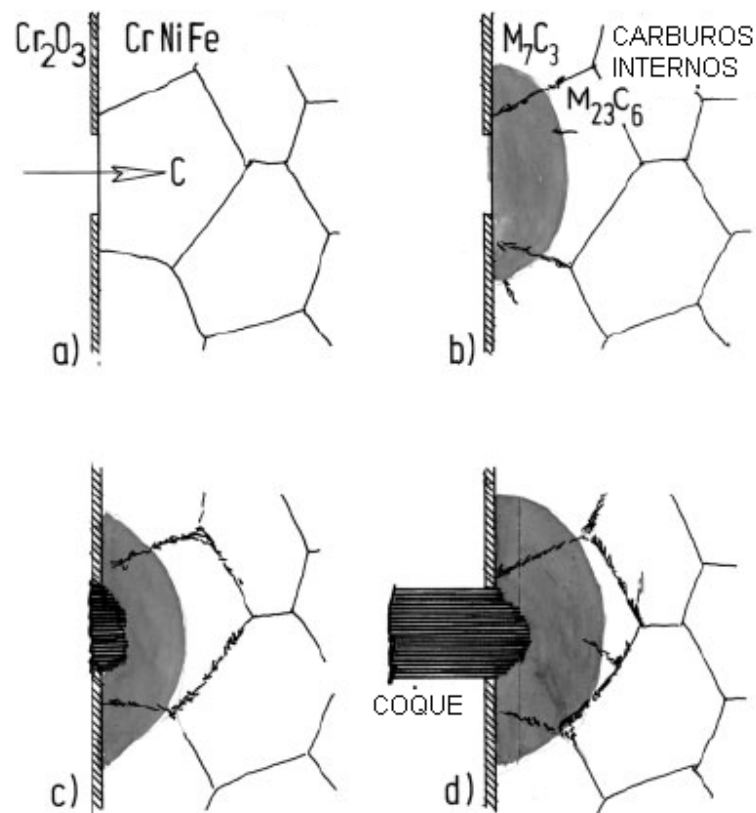


Figura 2.7 Etapas principales del proceso de *Metal Dusting* en las aleaciones de Ni y de los aceros de alta aleación. a) Difusión del carbono, b) Formación interna de carburos, c) Nucleación interna de grafito. d) Formación de coque [22].

Szakálos estableció que rara vez ocurre un sólo mecanismo de *metal dusting* en los aceros, por ejemplo, los tipos II y III ocurren conjuntamente en las aleaciones de Ni y en los aceros inoxidables austeníticos [23, 26].

2.2.3 MECANISMOS DE *METAL DUSTING* DE LOS ACEROS AUSTENÍTICOS (HK40)

En esencia, los mecanismos de *metal dusting* de los aceros de alta aleación, como los aceros al Cr, son los mismos que se presentan en las aleaciones de níquel [22] y son los que se muestran en la figura 2.7. La difusión de carbono crea una zona de carburos estables, de los tipos MC, $M_{23}C_6$, M_7C_3 , los cuales se transforman a óxidos y espinelas (Cr, Fe) durante el proceso de *metal dusting*. Los óxidos obtenidos de esta transformación, no son como los óxidos formados en la superficie, sino que son porosos y por tanto no protectores. Szakálos clasificó a este mecanismo como Mecanismo Tipo III.

El mecanismo de *metal dusting* de estos aceros es el siguiente:

1. Carburización y formación de carburos, inicialmente $M_{23}C_6$, y después M_7C_3 y M_3C en actividades carbónicas elevadas.
2. Disolución completa de los carburos por oxidación selectiva (Mecanismo tipo III).
3. Fragmentación de la capa de austenita debido al crecimiento interno del grafito (mecanismo tipo II).
4. Formación de nanotubos de carbono (Mecanismo IV) catalizada por la presencia de nanopartículas de cementita.

2.2.4 EFECTO DE LOS ELEMENTOS METALICOS EN LA TERMODINÁMICA DEL *METAL DUSTING*

Los elementos Ni, Fe y Cr tienen un papel muy importante en la evolución o la prevención del *metal dusting* ya que constituyen a la mayoría de las aleaciones susceptibles al *metal dusting*. La forma en que intervienen en la prevención a través de aleaciones se revisará en la siguiente sección, por ahora, se revisarán los efectos de estos elementos en la termodinámica del *metal dusting* considerando su potencial para la formación de carburos, a través de los cuales, podría ocurrir la desintegración metálica.

Yin [24] analizó el papel del Ni, Fe y Cr en la termodinámica de la carburización y del *metal dusting*, utilizó diagramas de Ellingham para determinar los intervalos de temperatura en los que ocurre la carburización de estos elementos y determinar el grado de estabilidad de los mismos. Las observaciones de Yin concluyen que el *metal dusting* es un proceso dinámico que depende no sólo de la temperatura, sino también de la proporción volumétrica de los componentes de la atmósfera y de la presión total.

Para explicar uno de los casos analizados por Yin, considérese la figura 2.8, en ella se muestra el potencial químico del carbono para la formación de los carburos ($\Delta\mu_C = \Delta G^\circ$) de Ni, Fe y Cr expuestos a una atmósfera 10% $CH_4 - H_2$ a una presión de 1 atm.

En la tabla 2.1 se muestra las energías de Gibbs de los carburos en función de la temperatura, y en la tabla 2.2 se muestra el potencial químico para la reacción $CH_4 = C + 2H_2$, en función de la temperatura, de la fracción volumétrica del metano y de la presión total.

En la figura 2.8, para el caso del Fe, se muestran cuatro zonas (I, II, III y IV) para explicar la formación y estabilidad de la cementita en función de la temperatura.

En la zona I, ($T < 690 \text{ }^\circ\text{C}$), ($a_{Fe_3C} > a_c > a_{gas}$), el potencial de la atmósfera (a_{gas}), es menor que el del grafito (a_c) y que el de la cementita (a_{Fe_3C}), en esta zona no hay formación de cementita ni de grafito, por tanto no ocurriría *metal dusting*.

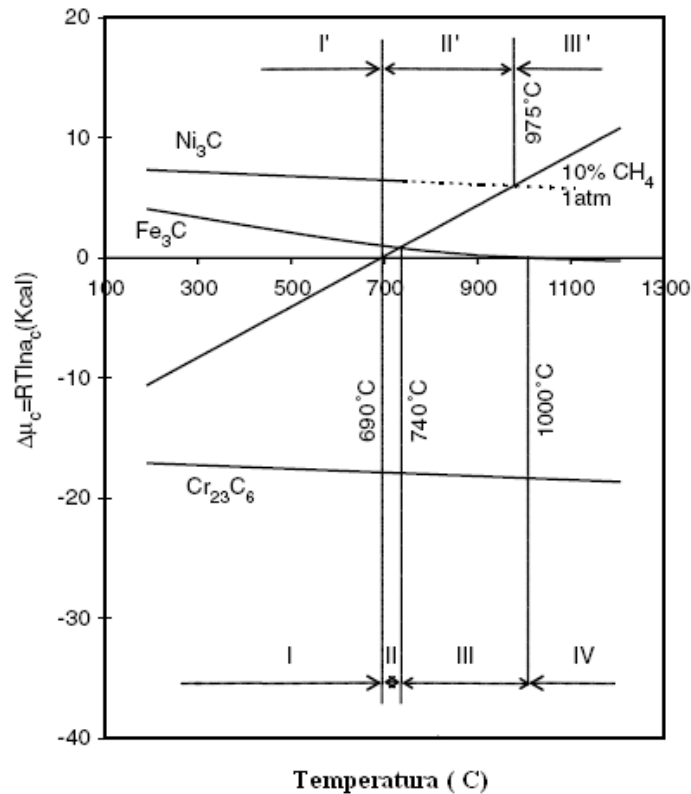


Figura 2.8 Diagrama de Ellingham ($\Delta\mu_c$, T) para la formación de carburos de Ni, Fe y Cr [24].

En la Zona II, ($690 < T < 740$ °C), ($a_{\text{Fe}_3\text{C}} > a_{\text{gas}} > a_c$). No hay formación de cementita, pero el grafito puede formarse sobre la superficie del metal y puede ocurrir *metal dusting* por desintegración directa ya que la actividad carbónica de la atmósfera es mayor que uno.

En la Zona III, ($740 < T < 1000$ °C), ($a_{\text{gas}} > a_{\text{Fe}_3\text{C}} > a_c$). La cementita puede formarse y el grafito puede depositarse sobre el metal, existen las condiciones termodinámicas para que haya *metal dusting* por descomposición de la cementita.

En la Zona IV (1000 °C $< T$), ($a_{\text{gas}} > a_c > a_{\text{Fe}_3\text{C}}$). La cementita puede formarse, el grafito puede precipitarse, puede ocurrir carburización pero no puede ocurrir *metal dusting* debido a que en esta zona, la cementita es termodinámicamente estable. Esta misma conclusión la obtuvo Grabke [22] con aleaciones ferrosas en presencia de $\text{CH}_4\text{-H}_2$ pero sugirió que es probable que ocurra *metal dusting* por desintegración directa.

Respecto a los otros carburos, para el caso del Ni, en las zonas (I', II' y III') puede observarse que en la Zona I', no hay formación de Ni_3C ni deposición de grafito. En la Zona II', no hay formación de Ni_3C , pero sí existe la precipitación de grafito y puede ocurrir *metal dusting* por desintegración directa.

En la Zona III', se forma el Ni_3C y precipita grafito, estas dos condiciones favorecen la aparición de *metal dusting* por desintegración del Ni_3C . En el caso del Cr, los carburos del Cr son muy estables en todo el intervalo de temperatura y no ocurre ningún mecanismo de *metal dusting*.

Tabla 2.1 Energía libre de formación de carburos [24].

No.	Carburos	ΔG° (Kcal)	Temp (K)
1	$(1/6)\text{Cr}_{23}\text{C}_6^{14} = (23/6)\text{Cr} + \text{C}$	$16380 + 1.54T$	298-1673
2	$(23/27)\text{Cr}_7\text{C}_3^{14} = (7/27)\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + \text{C}$	$10050 + 2.85T$	298-1673
3	$(7/5)\text{Cr}_3\text{C}_2^{14} = (3/5)\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{C}$	$3200 + 0.2T$	298-1673
4	$\text{Ni}_3\text{C}^{14} = 3\text{Ni} + \text{C}$	$-8110 + 1.7T$	298-1000
5	$\text{Fe}_3\text{C}^{15} = 3\text{Fe} + \text{C}$	$3850 - 11.41T \ln T + 9.66 \times 10^{-3}T^2 - 0.40 \times 10^5 T^{-1}$ $13130 + 9.68T \ln T - 0.99 \times 10^{-3}T^2 - 1.05 \times 10^5 T^{-1}$ $-1000 - 7.00T \ln T + 3.5 \times 10^{-3}T^2 - 1.05 \times 10^5 T^{-1}$	463-1033 1033-1179 1179-1500
6	$(1/3)\text{Al}_4\text{C}_3^{14} = (4/3)\text{Al} + \text{C}$	$17200 - 3.33T$ $21233.33 - 7.67T$	298-932 932-2000
7	$\text{SiC}^{14} = \text{Si} + \text{C}$	$14000 + 1.3T \log T - 5.68T$	298-1686
8	$\text{Co}_2\text{C}^{14} = 2\text{Co} + \text{C}$	$-3950 + 2.08T$	298-1200

En la tabla 2.2, se muestra que el potencial químico de la reacción del metano se incrementa con la temperatura o la fracción volumétrica del metano pero se reduce con la presión total. Este efecto se muestra en la figura 2.9 y la tendencia general es que los elementos metálicos (Ni, Fe, Cr) expuestos a atmósferas $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ se carburizan más a temperaturas más altas, en contraste con las atmósferas $\text{CO} + \text{CO}_2$ y $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ [24].

Tabla 2.2 Potenciales químicos de las reacciones carburizantes [24].

No.	Reacciones químicas	Potencial químico	$\Delta\mu_{\text{C}}$ (Kcal)
1	$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$\Delta\mu_{\text{C}} = -\Delta G^\circ - RT \ln \left(\frac{X_{\text{H}_2}^2}{X_{\text{CH}_4}} \cdot P \right)$	
2	$2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	$\Delta\mu_{\text{C}} = -\Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{X_{\text{CO}}^2}{X_{\text{CO}_2}} \cdot P \right)$	
3	$\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta\mu_{\text{C}} = -\Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2}}{X_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot P \right)$	

X - fracción molar; P - Presión total

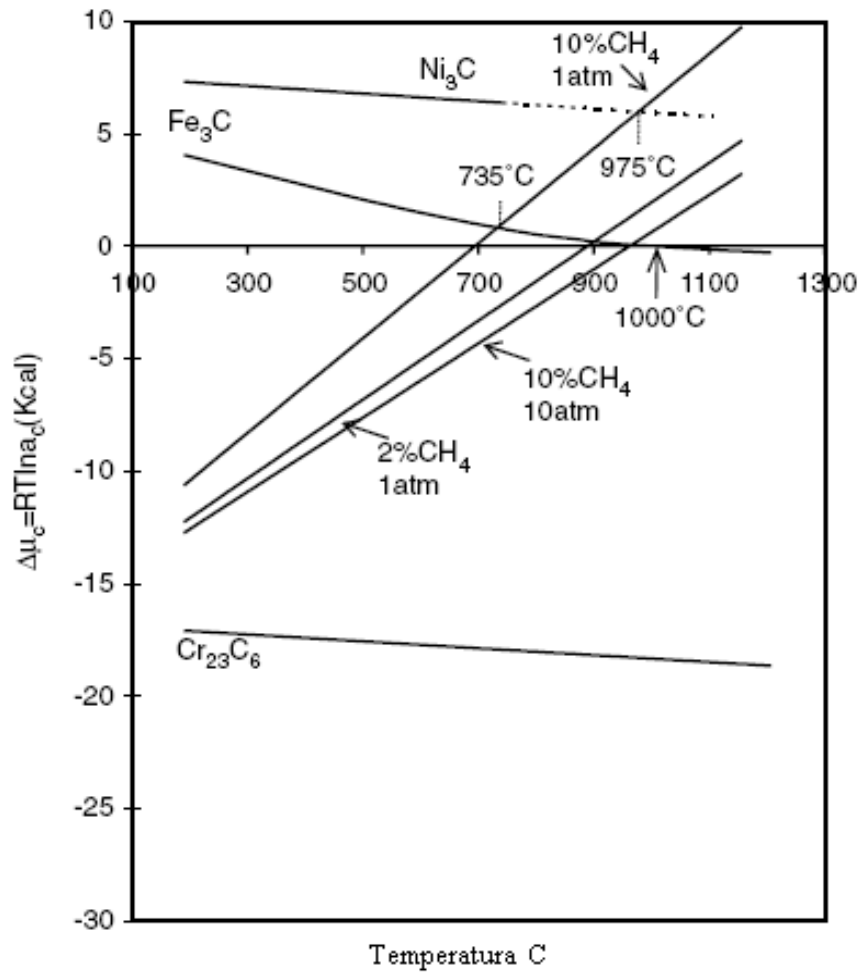


Figura 2.9 Carburización de Ni, Fe, Cr en función de la temperatura, la fracción volumétrica y la presión total en atmósferas de CH_4 [24].

2.3 MÉTODOS DE PREVENCIÓN DEL *METAL DUSTING*

En esta sección se presenta un resumen de los métodos de prevención del *Metal Dusting* desarrollados para reducir el efecto de la carburización. Los métodos propuestos incluyen:

- a) Aleación con Ni y Cr.
- b) Aleación con elementos formadores de óxidos.
- c) Aplicación de capas gruesas de óxido
- d) Difusión interna por trayectorias rápidas de difusión de cromo
- e) Adición de H₂S a la atmósfera carburizante.

2.3.1 PREVENCIÓN POR ALEACIÓN CON NÍQUEL Y CROMO

Grabke [37] analizó la resistencia al *metal dusting* de aleaciones con contenidos de níquel entre 10% y 90% en atmósferas de CO-H₂-H₂O. Uno de los efectos observados fue que la cantidad de los productos de la carburización, coque y polvo metálico, se redujeron al incrementarse el porcentaje de níquel. Además, Grabke observó que en las aleaciones con porcentajes de níquel mayores al 30%, no se forman carburos de Fe ni de Ni como compuestos intermedios del *metal dusting*. Posteriormente, Grabke et al. [38], compararon la eficacia de prevención de las aleaciones Fe-Cr-Ni: 800H, HK40, HP40 y DS, observaron que la resistencia mejoró con el incremento de Cr de hasta el 25%, pero resultó ser menor que la de las aleaciones con contenido mayor a 50% Ni. Baker [39], encontró los mismos resultados para la aleación 800H pero concluyó que la resistencia de la aleación DS se debe principalmente al contenido de Si en la aleación. Respecto a las aleaciones con alto contenido de Cr, Grabke y sus colaboradores [5] encontraron que las aleaciones con contenidos de Cr de 50% tienden a formar capas protectoras de Cr₂O₃ y por ello en las aleaciones con contenidos mayores a 95% Cr no se presentó *metal dusting*.

Nishiyama et al. [6], evaluaron la resistencia de aleaciones de Ni-Cr en pruebas de calentamiento isotérmico y cíclico a 650°C en atmósferas de CO-H₂-H₂O. En los experimentos se midió la rapidez de propagación de picaduras como indicador del grado de carburización de las aleaciones. Las aleaciones con un contenido de cromo superior al 30% presentaron la formación de capas protectoras de Cr₂O₃ en las pruebas de calentamiento durante las primeras 2000 h; concluyeron que para prevenir a formación de picaduras se requieren porcentajes de Ni de 50 – 60 % y de Cr, mayores al 23 %. El papel del Ni, se presume, retarda la rapidez de formación, debido a que reduce la solubilidad y la difusión del carbono en la matriz metálica.

2.3.2 PREVENCIÓN POR FORMACIÓN DE CAPAS DE ÓXIDO POR DIFUSIÓN SUPERFICIAL

Un aspecto fundamental en la formación natural de capas de óxido superficiales, es el abastecimiento del material formador de óxidos. Cuando la carburización se presenta, la formación interna de carburos consume parte de este material y ocasiona que las capas de óxido superficiales no sean uniformes y continuas, evidentemente presentarán fallas y se reducirá la protección ante la carburización.

Considerando el papel que los elementos formadores de óxidos tienen en la protección contra el *metal dusting*, se han desarrollado diversos métodos para garantizar la eficacia y vida útil de las capas de óxido. Wolf y Grabke [11] descubrieron que las capas de óxido, principalmente de Al, Cr, y Si, son impermeables a la difusión de carbono, y que la carburización a través de estas capas se realiza debido al carbono que ingresa por los defectos, poros o grietas de las mismas. Esta propiedad de los óxidos es la que ha impulsado a la investigación para generarlos a través de aleaciones con elementos formadores de óxidos [7, 8], por tratamientos superficiales [40] o por métodos de PVD [35, 41, 42, 69].

La mayoría de los aceros utilizados en la industria no poseen el potencial para generar capas de óxido protectoras [40], y por ello, es necesario diseñar aleaciones o recubrimientos resistentes al *metal dusting*. Chun y Ramanarayanan [43] analizaron la respuesta de aleaciones Fe-Ni-Cr con altos contenidos de silicio y la influencia del Mn en la resistencia de estas aleaciones al *metal dusting*; encontraron que la oxidación selectiva del Mn transforma la estructura austenítica de la superficie a ferrita, que el silicio es promotor de la formación de la fase sigma ($\text{Fe}_{0.05}\text{Cr}_{0.05}$) y que el SiO_2 es más protector que el Cr_2O_3 .

Zeng y Natesan [9] probaron tres métodos de oxidación superficial para producir capas artificiales de óxido y detener el *metal dusting* en aleaciones ferrosas, los métodos fueron: *Preoxidation treatment*, *Pack-Diffusion* y *Thermal Spraying*. Los resultados preliminares de sus pruebas con *pack-diffusion*, mostraron que las capas de óxido de aluminio, creadas a 900 °C durante 200 horas, minimizaron las reacciones catalíticas que producen la deposición de carbono en aleaciones ferrosas a 600 °C.

Por otra parte, Zeng y Natesan [8], aplicaron métodos de preoxidación, en presencia de $2\% \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, a una muestra de aleación 800 que ya presentaba las picaduras características del *metal dusting* a 600 °C. Las capas de óxido de cromo, Cr_2O_3 , depositadas sobre la muestra carburizada lograron ralentizar el proceso de desintegración.

Rosado y Schütze [40] intentaron reducir la carburización de aceros ferríticos y austeníticos a través de la formación de capas de óxido por difusión de Al, Cr, Si y Ti (*pack diffusion*). En uno de los aceros utilizados, la aleación ferrítica 10CrMo9 10, se difundió Al para la formación de una capa protectora de Al_2O_3 , pero debido a que el Al difunde rápidamente en los materiales ferríticos no hubo formación de la capa de Al_2O_3 . Para eso, se depositó primero una barrera interdifusional de Cr y evitar la difusión de Al, esta barrera mejoró la adherencia de la capa de Al

y favoreció la formación de la capa protectora Al_2O_3 , la cual protegió exitosamente la aleación a temperaturas entre 400 y 700 °C.

2.3.3 APLICACIÓN DE CAPAS GRUESAS DE ÓXIDOS

Rosado [40] depositó por *thermal spraying* del tipo *High Velocity Oxy-Fuel*, el recubrimiento γ -TiAl para mejorar la resistencia del acero ferrítico X10CrAl18 y de la aleación auténtica 800. En este proceso, un material en forma de polvo se funde por la combustión de un gas mezclado con oxígeno, después se atomiza y se deposita con un flujo de aire o gas a velocidades supersónicas sobre un sustrato. Se comprobó que con este proceso se puede mejorar la resistencia a la carburización al eliminar la porosidad creando una barrera contra la difusión de carbono [44]. La exposición continua de este recubrimiento, a 700 °C durante 500 h, permitió la formación de una capa de óxido de aluminio mezclada con titanio que protegió exitosamente al acero ferrítico. Para el caso de la aleación austenítica, aunque tampoco ocurrió *metal dusting*, se produjeron pequeñas fracturas en un ensayo a 400 °C durante 350 horas debido a la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y el recubrimiento.

Una de las desventajas de *thermal spraying*, es que las películas depositadas contienen poros, partículas no fundidas y microgrietas, y por esta razón se les aplica un tratamiento superficial con láser, el cual sella la superficie al re-fundir una delgada capa del recubrimiento.

2.3.4 PRODUCCIÓN DE TRAYECTORIAS RÁPIDAS DE DIFUSIÓN

El proceso de *Metal Dusting* de las aleaciones que contienen Cr, depende de dos factores principalmente, el primero es la velocidad de difusión de carbono y el segundo es la velocidad de formación de las capas de óxido protectoras. El abastecimiento de Cr en la superficie debe ser rápido para propiciar la formación de capas densas de óxido de Cr y evitar que el Cr reaccione con el C y se formen los carburos estables M_{23}C_6 ó M_7C_3 . Las trayectorias de difusión rápida para el Cr, se pueden lograr a través del refinamiento de grano, ya que los límites de grano son regiones de difusión rápida y el óxido de Cr se forma sobre la frontera de grano. Otra forma de mejorar la difusión de cromo es con la deformación plástica de la superficie, a través de lijado o granallado, para producir dislocaciones que favorezcan la difusión del cromo. Además existen otros factores que influyen en la formación de estas capas de óxido como altos contenidos de Cr y el uso de aceros ferríticos donde el Cr difunde más fácilmente.

Voisey [45] utilizó un método por rayo láser para generar trayectorias de difusión para el Cr y mejorar la resistencia de la aleación 800H. Durante el proceso, se utilizó un láser para fundir una capa superficial delgada entre 100 y 500 micrómetros de espesor. Esta capa se temple y se solidifica rápidamente produciendo el refinamiento microestructural epitaxial de cada grano y así se favorece la densidad de las trayectorias de difusión rápida del Cr sin efectos considerables en la difusión de carbono. La difusión de Cr propició la formación de una capa protectora de óxido de 30 micrómetros.

Un punto desfavorable de este proceso es la formación de otros óxidos o espinelas de Fe que al reducirse catalizan el depósito de carbono o que al fracturarse reducen la resistencia al *metal dusting*.

2.3.5 PREVENCIÓN POR ADICIÓN DE H₂S A LA ATMÓSFERA CARBURIZANTE

Grabke [11, 46] analizó el efecto del azufre para evitar el *metal dusting* en el hierro puro; agregó H₂S a una atmósfera carbónica CO + H₂ + H₂O para producir azufre, a través de la reacción $H_2S \rightarrow S_{\text{adsorbido}} + H_2$, el cual al ser adsorbido bloquea la superficie para que las moléculas de CO, CH₄ y otros hidrocarburos no sean absorbidos y disociados. En la figura 2.10, se muestra el efecto del azufre ocupando los sitios de adsorción. Sin embargo, a altas temperaturas, aún con actividades de azufre elevadas, algunos sitios de adsorción quedan libres y se inicia el proceso de carburización. Otro punto importante, que se muestra en la figura 2.11, es una cantidad excesiva de azufre puede conducir a la sulfidación de la aleación (FeS).

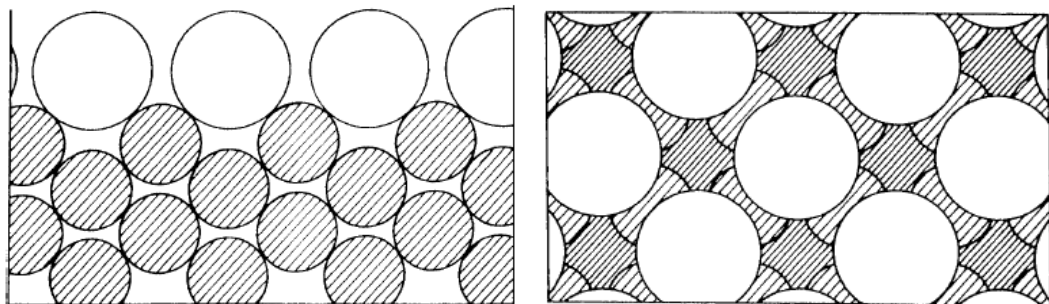


Figura 2.10 Modelo atómico de la adsorción del azufre en: a) una superficie de Fe (100), b) Sección transversal en la dirección [110], [22].

Este método ha resultado ser útil en las aleaciones ferrosas, aunque la corrosión por el crecimiento y descomposición de la cementita continúa debajo de la capa de adsorción del azufre.

Como puede verse, no resulta muy factible que con un solo método de prevención se logre resolver el problema de corrosión. Probablemente la combinación de dos o más métodos proporcione otro tipo de alternativas de solución para prevenir la carburización. De acuerdo con Grabke [22], en el caso de HK40, los efectos sumados del azufre y la formación de óxidos de cromo, debido al 25%Cr de la aleación, podrían proveerle de protección suficiente. En este caso el contenido de 20%Ni del HK40 es bajo para obtener baja solubilidad y difusión de carbono en la matriz.

Comparando la efectividad de los métodos empleados para prevenir *metal dusting* en el Fe, resulta que la protección por una capa de óxido densa y uniforme es más efectiva que una capa monoatómica de azufre adsorbido [22]. En general esta tendencia no es exclusiva para el Fe, la mayoría de los métodos discutidos hasta ahora se enfocan a la obtención de capas de óxido de Al, Cr, o Si para proteger las aleaciones ferrosas. Técnicamente el método de obtención de las capas y los efectos colaterales como la sulfidación o la formación de espinelas, establece la diferencia en la eficiencia de los métodos, ya sea los que se basan en la difusión rápida, los de pre-oxidación o los de deposición.

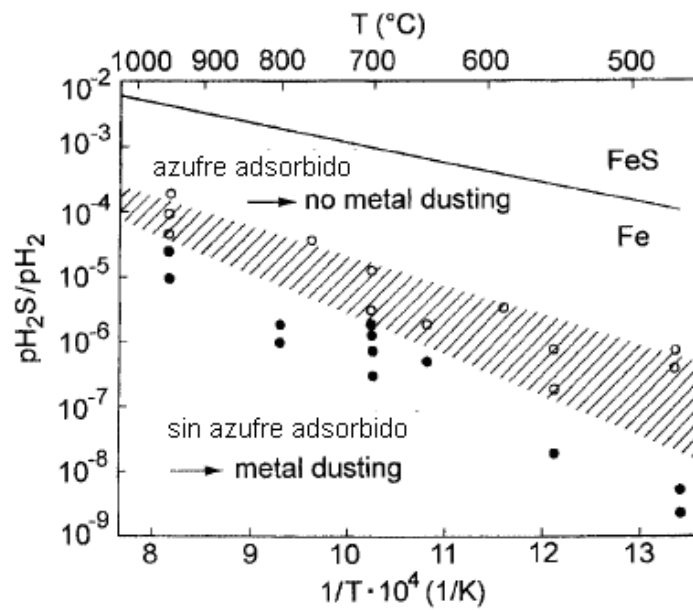


Figura 2.11 Termodinámica del efecto del azufre en *Metal Dusting* [22].

2.4 PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPORES

2.4.1 PELÍCULAS DELGADAS

Una película delgada es por definición la que obtiene a partir de la sublimación de un material, y se forma cuando su vapor se condensa o reacciona sobre la superficie de un sustrato. El diseño y deposición de películas delgadas tienen como objetivo proveer al sustrato de propiedades superficiales que no se obtienen por los procesos de manufactura convencionales. La obtención de estas propiedades, como se ha demostrado experimentalmente [47, 48], están fuertemente ligadas a los parámetros del proceso de deposición.

Las aplicaciones principales de las películas delgadas de acuerdo con sus propiedades se muestran en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Algunas aplicaciones de las películas delgadas [48].

Propiedades	Aplicaciones
Ópticas	Recubrimientos reflejantes/antirreflejantes Filtros de Interferencia, decoración, discos compactos
Eléctricas	Aislantes, conductores, semiconductores, conductores
Magnéticas	Discos de memoria
Químicas	Barreras contra la difusión, recubrimientos anticorrosivos
Mecánicas	Recubrimientos tribológicos, micromecanismos
Térmicas	Aislantes térmicos

2.4.2 DEPOSICIÓN FÍSICA DE VAPORES (*PVD por sus siglas en inglés*)

Es el proceso a través del cual se extraen átomos de un material proveedor (pulverizado), llamado blanco, para formar un vapor que será transportado para que reaccione o se deposite sobre un material receptor, llamado sustrato. Los medios físicos más utilizados para pulverizar un material, son a través de haces de energía de: electrones, fotones (*laser ablation*) o iones positivos (*sputtering*). En la tabla 2.4, se muestran las características y ventajas principales de varios métodos de PVD.

Tabla 2.4 Principales características de los procesos de deposición de películas delgadas por PVD.

Proceso	Materiales	Uniformidad de Película	Tamaño de Grano (nm)	Densidad de Película	Temp. Sustrato (°C)
Evaporación Térmica	Metales de bajo punto de fusión	Pobre	10 – 100	Pobre	50-100
Evaporación con haces de energía	Metales y dieléctricos	Pobre	10 – 100	Pobre	50-100
Pulverizado	Metales y dieléctricos	Muy buena	10	buena	200

En general, la fabricación de las películas delgadas se realiza básicamente en cuatro etapas, la figura 2.12 muestra los aspectos generales de estas etapas para un proceso de PVD y los factores determinantes en cada una de ellas.

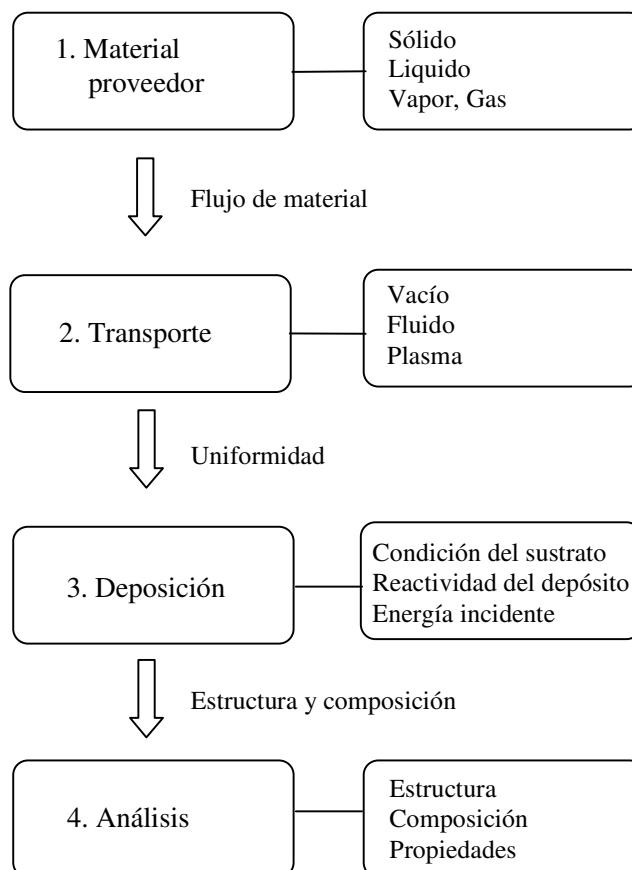


Figura 2.12 Etapas principales del proceso de deposición de películas delgadas por PVD [48].

En la primera etapa, el blanco debe pulverizarse, durante la etapa 2, el vapor se transporta hacia el sustrato. El factor más importante de esta etapa, son las propiedades del medio de transporte, en el caso de *sputtering*, es la composición del plasma. El depósito de la película, es la siguiente etapa y depende de las condiciones superficiales del sustrato, de la energía de las partículas incidentes y de la reactividad del vapor con el sustrato.

Como se menciona en la tabla 2.4, con el proceso de pulverizado se pueden obtener películas densas, y duras a bajas temperaturas. Existen varios tipos de procesos de pulverizado [48], en la siguiente sección se describirá el pulverizado reactivo con corriente directa a través de magnetrones no balanceados. Este método se ah utilizado para mejorar la calidad y desempeño de las películas debido a que se pueden controlar más eficientemente los parámetros el proceso para producir películas con estequiometría controlada [49].

2.4.3 PULVERIZADO REACTIVO CON MAGNETRONES NO BALANCEADOS

El proceso de pulverizado se basa en los mecanismos de intercambio de momento y energía cinética, en los cuales, los iones positivos generados en un plasma son atraídos con un campo eléctrico negativo hacia un blanco. Los iones colisionan sobre la superficie y se pueden desprender átomos, iones y electrones secundarios del blanco o incrustarse en la superficie del material. En la figura 2.13 se muestran esquemáticamente algunos de los efectos que pueden presentarse durante el pulverizado.

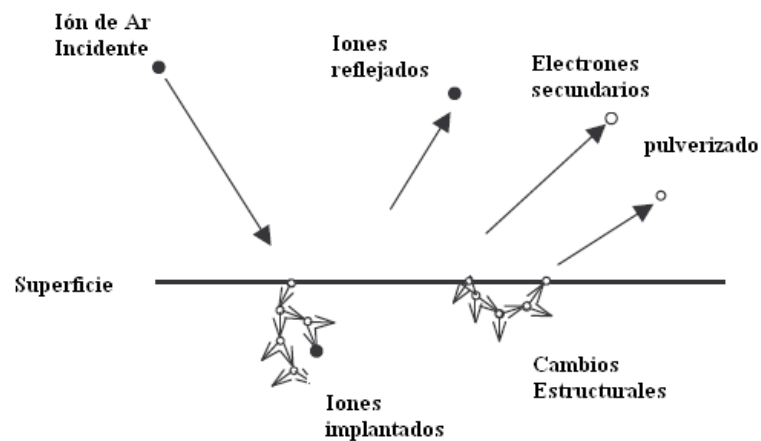


Figura 2.13. Procesos producidos por el bombardeo de iones durante el pulverizado [50].

Se le llama pulverizado reactivo porque los átomos extraídos del blanco pueden reaccionar con un gas reactivo en la superficie del sustrato. Los gases como el oxígeno, el nitrógeno o un gas compuesto por carbono son utilizados como gases reactivos para formar capas de óxidos, nitruros o carburos, véase el esquema representativo en la figura 2.14.

Sin embargo, estas mismas capas de óxido se pueden formar sobre el blanco y reducirse la emisión de iones, este efecto, se conoce como “envenenamiento” del blanco y es causado por el ciclo de histéresis que se produce por el incremento del flujo del gas reactivo y causa la inestabilidad del proceso de pulverizado. En la sección 2.4.3 se describe este efecto y los métodos para prevenirlo.

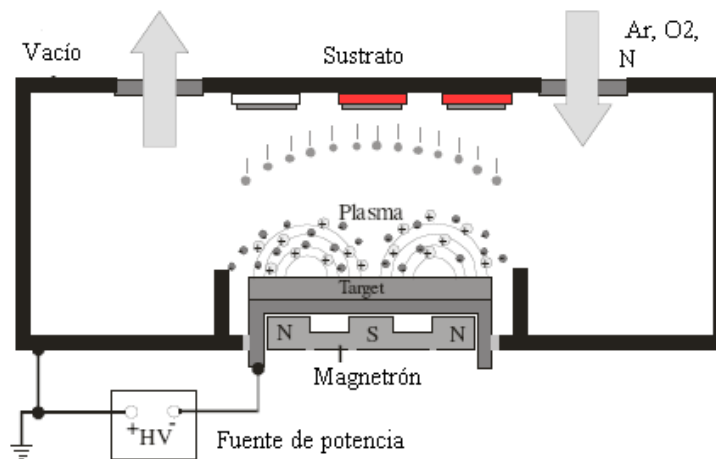


Figura 2.14 Esquema del proceso del pulverizado reactivo por magnetrones.

El plasma es producido al aplicarse un voltaje negativo de corriente directa (CD) o de radiofrecuencia (RF) al blanco para iniciar la ionización de un gas inerte, normalmente Ar. El plasma estará constituido por iones positivos de Ar, iones positivos del blanco, electrones secundarios y átomos tanto del blanco como del gas reactivo. El voltaje aplicado determina esencialmente la máxima energía de los átomos al escapar del blanco y también determina el rendimiento del pulverizado (átomos expulsados/ion) durante el proceso. Otro factor relacionado con el voltaje es el número de iones de Ar atraídos por el campo eléctrico y que impactan en el blanco, ya que además de expulsar átomos, también liberan electrones secundarios, indispensables para la ionización del plasma. El efecto del voltaje se considera estratégico para reducir el efecto de envenenamiento del blanco y para incrementar la energía de los átomos que inciden en el sustrato.

Un magnetrón no balanceado es un dispositivo conformado por un arreglo de imanes, interior y exterior, el interior es un disco y el exterior es un anillo que tiene una intensidad magnética mayor que el interior, en general de 1 kgauss. Este arreglo está alojado en un cátodo al cual se le aplica un voltaje negativo con corriente directa o RF para iniciar la ionización de un gas inerte (Ar). En el cátodo, también se aloja el blanco, sobre el cual se produce el pulverizado, este detalle puede observarse en la figura 2.15 (a) donde se muestra la configuración de un magnetrón no balanceado y en (b) una imagen de un magnetrón ensamblado.

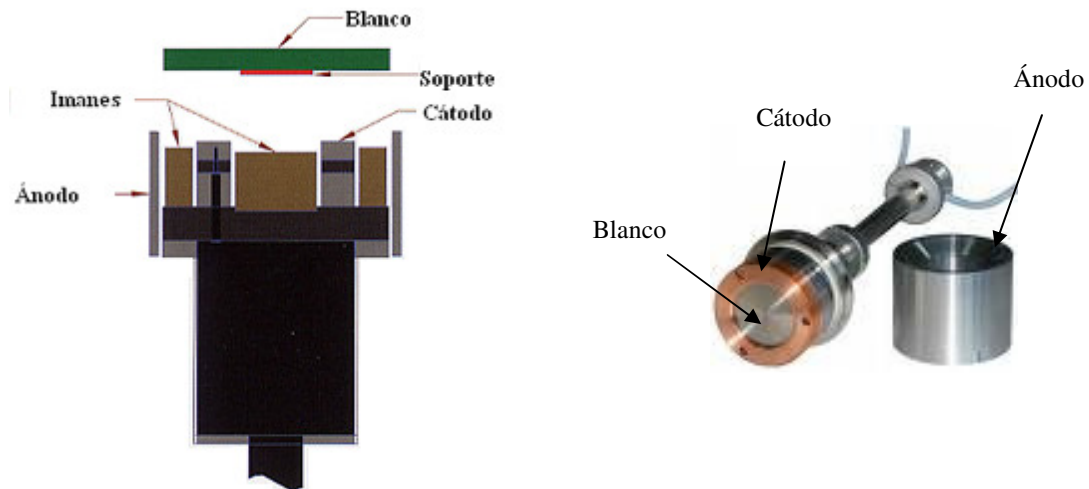


Figura 2.15 a) Esquema del interior de un magnetrón no balanceado, b) Imagen de un magnetrón ensamblado.

En un sistema de magnetrones no balanceados, la configuración del campo magnético confina a los electrones secundarios en dos regiones, una cercana al blanco, que incrementa la ionización y produce un plasma más denso; y otra cercana al sustrato donde debido a la neutralidad del plasma, los electrones secundarios bombardean, junto con los iones positivos, la superficie del sustrato y con ello pueden modificarse las propiedades físicas y químicas de las películas [51, 52]. Como ejemplo se menciona que el incremento en el bombardeo de iones durante el crecimiento de la película produce cambios en la nucleación, la morfología, la composición, la cristalinidad, la adhesión y el estado de esfuerzos de las películas [47, 53].

En la figura 2.16, se muestra la comparación entre los campos eléctricos y magnéticos de un magnetrón convencional y uno no-balanceado. Los beneficios del no-balanceado es que produce un campo magnético que se extiende hasta la vecindad del sustrato y que se reduce el uso del voltaje polarizado (*bias*) en los sustratos y la probabilidad de que se generen esfuerzos residuales en las películas [54]. Sin embargo, el voltaje polarizado (*bias*), con un valor adecuado y aplicado con potencia constante, puede incrementar el bombardeo de iones modificando la densidad, la cristalinidad y la estequiometría de las películas [52].

Un parámetro exclusivo del pulverizado reactivo, es la relación del gas reactivo con la presión de deposición. La presión total durante la deposición está determinada por la cantidad de Ar, por el flujo del gas reactivo y por la velocidad de bombeo y está directamente relacionada con la trayectoria libre de los iones que llegan al sustrato. El incremento de la presión del gas reactivo disipa parte de la energía cinética de los iones por colisiones en el plasma, afecta la difusión o adsorción de átomos en la superficie del sustrato e influye en la porosidad y la estructura cristalina de las películas [52]. Además, si la potencia del pulverizado es baja, contribuye directamente al envenenamiento del blanco, puesto que el voltaje se reduce y disminuye el pulverizado, el plasma se vuelve más rico en gas y es más probable que se forme una capa compuesta sobre el blanco.

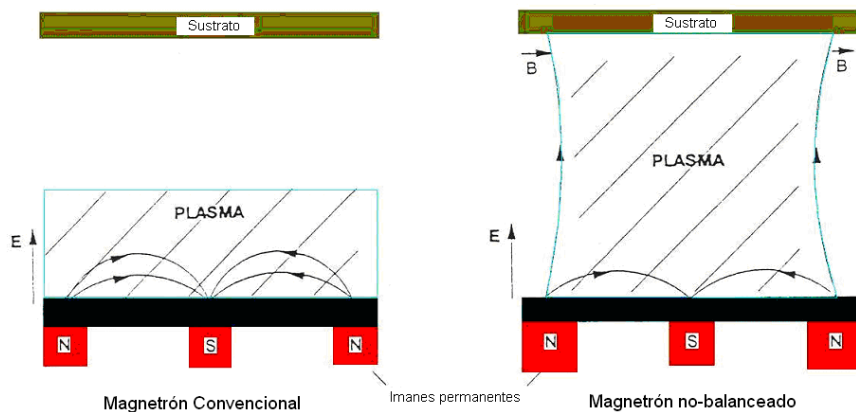


Figura 2.16. Configuración del campo magnético de un magnetrón no balanceado (Original en Colores) [53].

2.4.4 EL EFECTO DE HISTÉRESIS EN EL PROCESO DE PULVERIZADO

La histéresis en el proceso de pulverizado es un efecto de inestabilidad que sucede por efectos del gas reactivo. Para el caso del oxígeno, una de las consecuencias es que un exceso de gas reactivo que no reaccione en la superficie del sustrato deriva en la formación de una capa de óxido sobre la superficie del blanco, esta condición se conoce como “envenenamiento del blanco” y propicia una baja en el rendimiento del pulverizado.

En la figura 2.17 se muestra la curva de histéresis de la presión del gas reactivo producido por el flujo del gas [49]. En el punto A, el valor del flujo de gas es bajo, casi todo el gas reactivo que ingresa reacciona y se deposita sobre el sustrato o es extraído por el sistema de vacío. Este efecto reduce la presencia del gas en el plasma y no hay cambios significativos en la presión del gas. Esta condición se conoce como el *modo metálico* y la capa depositada en el sustrato es rica en metal. En el punto B, el flujo de gas alcanza un valor crítico, no todo el gas se consume en la formación de las capas y la presión del gas se incrementa, punto C. En esta etapa, el gas reactivo reacciona con el blanco y forma una capa de óxido sobre la superficie, reduciendo la emisión de iones y la composición de las películas es más rica en gas, éste es el *modo reactivo*. Si se opta por reducir el flujo de gas para prevenir este efecto, la disminución de la presión no se efectuará en forma abrupta por la misma trayectoria sino de forma constante hasta alcanzar un valor crítico, punto D, cuando la capa de óxido sobre el sustrato se haya removido.

El control del proceso de pulverizado por gas reactivo es esencial para fabricar películas con propiedades específicas [56]. El control se basa técnicamente en la regulación de la intensidad del pulverizado y la presión del gas reactivo para evitar el efecto de histéresis [49, 54, 56].

Los métodos propuestos para evitar el efecto de histéresis son [49]: bombear la cámara a altas velocidades de tal forma que la cantidad de gas removido predomine sobre el destinado a la formación de la película, incrementar la distancia entre el blanco y el sustrato para mantener

presiones de gas reactivo más bajas y reducir la probabilidad de la histéresis, obstruir el flujo del gas reactivo hacia el blanco a través de un obturador y mantener dos presiones distintas, baja en el blanco y alta en el sustrato y el último es utilizar un flujo de gas reactivo pulsado, en el cual el flujo se abre y se cierra periódicamente durante tiempos cortos, el objetivo es eliminar las capas de óxido formados en el blanco durante los períodos de cierre.

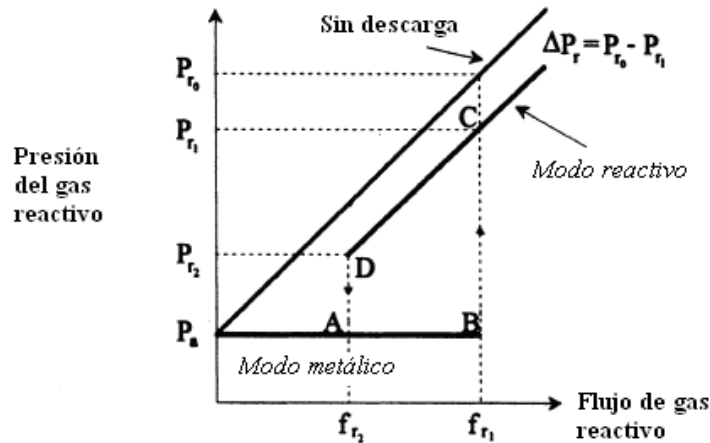


Figura 2.17. Ciclo de histéresis de la presión de gas reactivo [49].

2.4.5 DESARROLLO DE LAS PELÍCULAS DURANTE EL PULVERIZADO

En el desarrollo de las películas delgadas existen dos relaciones fundamentales de dependencia que se deben considerar para garantizar su desempeño, la primera es entre las propiedades y la estructura de la película, y la segunda, entre la estructura y los parámetros del proceso. El punto medular es controlar el proceso de deposición de las especies de tal forma que se pueda obtener una película con una estructura que le atribuya propiedades específicas. Técnicamente, durante la deposición, los átomos se condensan como núcleos sobre el sustrato a través de la adsorción y de la difusión superficial hasta formar una película continua.

Los modos de crecimiento de películas están clasificados en los modelos de Frank-Van der Merwe (capas), Volmer-Weber (islas) y c) Stranski-Krastanov. En la figura 2.18 se muestra el proceso de deposición y la formación de una película delgada de un material policristalino puro [58] por el modo de Volmer-Weber. La primera fase se inicia con la nucleación debido a la adsorción y difusión superficial de los átomos, después la formación de islas, la coalescencia de islas, formación de granos y la formación de la película.

Musil [47] determinó que la temperatura del sustrato modifica la microestructura de la película debido a que afecta directamente la movilidad y la difusión superficial de los átomos adsorbidos. Durante el proceso de pulverizado, el sustrato se calienta debido al bombardeo de los iones durante el crecimiento de la película, sin embargo, puede incrementarse aún más por medios externos.

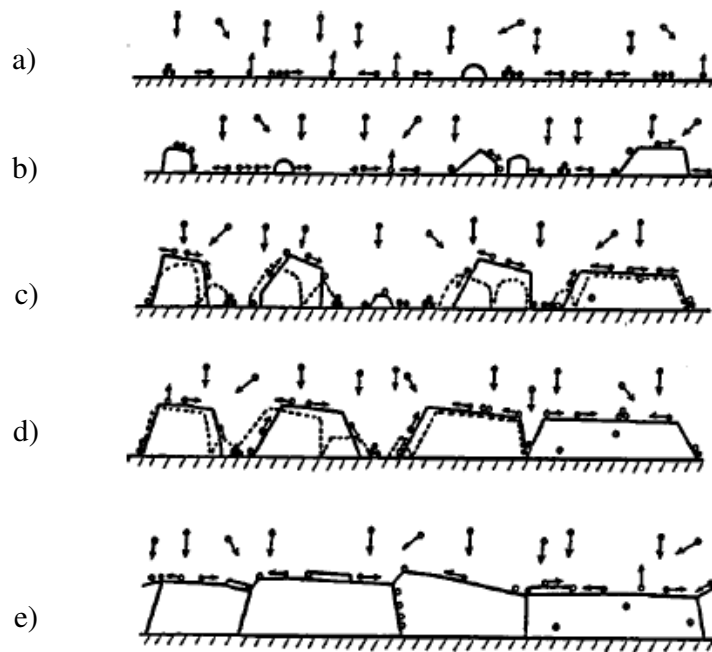


Figura 2.18. Evolución del crecimiento cristalino: a) Nucleación, b) crecimiento de islas, c) coalescencia de islas, d) formación de granos, e) crecimiento de la película [29].

Por otro lado Thornton propuso un modelo de zonas de crecimiento cristalino de una película de metal en función de la presión de Ar y de la relación de temperatura (T/T_m), T es la temperatura del sustrato T y T_m es la temperatura de fusión del material de la película.

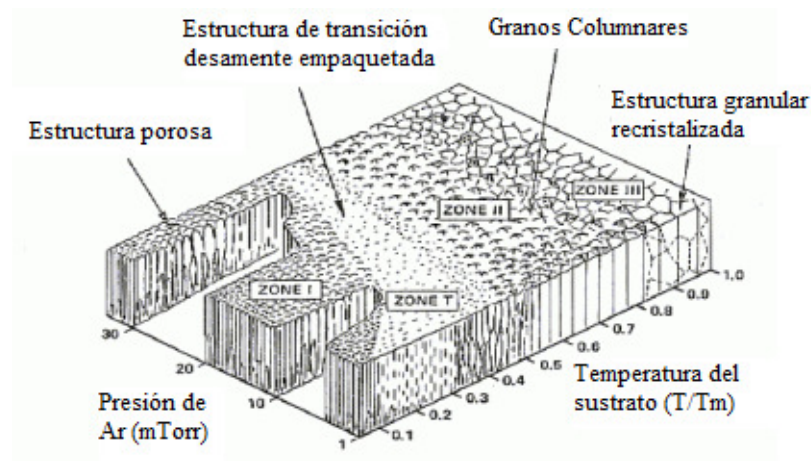


Figura 2.19 Modelo de zonas de crecimiento cristalino en películas delgadas propuesto por Thornton [50].

Este modelo se muestra en la figura 2.19, En este modelo, el crecimiento estructural de la zona I está controlado por el efecto “*shadowing*” y el resultado es un arreglo cristalino poroso; el de la Zona II, por la difusión superficial el cual resulta en un arreglo denso columnar y el de la Zona III, por la difusión volumétrica, y resulta en una arreglo policristalino denso y equiáxico.

2.5 DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE Al_2O_3 POR PVD

Las películas de óxido de alúmina han sido utilizadas ampliamente en la última década debido a sus propiedades mecánicas, químicas y ópticas. Las propiedades mecánicas más importantes son la resistencia a la abrasión y la dureza; las químicas, la resistencia a la corrosión y la baja reactividad química; y las físicas, la transparencia, el alto punto de fusión, la baja conductividad eléctrica y la densidad. Las aplicaciones principales son como recubrimientos resistentes al desgaste, como capas dieléctricas y como barreras térmicas o de difusión.

En el presente estudio, se propone utilizar películas de Al_2O_3 como barrera de difusión. En este sentido, la estructura de las películas es muy importante, por lo que a continuación se resume el efecto de diversos parámetros de proceso en la evaluación estructural de películas de Al_2O_3 obtenidas por PVD.

Los métodos por PVD probados en la producción de óxidos de aluminio, principalmente de alúmina amorfa, son el pulverizado reactivo con radio-frecuencia [59-61] o con corriente directa [62, 63], sin embargo, por el interés de obtener alúmina cristalina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) debido a su alta estabilidad térmica, se ha experimentado con nuevas técnicas de deposición por medio de *Plasma Spraying* [64], por pulverizado pulsado con corriente directa [65] o por el uso de plantillas de Cr_2O_3 . [50, 66].

En la tabla 2.5, se muestran los parámetros de varios procesos utilizados en la obtención de películas de óxido de aluminio, en ella se muestran las condiciones de deposición y los resultados obtenidos.

Tabla 2.5 Deposición de capas de óxido de aluminio por varios métodos de PVD.

Ref.	Método de PVD	Temp. (°C)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Presión (Pa)	Flujo O_2/Ar (sccm)	Estructura
[61]	RF RMS	-	15 W/cm^2	-	-	3/10	Al_2O_3 cristalino sobre cobre
[65]	DC MS pulsado	700	150 W	343	0.8	-	Al_2O_3 amorfo con nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre silicio
[66]	RF RMS	500	80	-	0.33	-	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ depositadas en Cr_2O_3
[67]	DC RMS	150	8.2 W/cm^2	370	0.75	0.2 O_2 (sustrato)	Ox. de Al. Amorfo sobre aceros Inoxidables
[68]	DC RMS	ambiente	-	390	1	-	Al_2O_3 amorfo sobre silicio (modo corriente)

2.5.1 DENSIDAD Y RUGOSIDAD DE LAS PELÍCULAS

Como se mencionó en la sección 2.4.5, a través del control del proceso de deposición se puede modificar la estructura una película delgada, por ello es importante conocer los efectos que las variables del proceso tienen sobre las propiedades de las películas.

Zhao, et al. [59] y Chiang [61] analizaron el efecto combinado de la potencia RF y la presión total en la densidad y rugosidad de películas de alúmina amorfa depositadas sobre silicio y cobre, respectivamente. Al igual que Koski [67], quien hizo depósitos con corriente directa sobre silicio, notaron que el incremento en la potencia suministrada al blanco a bajas presiones, genera dos efectos cuyo resultado final fueron películas densas y de baja rugosidad. El primer efecto es el incremento en la velocidad de deposición de las especies, este incremento limita la movilidad de los átomos adsorbidos y promueve la formación de huecos por efecto *shadowing*. El otro efecto, es un bombardeo más intenso en la película con iones negativos y electrones secundarios que al colisionar (*atomic peening*), transfieren energía y calientan la superficie, creando distorsiones en la red cristalina y produciendo esfuerzos de compresión. Este bombardeo propicia que mejore la difusión superficial y la movilidad de átomos adsorbidos. Sridharan [65] y Koski [67] observaron este mismo efecto al aplicar altos voltajes *bias* al sustrato, además que el tamaño de grano se reduce creándose una película aún más densa y más dura.

Otros aspectos observados por Koski [67] es que la densidad de las películas se incrementa al incrementarse la presión del argón, y que los defectos de rugosidad causados por el *arcing*, agujeros y gotas, ocurren a bajos voltajes donde es más factible el envenenamiento del blanco. El *arcing* incrementa la rugosidad en factores entre 5-10, afectando las propiedades de las películas. Los mismos efectos del *arcing* fueron observados por Chiang [61] en forma de inclusiones de aluminio causadas por el envenenamiento del blanco con altos flujos de oxígeno.

2.5.2 COMPOSICIÓN DE LAS PELÍCULAS

Otros de los parámetros considerados para controlar la calidad de las películas, son los modos de operación del proceso, ya sea por potencia [56], por voltaje [62, 67], o por corriente [68].

Koski, et al. [62] depositaron, sobre vidrio y acero inoxidable, capas amorfas, transparentes y columnares de Al_2O_3 con espesores entre 200 nm y 3 μm . El proceso de pulverizado fue operado en modo de voltaje, la potencia se mantuvo constante regulando el gas reactivo. A diferencia del control por potencia, con la variación del voltaje se pueden producir películas de diferente composición. Este efecto se produce debido a la estrecha relación que existe entre la composición y la velocidad de deposición.

Kharrazi, et al. [68] depositaron Al_2O_3 por pulverizado reactivo con magnetrones con corriente directa sobre silicio y observaron que la estequiometría de las películas está fuertemente relacionada con la presión del gas reactivo y con la distancia entre el blanco y el sustrato. El proceso de deposición fue simulado en computadora para estimar la distancia apropiada y obtener una relación Al/O que no fuese tan rica en metal.

Chiang [61] y Drüsedau [63], observaron que el incremento del flujo másico de oxígeno reduce la concentración de Ar en el plasma reduciendo la ionización sobre el blanco y la densidad del plasma. El efecto observado es que a mayor cantidad de especies en el plasma más energía cinética de los iones se consume por colisión y menos iones pueden reaccionar con el oxígeno sobre el sustrato.

2.5.3 CRISTALINIDAD DE LAS PELÍCULAS

Los efectos de la potencia RF y el gas reactivo en la cristalinidad de las películas de óxido de aluminio fueron estudiados por Chiang [61]. Sus experimentos de deposición sobre cobre con 15 W/cm², mostraron la formación de nanocristales de Al₂O₃ para valores de flujo de oxígeno entre 1 y 3 cm³/s. Entre 3 y 7 cm³/s de O₂, el grado de cristalinidad se redujo debido a que el exceso de oxígeno reduce la concentración de Ar produciéndose una disminución en el nivel de ionización del plasma.

La fase de alúmina obtenida típicamente con los métodos por PVD, quizás por las bajas temperaturas características de estos métodos, es la fase γ -Al₂O₃. Anderson [66] depositó Al₂O₃ sobre capas de Cr₂O₃ depositadas sobre obleas de silicio con pulverizado reactivo con magnetrones con potencia RF constante a 500 °C. En lugar de aplicar voltajes bias, combinó los efectos de baja presión total con alta presión parcial de O₂ a altas temperaturas para obtener un alto bombardeo energético y producir α -Al₂O₃ a partir de γ -Al₂O₃. Los resultados mostraron que se puede controlar la composición de las fases a través de la energía cinética de las especies depositadas. Lassinati [64], también logró sintetizar esta fase al depositar capas de alúmina semicristalina de 2 mm de espesor sobre acero a través de *Atmospheric Plasma Spraying*. En los depositos observó que γ -Al₂O₃ es la fase predominante que se obtiene por este método, y en menor cantidad la α -Al₂O₃.

Sridharan et al. [65] depositaron capas de Al₂O₃ por *ionized magnetron (unbalanced) sputtering* sobre silicio, combinaron los efectos de alta temperatura, voltajes *bias* negativos y potencia RF para variar el flujo y la energía de los iones que bombardean la película durante el crecimiento. El incremento de la temperatura y la aplicación de valores de potencias de 50 y 100 W les permitió obtener una fracción volumétrica mayor de la fase cristalina γ -alúmina (granos de 5 nm) dentro de una matriz amorfa, sin embargo esta fracción disminuyó con 150 W, probablemente un bombardeo excesivo dificulte la nucleación de la fase cristalina.

De acuerdo con lo obtenido en la experimentación sobre deposición de películas de aluminio tanto amorfas como semicristalinas, puede establecerse que la densidad, estequiometría y cristalinidad deseadas dependen en gran medida de la energía cinética de las especies que inciden sobre el sustrato y del flujo del gas reactivo. Los trabajos propuestos se orientan a tratar de obtener altas velocidades de deposición manipulando la potencia y el voltaje aplicados al blanco, la presión de Ar, el flujo de gas reactivo, el voltaje *bias*, altas temperaturas y la distancia blanco sustrato para generar una densidad de plasma que permita la relación Al/O adecuada para la formación de Al₂O₃.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

Como se mencionó en el capítulo anterior, uno de los métodos para prevenir el *metal dusting* es evitar la difusión de carbono a través de la deposición por *PVD* de capas de óxido superficiales. En este capítulo, se describe el procedimiento experimental utilizado para desarrollar películas delgadas de óxido aluminio sobre sustratos de HK40 como propuesta de protección contra el *metal dusting* en el intervalo de temperatura de 450-800 °C. Otra parte de la descripción experimental contempla analizar la respuesta de estas películas a la exposición a ambientes carburizantes y de esta manera evaluar su potencial como barrera de protección contra el *metal dusting*.

El estudio considera:

1. Ensayos para la deposición de una arquitectura de capas delgadas de Al/Al₂O₃ sobre sustratos de HK40.
2. Ensayos de termogravimetría para probar la eficacia de las películas contra el Metal Dusting.
3. La caracterización estructural de los productos de ambos tipos de ensayos para determinar la relación entre los parámetros del proceso de PVD y las propiedades y estructura de las películas.

La producción de las películas se realizó considerando dos propiedades esenciales para una protección efectiva: La adhesión de la arquitectura de capas al sustrato y la formación de óxidos densos. La obtención de éstas y otras propiedades como la morfología y la cristalinidad, fuertemente ligadas al control del proceso de PVD, se analizó con base en los efectos de varios parámetros del proceso como: la presión total, la potencia aplicada al magnetrón, el voltaje aplicado al sustrato (*bias*) y el flujo de oxígeno.

La caracterización estructural de las películas y los resultados de termogravimetría se realizaron por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X.

3.1.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las muestras se cortaron en forma de placas de 10 mm de largo, 4 mm de ancho y 1 mm de espesor a partir de las paredes de un tubo de acero HK40 y fueron perforadas de un extremo (perforaciones de 1/16 pulg. de diámetro) para suspenderlas dentro de la cámara durante la deposición de las películas y para las pruebas de termogravimetría. La superficie de las placas se preparó con papel lija 800 de SiC y se pulió a espejo con pasta de diamante 0.6 μm . Posteriormente, se limpiaron por ultrasonido en un baño de etanol durante 5 minutos.

En la figura 3.1 se aprecian dos de las muestras preparadas y en la tabla 3.1 se muestra la composición nominal del acero HK40.

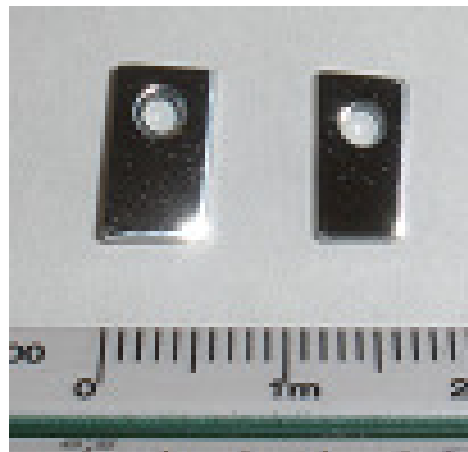


Figura 3.1 Muestras preparadas de acero HK40

Tabla 3.1 Composición química porcentual del acero HK40.

Ni	Cr	Si	Mn	C	Fe
20	25	1.6	1.5	0.4	Bal.

En la figura 3.2 se anexa una micrografía del acero HK40, en ella se observa la estructura granular dendrítica de austenita rodeada de carburos y en la figura 3.3 se anexa un difractograma de la aleación.

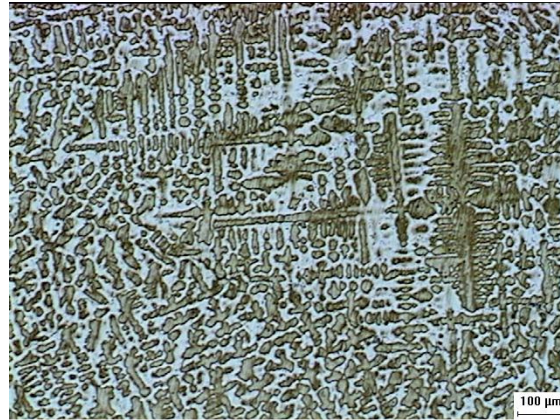


Figura 3.2 Micrografía del acero HK40.

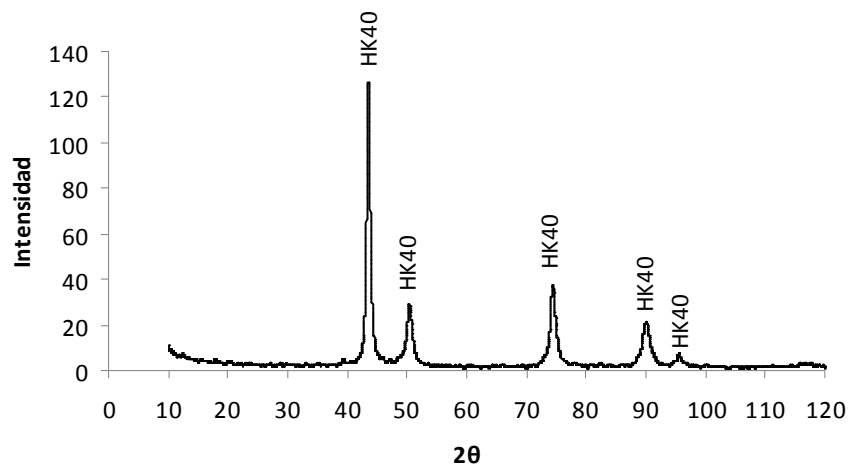


Figura 3.3 Difractograma del acero HK40.

3.1.2 ARQUITECTURA DE CAPAS PROPUESTA

Como se mencionó en el capítulo 2, las capas de óxido de Si, Cr o Al son impermeables a la difusión de carbono en el intervalo de temperaturas donde ocurre el *Metal Dusting*. Con base en este planteamiento, se propone el desarrollo de un revestimiento, que pueda depositarse por pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados con una arquitectura de capas múltiple, para proteger la aleación de la carburización. En la figura 3.4 se muestra una de las arquitecturas propuestas, la capa de adhesión es una capa de aluminio y la capa de soporte es una capa de óxido graduada.



Figura 3.4 Arquitectura propuesta para el revestimiento protector contra la carburización.

Las arquitecturas propuestas fueron tres y están constituidas, del exterior al interior, por las siguientes capas:

1. Capas de óxido de aluminio, capa de soporte graduada, sin capa de adhesión, para temperaturas entre 600 °C y 800 °C.
2. Capas de óxido de aluminio, capa de soporte no graduada, sin capa de adhesión, para temperaturas entre 600 °C y 800 °C.
3. Capas de óxido de aluminio, capa de adhesión de Al, para aplicaciones con temperaturas menores a 600 °C.

En la tabla 3.2, se muestra una lista de los parámetros del proceso de deposición cuyo efecto se analizó en la obtención de estas arquitecturas.

Tabla 3.2 Parámetros del proceso de PVD de las capas de adhesión y de óxido de aluminio.

Capa	Efecto	Potencia (W)	Presión (Pa)	Voltaje bias (-V)	Flujo de O ₂ (cm ³ /s)
Capa de adhesión	Potencia	30, 50, 75	3	0	0
	Voltaje bias	55	3	0, 100, 200	0
Capa de óxido graduada con capa de adhesión	Potencia	55, 60, 70	3	0	3
	Voltaje bias	55	3	0, 100, 200	3
	Flujo de oxígeno	55	3	100	3, 5, 10
Capa de óxido graduada sin capa de adhesión	Voltaje bias	55	3	0, 100, 200	3
	Flujo de oxígeno	55	3	100	3, 5, 10
Capa de óxido no graduada sin capa de adhesión	Voltaje bias	55	3	0, 100, 200	3
	Flujo de oxígeno	55	3	100	3, 5

3.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA DE PULVERIZADO

El equipo de PVD está compuesto esencialmente de una cámara de acero inoxidable y por componentes y accesorios que conforman los sistemas de bombeo, suministro de gases, potencia, voltaje polarizado y el sistema de monitoreo. En la figura 3.5 se muestra un esquema del equipo de PVD y en la figura 3.6 se muestra una fotografía del equipo y de los componentes. Este reactor fue desarrollado por Rojo y Acosta [57] en el ITESM, CEM. Los sistemas principales se describen continuación.

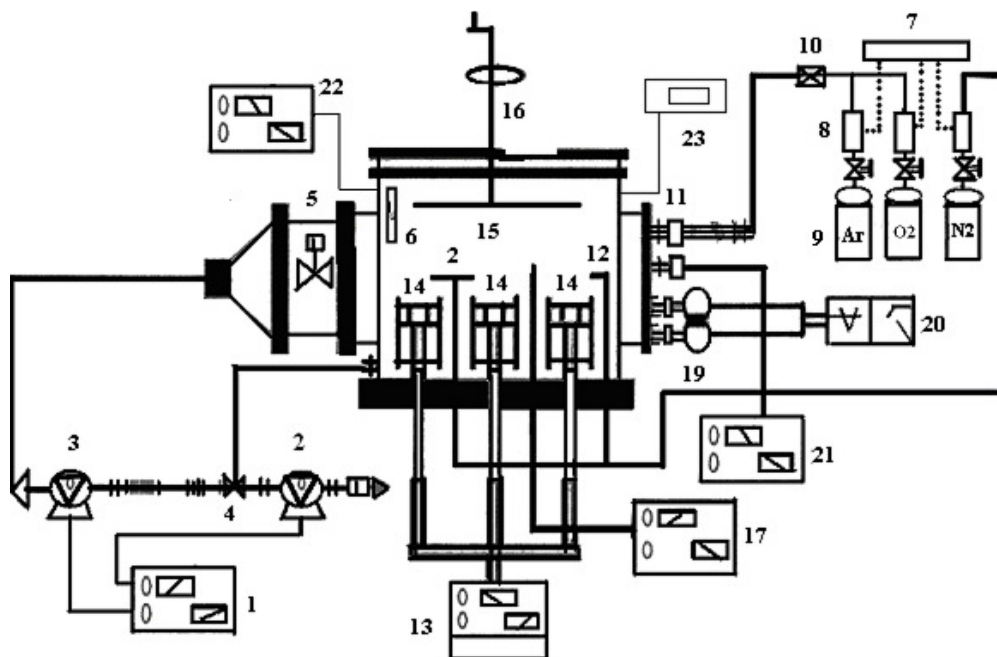


Figura 3.5 Sistema de PVD de pulverizado reactivo con magnetrones [57].

3.2.1 SISTEMA DE BOMBEO

El sistema de vacío está conformado por una bomba mecánica Alcatel Pascal 2005 S que puede alcanzar un vacío del orden de 0.1 Pa y por una bomba turbomolecular Alcatel ATP 150, conectada en serie a la anterior, que alcanza vacíos del orden de 10^{-4} Pa. Ambas bombas son manejadas a través de un controlador Turbopack modelo ACT600. Los componentes del sistema se listan en seguida, los números entre paréntesis los identifican en el esquema de la figura 3.5.

- Controlador de las bombas mecánicas y turbomolecular (1).
- Bomba mecánica (2).
- Bomba turbomolecular (3).
- Válvula de tres vías (4).
- Válvula de ángulo recto (5).

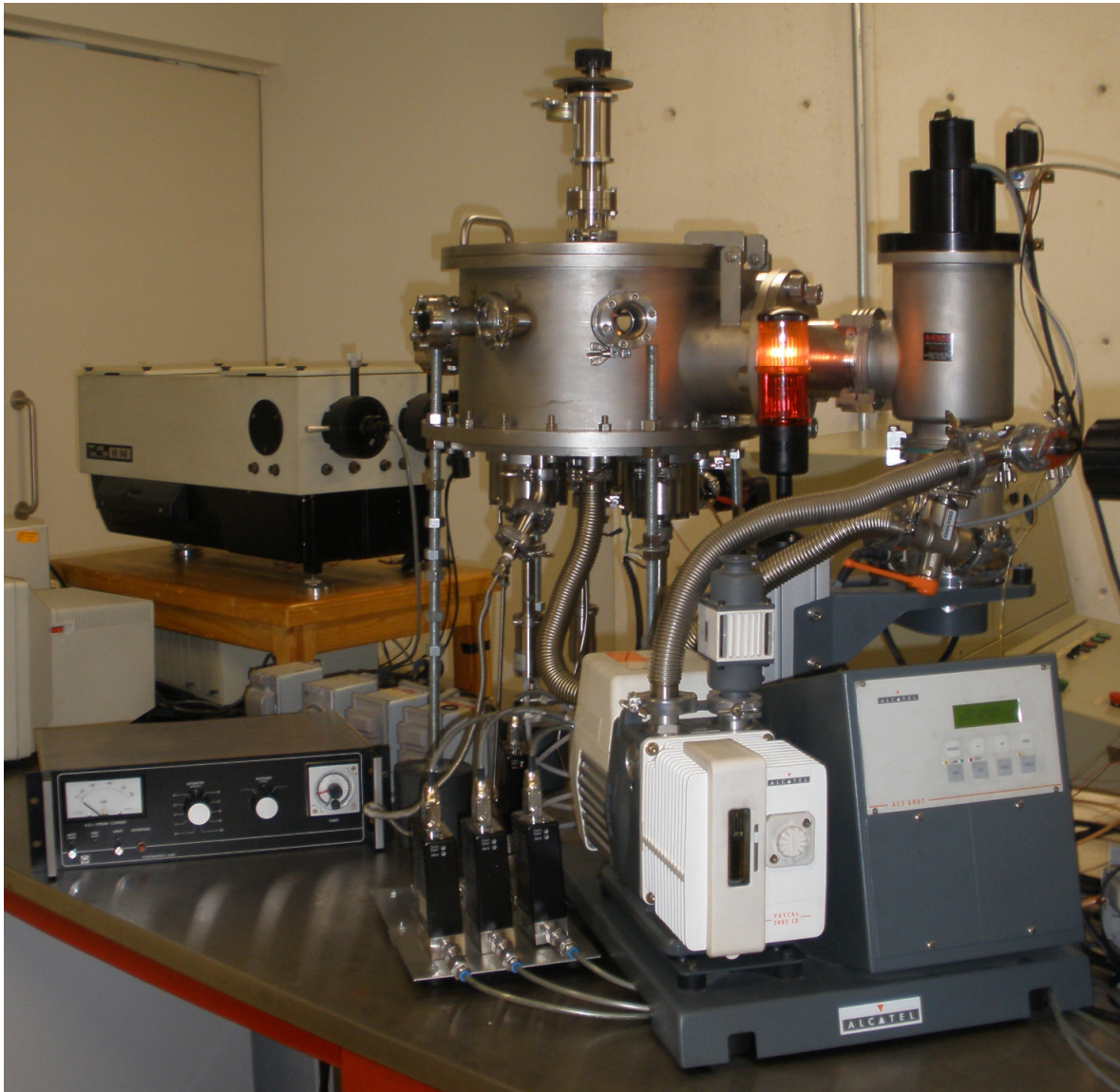


Figura 3.6 Sistema de PVD PRM del Tecnológico de Monterrey, CEM (original en colores).

3.2.2 SISTEMA DE SUMINISTRO DE GASES

El sistema de suministro de los gases está compuesto por los controladores de flujo másico MKS modelos 1179A12CR1BV del tipo 1179, un mezclador y un controlador digital MKS modelo 247D. Los componentes se muestran en la figura 3.5 y son:

- Gobernador de los controladores de flujo másico (7).
- Controladores de flujo másico (8).
- Tanques de gas (9)
- Mezclador de gases (10).
- Suministro de gases mezclados (11)

3.2.3 SUMINISTRO DE POTENCIA

La potencia suministrada a los magnetrones se obtiene de una fuente de corriente directa del tipo Advanced Energy modelo MDX-1.5K. En la aplicación del voltaje al sustrato, se usó una fuente Leybolds Heraeus C2009 que puede suministrar hasta 2000 V de corriente directa a un amperaje máximo de 60 mA. Los dispositivos son:

- Lámpara de calentamiento (6).
- Fuente de corriente directa o de radiofrecuencia (13)
- Fuente de voltaje para el sustrato (22)

3.2.4 SISTEMA DE PULVERIZADO

El sistema formado por tres magnetrones no balanceados se muestra en la figura 3.7, en el presente trabajo se utilizó un magnetrón Kart J. Lesker para blancos de dos pulgadas de diámetro, modelos TRS2FSA y TM02FS10 del tipo Torus 2. Estos magnetrones pueden utilizarse, con energía de corriente directa (CD) o con radiofrecuencia (RF), en un intervalo de presión entre 0.66 Pa (5×10^{-3} torr) y 26.6 Pa (0.2 torr).

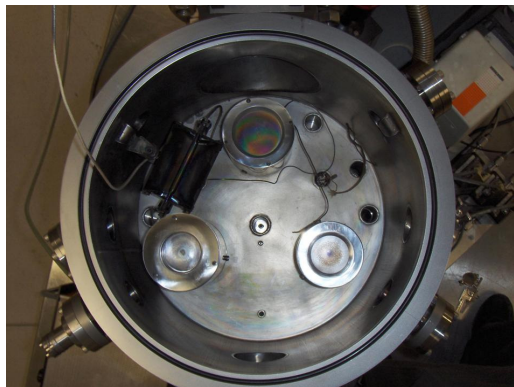


Figura 3.7 Sistema de 3 magnetrones no balanceados (14).

El blanco de aluminio utilizado es un disco de 2 pulgadas de diámetro y de pureza de 99.99% dentro de una atmósfera de Ar.

3.2.5 SISTEMA DE POSICIONAMIENTO DE LAS MUESTRAS

Este sistema mecánico, de acero inoxidable 316, permite posicionar en forma circular las muestras alejadas de los magnetrones durante la limpieza de los blancos o sobre los magnetrones durante el proceso de pulverizado. Los componentes son:

- Porta muestras (15).
- Posicionador del porta muestras (16).

3.2.6 SISTEMA DE MONITOREO DE VACÍO

La presión de la cámara durante el proceso de pulverizado se midió con un sistema compuesto por un vacuómetro de cátodo frío para presiones de bajo vacío, HPS modelo 953 (21B) y un vacuómetro digital tipo Baratron para el alto vacío MKS modelo 690A01TRC, con un lector de Baratron modelo 270 de la marca MKS. El medidor Baratron se calibró utilizando la medición de presión del cátodo frío al alcanzarse la presión de 0.01 Pa, otros dispositivos de monitoreo del sistema de PVD se listan abajo.

- Unidad de adquisición de datos de la sonda Langmuir (17).
- Sonda Langmuir (18).
- Fotomultiplicador (19).
- Espectrómetro de emisión óptica (20).
- Medidores de Presión (21)

3.2.7 MEDICIÓN DE LA TEMPERATURA

La temperatura del sustrato se midió con termopares conectados a los sustratos, el intervalo de medición es entre 90 °C a 400 °C. La temperatura promedio del sustrato durante los depósitos fue de 160 °C.

- Medidores de temperatura (23)

3.3 DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

El proceso general de la deposición de las películas se muestra en la figura 3.9, se inicia colocando las muestras dentro del reactor a 40 mm de la superficie del blanco, en la figura 3.8 se muestra el arreglo y ubicación de la muestras. En caso de ser necesario, se ajusta el valor del voltaje en el sustrato (*bias*) de acuerdo con el tamaño de la muestra.

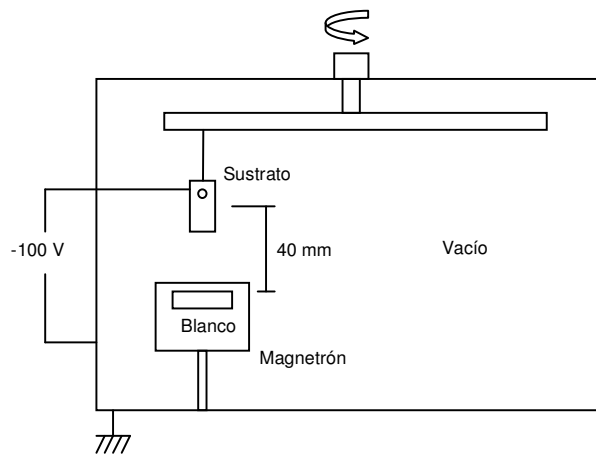


Figura 3.8 Arreglo de la ubicación y orientación de las muestras en la cámara de vacío.

Una vez colocada la muestra, en la etapa 1, se efectúa el vacío de la cámara en dos pasos, el primero a través de la bomba mecánica hasta alcanzar un valor de 0.1 Pa, y el segundo, la bomba turbomolecular hasta una presión de 0.01 Pa. En la etapa 2, se introduce Ar en la cámara a razón de 20 cm³/s, la velocidad de la bomba turbomolecular se ajusta hasta tener una presión de Ar de 3 Pa. El plasma se produce al energizar inicialmente al magnetrón en el modo de potencia con un valor inicial de 30 W.

Una de las precauciones para garantizar películas de calidad y facilitar el proceso de pulverizado es el grado de limpieza del blanco. La limpieza se realiza por pulverizado en un plasma de Ar durante 5 minutos con los parámetros iniciales de la formación del plasma.

En la etapa 3, ajustando previamente el voltaje aplicado al sustrato de -100 V, se ajusta la potencia del magnetrón a 55 W y se deposita la capa de adhesión durante 15 minutos. En la siguiente etapa, 4, se depositan las capas de óxido, se introduce el flujo de O₂ y se mezcla con el Ar. Para el caso de las capas graduadas, los valores de flujo se incrementaron 0.5 cm³/s cada 5 minutos hasta alcanzar la composición requerida.

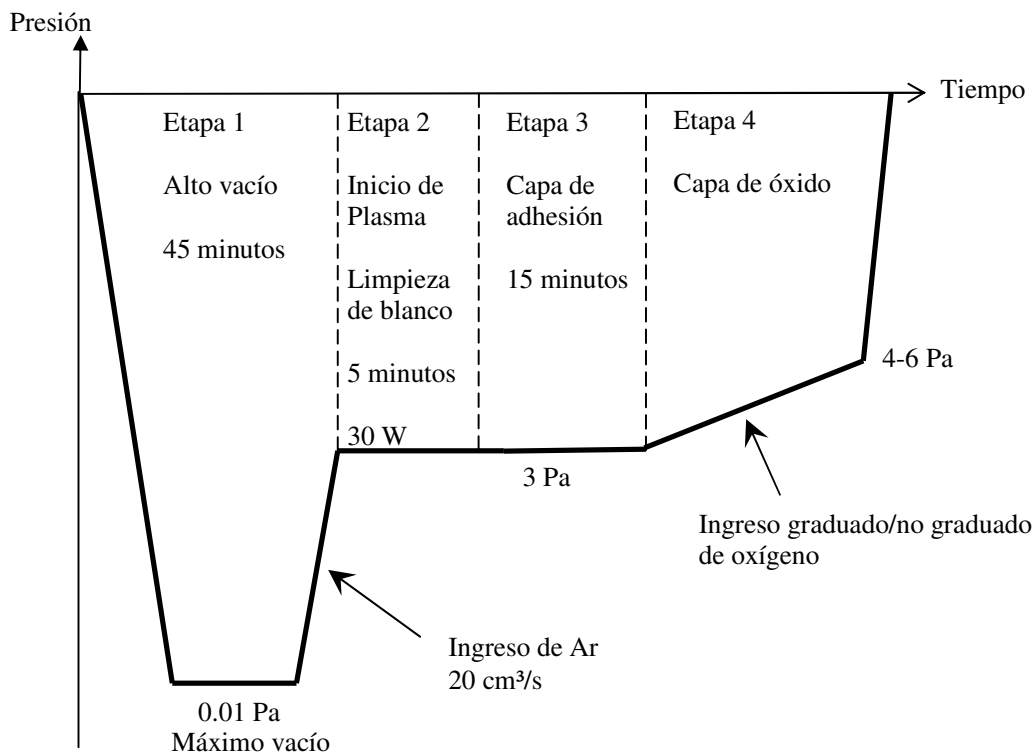


Figura 3.9 Etapas del proceso de deposición de las películas de adhesión y de óxido de Al.

3.3.1 DEPOSICIÓN DE LA CAPA DE ADHESIÓN

Los parámetros del proceso influyen notablemente en la formación y propiedades de las películas. En la deposición de la capa de adhesión se analizó la influencia de la potencia, la presión y el voltaje (*bias*) en la estructura y desempeño de las capas de adhesión. En las tablas 3.3 y 3.4 se muestran los valores de los parámetros usados durante los ensayos. El flujo de Ar se mantuvo en 20 cm³/s, el valor de la presión se ajustó a 3 Pa y el tiempo de deposición en 15 minutos. El valor de la presión y el valor inicial de la potencia corresponden a los valores mínimos que requiere el magnetrón para mantener el plasma estable.

Tabla 3.3. Condiciones experimentales para el efecto de la potencia en la capa de adhesión.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje Promedio (V)	Voltaje Bias (V)	Corriente promedio (A)
Potencia	1	3	30	235	0	0.16
	2	3	55	282	0	0.23
	3	3	70	315	0	0.24

En la tabla 3.4, se muestran los parámetros del proceso utilizados para observar el efecto del voltaje *bias*. El intervalo de valores utilizados se basa en los datos proporcionados en experimentos previos en los cuales el propósito del uso del voltaje *bias* era incrementar el bombardeo de iones positivos sobre el sustrato para densificar las películas [65, 67].

Tabla 3.4 Condiciones experimentales para el efecto del voltaje *bias* en la capa de adhesión.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje promedio (V)	Voltaje Bias (V)	Corriente promedio (A)
Voltaje <i>Bias</i>	2	3	55	282	0	0.23
	4	3	55	270	-100	0.23
	5	3	55	268	-200	0.23

3.3.2 DEPOSICIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO DE ALUMINIO CON CAPA DE ADHESIÓN

Para la deposición de las capas de óxido, se hicieron corridas experimentales variando la potencia, el voltaje *bias* y el flujo de oxígeno para analizar su influencia en las propiedades de las películas. El flujo de oxígeno se suministró en dos modos, graduado y no graduado. En el modo graduado, la composición de oxígeno en el plasma se incrementó 0.5 cm³/s cada 5 minutos hasta alcanzar el flujo requerido. En todos los experimentos se depositó una capa de adhesión durante 15 minutos a 55 W y 3 Pa de presión total.

Las tablas 3.5, 3.6 y 3.7, muestran los valores de los parámetros utilizados así como los valores correspondientes de voltaje y corriente resultante durante los ensayos con el flujo de oxígeno graduado. En las primeras corridas el flujo de oxígeno se varió de 1 a 3 cm³/s para tener una referencia de partida, posteriormente, se consideraron valores de 5 y 10 cm³/s para analizar el efecto que tiene en la formación de las películas.

Tabla 3.5 Valores experimentales para la deposición de la capas de óxido de aluminio graduada variando la potencia.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Voltaje <i>Bias</i> (V)	Corriente (A)	O ₂ (cm ³ /s)
Potencia	6	3	55	230	0	0.27	1-3
	7	3	60	247	0	0.27	1-3
	8	3	70	376	0	0.24	1-3

Tabla 3.6 Valores para la deposición de la capas de óxido de aluminio graduada variando el voltaje *bias*.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Voltaje <i>Bias</i> (V)	Corriente (A)	O ₂ (cm ³ /s)
Voltaje <i>Bias</i>	6	3	55	230	0	0.27	1-3
	9	3	55	240	-50	0.29	1-3
	10	3	55	257	-100	0.24	1-3
	11	3	55	235	-200	0.26	1-3

En la tabla 3.7 se muestra la relación entre la variación del flujo de oxígeno con las otras variables del proceso. En estas películas se aplicó un voltaje al sustrato de -100 V por los cambios que produce en la densidad de las capas, un voltaje mayor podría generar esfuerzos residuales [65]. En este valor de voltaje no hubo indicaciones de fallas.

Tabla 3.7 Análisis de la variación del flujo de oxígeno en la capa de óxido de aluminio graduada con capa de adhesión.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Voltaje <i>Bias</i> (V)	Corriente (A)	O ₂ (cm ³ /s)
Flujo de oxígeno	10	3	55	257	-100	0.24	1-3
	13	3	55	239	-100	0.26	1-5
	14	3	55	232	-100	0.27	1-10

3.3.3 CONDICIONES DE LA DEPOSICIÓN DE LA CAPA DE ÓXIDO DE ALUMINIO SIN CAPA DE ADHESIÓN

La presencia de una capa de adhesión limita las aplicaciones de los recubrimientos a temperaturas menores a 600 °C. Para analizar la eficacia de las películas a temperaturas mayores, se depositaron películas de óxido de aluminio sin capa de adhesión variando el voltaje *bias* o el flujo de oxígeno. Las tablas 3.8 y 3.9 muestran los valores de los parámetros obtenidos para obtener estos depósitos.

Se realizaron otras corridas experimentales para depositar capas de óxido de aluminio sin la variación del flujo de oxígeno y sin capa de adhesión, sólo se varió el voltaje para analizar la efectividad de las películas no graduadas a temperaturas de 800 °C. La tabla 3.10, muestra los valores usados en este depósito.

Tabla 3.8 Variación del voltaje *bias* en la deposición de la capa de óxido de aluminio graduada sin capa de adhesión.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Voltaje Bias (V)	Corriente (A)	O ₂ (cm ³ /s)
Voltaje <i>Bias</i>	12	3	55	235	0	0.27	1-3
	13	3	55	248	-100	0.25	1-3
	14	3	55	235	-200	0.26	1-3

Tabla 3.9 Variación del flujo de oxígeno en la deposición de la capa de óxido de aluminio graduada sin capa de adhesión.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Voltaje Bias (V)	Corriente (A)	O ₂ (cm ³ /s)
Flujo de oxígeno	13	3	55	248	-100	0.25	1-3
	15	3	55	235	-100	0.29	1-5
	16	3	55	301	-100	0.26	1-10

Tabla 3.10 Variación del voltaje *bias* en la deposición de la capa de óxido de aluminio no graduada sin capa de adhesión.

Efecto	Muestra	Presión (Pa)	Potencia (W)	Voltaje (V)	Voltaje Bias (V)	Corriente (A)	O ₂ (cm ³ /s)
Voltaje <i>Bias</i>	17	3	55	236	0	0.30	3
	18	3	55	234	-100	0.27	3
	19	3	55	242	-200	0.26	3

3.4 EXPERIMENTOS DE CARBURIZACIÓN

La evaluación de los recubrimientos en atmósferas carburizantes se realizó a través de termogravimetría (TG). Esta técnica se utiliza para medir la variación de masa en función de la temperatura en un ambiente químicamente activo. El equipo de pruebas es una termobalanza de la cual pende la muestra de uno de sus extremos para introducirla en un horno, y en el otro extremo, se suspende un contrapeso equilibrante. Las muestras se calientan en una atmósfera inerte hasta alcanzar la temperatura de prueba. Posteriormente, el proceso se mantiene a temperatura constante y se introduce en el horno un gas reactivo durante el tiempo programado (isoterma). La variación de masa se registra y se grafica en función de la temperatura o del tiempo. En la figura 3.10 se muestra un esquema de la termobalanza y en la figura 3.11 se muestra el diagrama esquemático de las etapas del experimento.

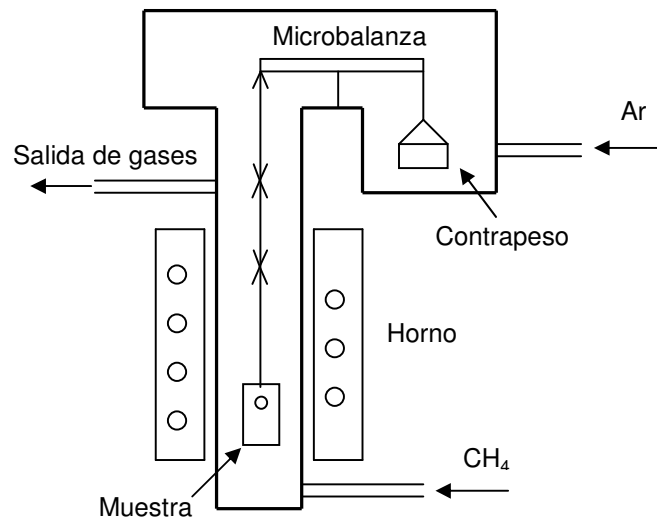


Figura 3.10 Diagrama de la termobalanza para las pruebas de termogravimetría.

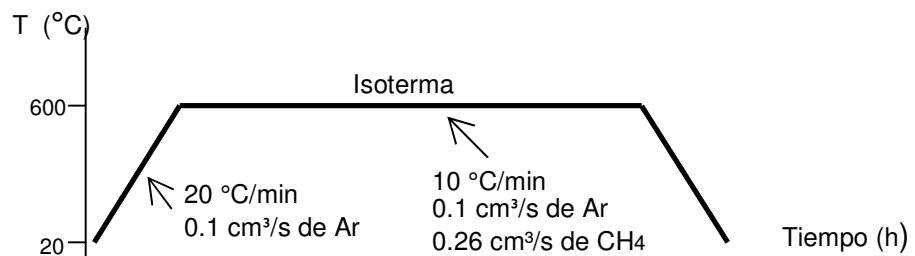


Figura 3.11 Etapas del proceso de termogravimetría.

La termobalanza utilizada en este experimento es de la marca SETARAM modelo Setsys Evolution controlada por un paquete llamado Setsoft 2000, la figura 3.12 se muestran los detalles de la balanza y de la entrada del horno, del brazo izquierdo de la balanza cuelga un arreglo de ganchos de cuarzo, tres segmentos independientes de longitudes 90, 120 y 190 mm que sostienen la muestra dentro del horno.

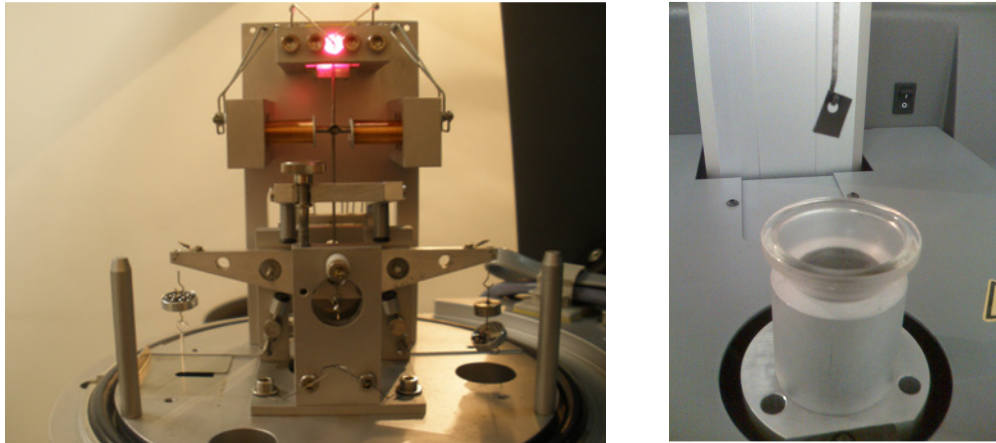


Figura 3.12 Detalle de la microbalanza Setaram Setsys Evolution (original a colores)

En la figura 3.13, se muestra el detalle del horno de la termobalanza, está conformado por un recipiente cilíndrico de alúmina (2) que se calienta a través una resistencia cilíndrica de grafito (1). Una camisa de grafito (3) aísla el cilindro del resto del equipo, la balanza y la resistencia del grafito se mantienen aislados de la entrada (4) y la salida (7) del gas reactivo. La temperatura se mide con termopares (5) y el sistema de enfriamiento es por medio de agua.

Los valores de los parámetros en los experimentos de carburización de las muestras no revestidas se muestran en la tabla 3.11. Las temperaturas seleccionadas son representativas del intervalo donde ocurre el *Metal Dusting*, el flujo de metano se estableció hasta conseguir una atmósfera corrosiva a 800 °C en 50 horas de exposición.

Tabla 3.11 Condiciones experimentales de los ensayos de carburización de las muestras no revestidas.

Muestra	Recubri_ miento	Temp. (°C)	Flujo de Ar (cm ³ /s)	Flujo de CH ₄ (cm ³ /s)	Tiempo (h)	Rapidez de calentamiento (°C/min)
20	No	600	0.093	0.266	150	10
21	No	800	0.093	0.266	50	10

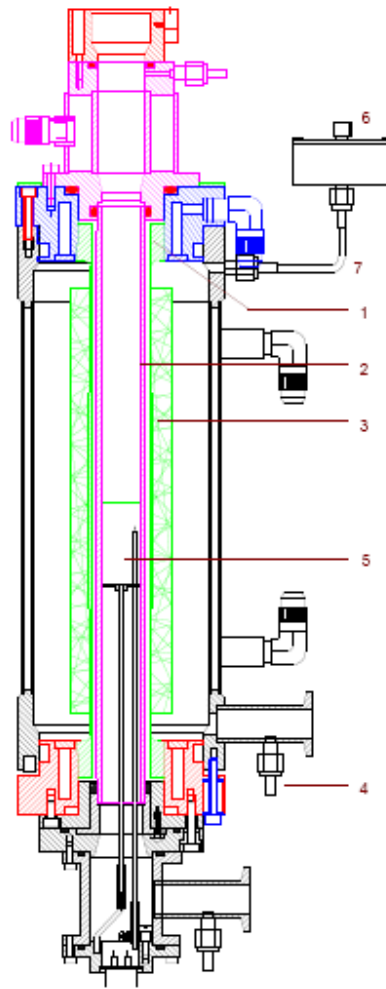


Figura 3.13. Detalle del horno del equipo de termogravimetría (original a colores).

Los mismos parámetros se utilizaron en las corridas de carburización de las muestras revestidas, se anexan en la tabla 3.12, los resultados de los ensayos se discutirán en el siguiente capítulo.

Tabla 3.12 Parámetros de los experimentos de carburización de las arquitecturas principales.

Muestra	Recubri_ miento	Temp. (°C)	Flujo de Ar (cm ³ /s)	Flujo de Metano (cm ³ /s)	Tiempo (h)	Rapidez de calentamiento (°C/min)
22	Adhesión + Óxido de Al	600	0.093	0.266	150	10
24	Óxido de Al graduado	800	0.093	0.266	50	10
25	Óxido de Al no graduado	800	0.093	0.266	50	10

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS Y DE LOS ENSAYOS DE *METAL DUSTING*

La caracterización de las muestras se realizó con microscopía electrónica de barrido, microanálisis por dispersión de energía, difracción de rayos X. El microscopio electrónico utilizado es marca JEOL JSM 6360-LV y el difractómetro de RX es D8 FOCUS¹. El análisis de difracción se hizo con radiación $K\alpha$ de cobre monocromática a 25 kV y 25 mA.

¹ Propiedad del ISIQIE del Instituto Politécnico Nacional

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CAPA DE ADHESIÓN

En la arquitectura propuesta para la prevención de la carburización, la función de la capa de adhesión es mejorar la adherencia e integridad de la capa protectora durante la exposición a atmósferas carburizantes. Como se mencionó en el capítulo 2, el desempeño de las capas dependerá de sus propiedades y de la estructura que adquieran durante el proceso de deposición. En la deposición de estas capas se analizaron los efectos de la potencia en el magnetrón y del voltaje *bias* en el sustrato en la evaluación de las propiedades como la rugosidad, la densidad y la adherencia.

4.1.1 EFECTO DE LA POTENCIA

La figura 4.1 presenta las características estructurales de las películas de aluminio depositadas sobre acero HK40 en función de la potencia en el magnetrón. Los depósitos se hicieron a una presión de 3 Pa durante 15 minutos y se fracturaron intencionalmente por medio del rayado para analizar la sección transversal de la película y observar los detalles del espesor, de la adherencia y del tipo de fractura.

Las imágenes de las figuras 4.1 (a-c) muestran regiones representativas de la superficie de la capa de adhesión depositada con potencias en el magnetrón de 30, 55 y 70 W, respectivamente. Como puede verse, las tres capas son relativamente continuas y lisas en la mayor parte de su superficie para todos los valores de potencia. La topografía que se aprecia es el patrón de rugosidad representativa de cada una de las películas, en general es poco rugosa y se observa la formación de protuberancias de aluminio en forma de gotas de tamaño entre 0.5 – 1.0 μm . En la figura 4.1

(d-f) se pretende mostrar el detalle de la sección transversal y los efectos producidos por el rayado, pero debido a que las capas son muy delgadas y a la ductilidad del aluminio, no puede mostrarse claramente el espesor de las películas, sin embargo se estiman, por el espesor de los segmentos desprendidos durante el rayado, del orden de 200 nm.

Las rayas paralelas que se observan sobre la superficie, son secuelas del lijado y pulido del sustrato y sobresalen debido a que las películas son muy delgadas. Respecto a la adherencia, en ningún ensayo de variación de potencia ocurrieron desprendimientos de película, este efecto es un indicador favorable de las propiedades de la capa de adhesión.

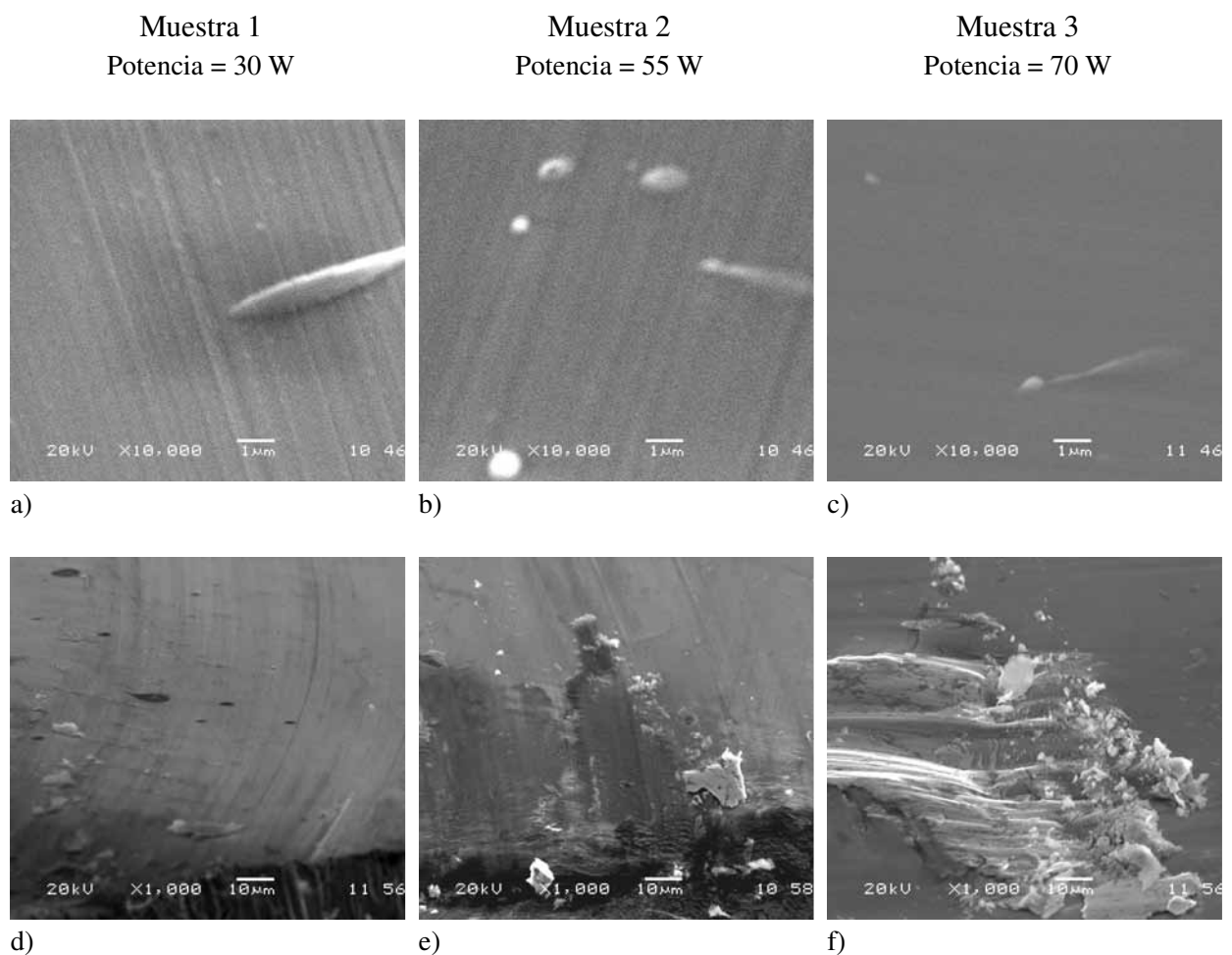


Figura 4.1. Efecto de la potencia del magnetrón en la estructura de la capa de adhesión de aluminio sobre acero HK40.

Los efectos de la potencia en la tenacidad de la película pueden observarse en la textura de la deformación mostrada en las figuras 4.1 (d-f), la deformación de la imagen (f) es menos dúctil

que la de la imagen (d), esto indica que la tenacidad de la capa se redujo con el incremento de la potencia.

Considerando las características de las capas de adhesión, el valor de la potencia que se utilizó para el resto de los ensayos en esta investigación fue de 55 W, ya que valores de potencia mayores están asociados con la reducción de la tenacidad de las capas o con la presencia de grietas en la superficie. Por otro lado, los valores más bajos de potencia resultaron en la reducción del pulverizado de aluminio o en la interrupción en la producción del plasma.

En la figura 4.2 (a) se muestra la variación del voltaje durante el proceso de deposición en función de la potencia en el magnetrón. Los valores graficados son el promedio de una serie de lecturas tomadas cada 5 minutos para cada depósito. La relación que se observa es que conforme se aumenta la potencia se produce un incremento en el voltaje, el cual, intensifica la ionización del plasma y resulta en una mayor emisión de iones positivos de aluminio y de electrones secundarios. El cambio en la densidad electrónica entre el blanco y sus alrededores (sustrato) produce un cambio en la diferencia de potencial entre ambos el cual se manifiesta como un aumento en el voltaje. Este voltaje está asociado con la energía cinética de los iones de aluminio que inciden en el sustrato y por consecuencia con un mayor intercambio de energía y de momento con la superficie. Ambas cantidades juegan un papel crucial en el crecimiento de la película. Este mismo efecto fue utilizado por Koski [67] para producir películas más densas de óxido de aluminio sobre silicio; sin embargo, este efecto no se pudo constatar directamente en la capas de adhesión debido a que el espesor de las capas fue muy delgado y porque la formación de la película también depende de las condiciones del sustrato. En la siguiente sección se analizará otra forma de evaluar indirectamente la densidad a través de la temperatura del sustrato durante la deposición.

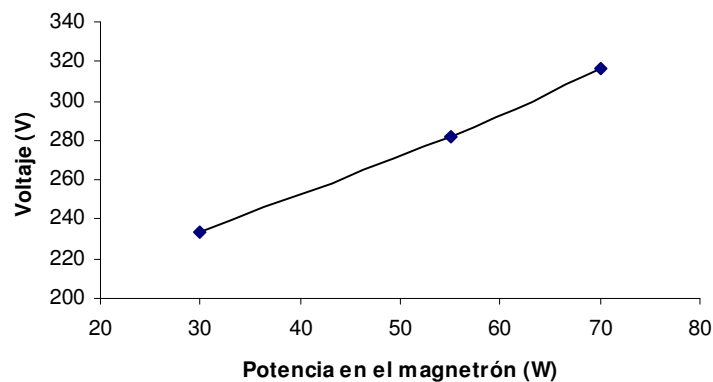


Figura 4.2 Variación del voltaje y de la intensidad de corriente durante la formación de la capa de adhesión en función de la potencia del magnetrón.

4.1.2 EFECTO DEL VOLTAJE *BIAS* EN LA FORMACIÓN LA CAPA DE ADHESIÓN

Otro parámetro del proceso analizado en la formación de la capa de adhesión fue el voltaje negativo aplicado al sustrato. Los beneficios de este voltaje en la densidad y dureza de las películas ya han sido probados antes en la deposición de películas de alúmina por Musil [47], Sridharan [65] y Koski [67].

En la figura 4. 3 (a-c) se muestra la morfología de la superficie de las películas en función del voltaje *bias*. Puede apreciarse la formación de protuberancias de aluminio, pero posiblemente esté más relacionada con la potencia puesto que se forman aún sin la aplicación del voltaje *bias*. La aplicación del voltaje al sustrato produjo efectos en forma parecida a los efectos de la potencia, se formaron capas continuas y lisas en todos los valores de voltaje ensayados. Como puede apreciarse en la figura 4.3 (e, f), no es factible evaluar visualmente la densidad de las películas pero puede observarse que aún en magnificaciones de 10 000 X se mantienen uniformes y continuas, sin la formación de grietas o poros. Bajo esta perspectiva, debe seleccionarse un valor de voltaje que incremente la densidad de la película pero que no produzca demasiados esfuerzos residuales que conduzcan a la fractura o el desprendimiento de la película.

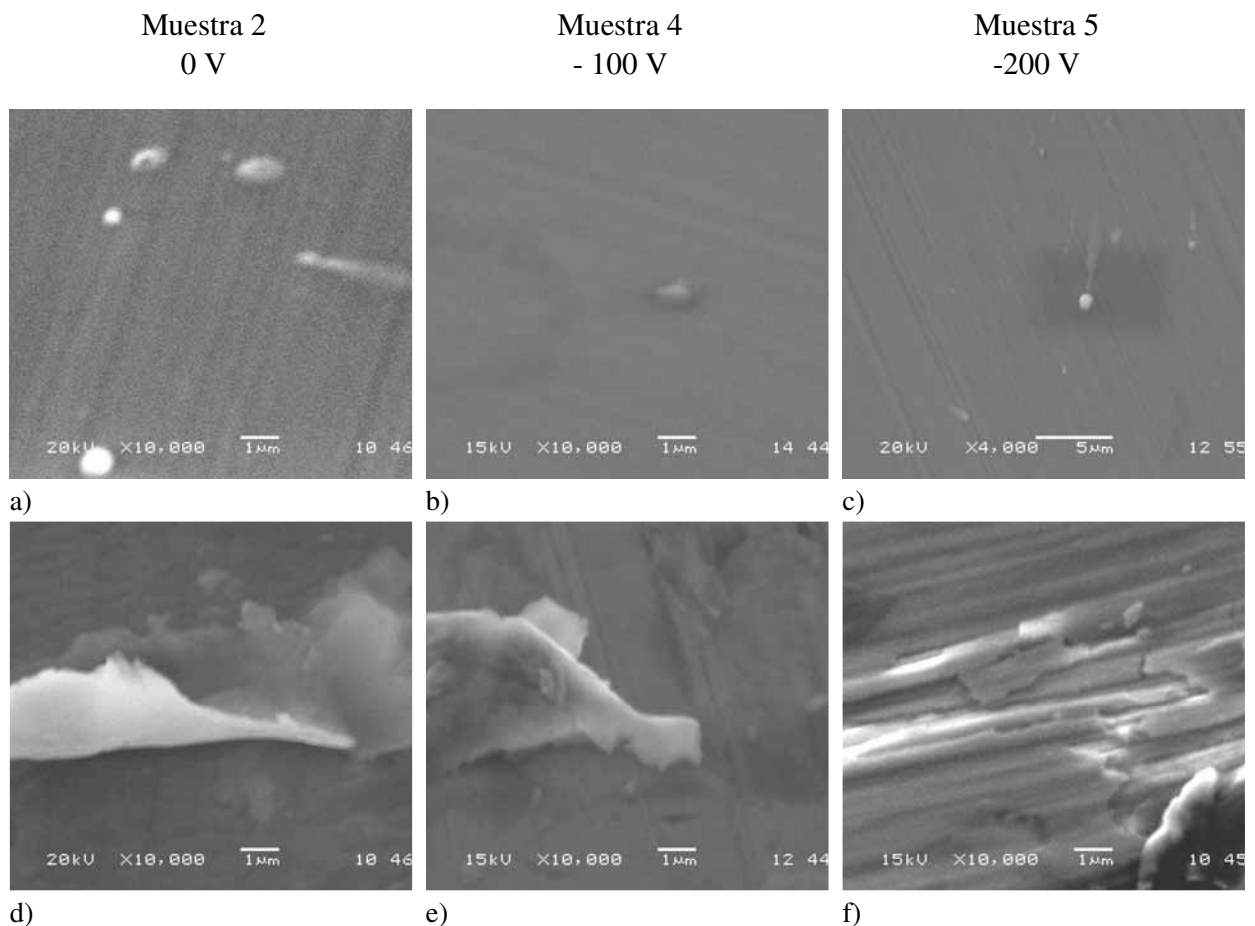


Figura 4.3 Formación de la capa de adhesión de aluminio sobre HK40 en función del voltaje sobre el sustrato.

En la mayoría de los ensayos, un voltaje de -100 V fue el valor idóneo para efectuar la deposición de películas de aluminio, dúctiles, adherentes y continuas. Durante la aplicación este voltaje, el campo eléctrico negativo creado en la vecindad del sustrato atrae más iones positivos de aluminio y oxígeno hacia sustrato y, este flujo de iones positivos atrae más electrones secundarios consigo, de esta manera se mantiene la neutralidad del plasma. Este flujo de electrones reduce la diferencia de potencial respecto al blanco, el efecto se refleja en la reducción del voltaje mostrado en la figura 4.4 conforme se incrementa el valor del voltaje *bias*.

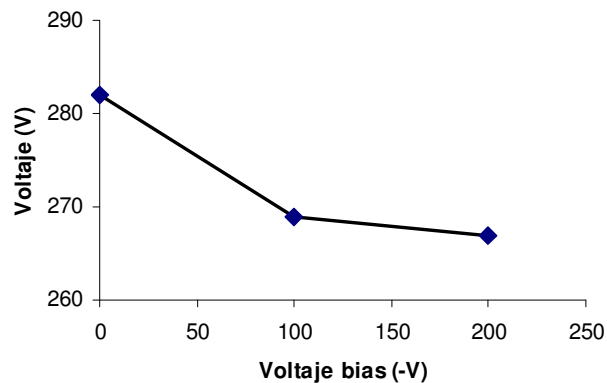


Figura 4.4 Variación del voltaje durante la formación de la capa de adhesión en función del voltaje *bias* negativo aplicado al sustrato.

El cambio en la densidad de las películas delgadas puede evaluarse, indirectamente, a través del calentamiento del sustrato producido por el voltaje *bias*. La figura 4.5, muestra el modelo de Thornton sobre el crecimiento cristalino de películas delgadas en función de la presión de Ar y de la temperatura de deposición de la película. La tabla 4.1 muestra las condiciones de deposición para las películas de adhesión depositadas en esta parte de la investigación.

Tabla 4.1 Condiciones de depósito de las capas de adhesión en función del voltaje *bias*.

Voltaje <i>Bias</i> (-V)	Presión de Ar (mTorr)	T = Temp. de Sustrato (K)	T _m = Temp. de fusión del Al (K)	Razón T/T _m	Zona de crecimiento de Thornton
0	20	243	933	0.26	Zona I
100	20	324	933	0.34	Zona T

De acuerdo con el diagrama de Thornton, puede considerarse que las películas depositadas a 3 Pa (20 mTorr) y sin voltaje *bias* tienen una densidad menor (Zona I) que las depositadas con -100 V. (Zona T). Esto indica que la selección de los parámetros durante la deposición puede cambiar favorablemente la estructura de la película.

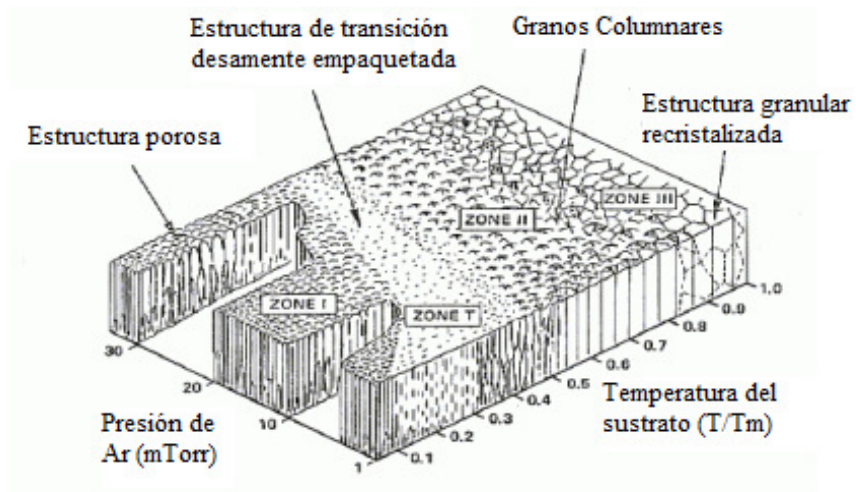


Figura 4.5 Modelo de zonas de crecimiento cristalino en películas delgadas propuesto por Thornton.
(Repetida)

4.2 SISTEMA DE CAPAS GRADUADAS DE Al/ÓXIDO DE ALUMINIO

4.2.1 EFECTO DE LA POTENCIA DEL MAGNETRÓN

La figura 4.6 (a-c) muestra las superficies de las capas de óxido de aluminio depositadas con potencias de 55, 60 y 70 W respectivamente. Las deposiciones se hicieron a una presión parcial de Ar de 3 Pa, una presión parcial de oxígeno de hasta 1 Pa de acuerdo con la graduación del flujo de oxígeno de 1 – 3 cm³/s, con incrementos de 0.5 cm³/s cada 5 minutos. Como puede observarse en las imágenes, la rugosidad de las películas se incrementa por la producción de protuberancias en la superficie conforme se aumenta la potencia. Estas formaciones son similares a las observadas por Koski [67] quien las atribuye a la formación de arcos eléctricos sobre la superficie del sustrato durante el depósito con corriente directa. Chiang [61] también las observó en depósitos con radiofrecuencia y las atribuyó al envenenamiento del blanco causado por altos flujos de oxígeno. En este caso, no se pueden relacionar con ninguno de estos efectos, ya que no se observaron arcos eléctricos durante el depósito, y el flujo de oxígeno fue el mismo para los 3 depósitos. Incluso, se observaron formaciones similares durante la deposición de las películas de adhesión donde no había oxígeno en el plasma. El análisis de estas formaciones mostró que son de aluminio, por tanto la relación más probable está asociada con la potencia, ya que impacta directamente en la intensidad del pulverizado y con la energía de los iones de aluminio.

Las imágenes de la figura 4.6 (d-f) muestran los resultados del microanálisis por EDS, en los diagramas se aprecian picos de Al y O como principales componentes de las películas, lo que sugiere la presencia de óxido de aluminio. El resto de los picos corresponden al sustrato. El difractograma de rayos X de la figura 4.7 indica la naturaleza amorfa de la película ante la ausencia de picos característicos de algún tipo de alúmina cristalina.

En las imágenes de la figura 4.6 (g-i) puede apreciarse el efecto de la potencia en el espesor de las películas. Estas se engruesan conforme se aplica más potencia, sin embargo, de forma similar al depósito de la capa de adhesión, el incremento en los valores de potencia se asocia fuertemente con la reducción de la tenacidad de las capas y/o con la presencia de grietas en la superficie; y valores muy bajos, con el envenenamiento del blanco. Los efectos de la potencia en la tenacidad de la película pueden observarse en el tipo de grieta de la muestra 8 de la figura 4.6 (i). Esta falla fue producida intencionalmente para probar la tenacidad de la película, no obstante, no se observaron desprendimientos durante los ensayos en ninguna de las capas. El valor de potencia idóneo asociado con la tenacidad de las películas es de 55 W.

Las temperaturas promedio del sustrato en estos experimentos fueron de 130 °C, un valor de temperatura relativamente bajo para la formación de algún tipo de alúmina cristalina de acuerdo con Anderson [66], quien obtuvo α -Al₂O₃ a partir de γ -Al₂O₃ depositada sobre Cr₂O₃ con potencia RF a 500 °C, o Sridharan [65] quien con potencia RF y voltajes *bias* incrementó la temperatura hasta 600 °C a través del bombardeo de partículas para producir la fase γ -Al₂O₃.

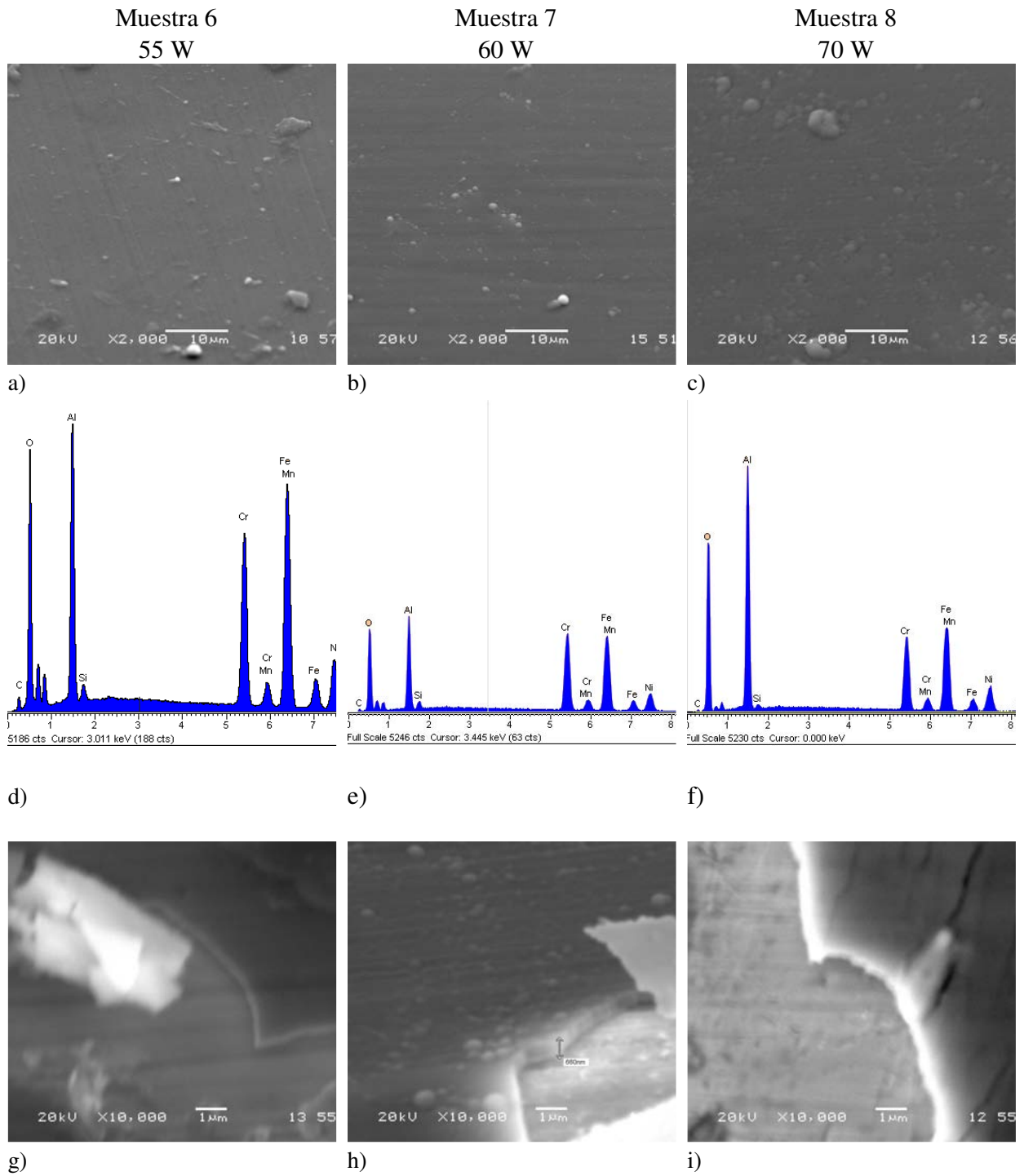


Figura 4.6. Efecto de la potencia del magnetrón en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40.

Otros efectos considerados para la formación de las películas adherentes y densas es el modo de alimentación del oxígeno y la cantidad de oxígeno en el plasma, el hecho de abastecer al plasma con un flujo de oxígeno graduado de 0 a 3 cm³/s resulta en una mayor tenacidad de la capa ya que la interfase entre la capa de adhesión y la de óxido de aluminio se va enriqueciendo de oxígeno paulatinamente y de esta manera se produce una capa de transición dúctil y tenaz. Otra ventaja del uso de la capa de transición es que se reducen los riesgos producidos por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato y la capa de óxido, estos efectos podrán observarse mejor en los resultados de las pruebas de termogravimetría.

Respecto a los parámetros del proceso, en la figura 4.8 se muestra que la variación del voltaje tiene una relación directa con la variación de la potencia. Durante el proceso, el incremento de la potencia en el magnetrón incrementa la emisión de iones y por tanto se refuerza la diferencia de potencial entre el sustrato y el blanco. Por otra parte, coincidiendo con las observaciones de Drüsedau [63], la presencia de oxígeno en el plasma consume más energía cinética de los iones debido a las colisiones y produce una reducción en la intensidad de corriente ya que menos electrones llegan al sustrato, este efecto combinado demerita la densidad de las capas y se mostrará más adelante en la discusión de los ensayos con mayores flujos de oxígeno. La gráfica de la figura 4.9 muestra la variación de la corriente eléctrica en función del flujo de oxígeno.

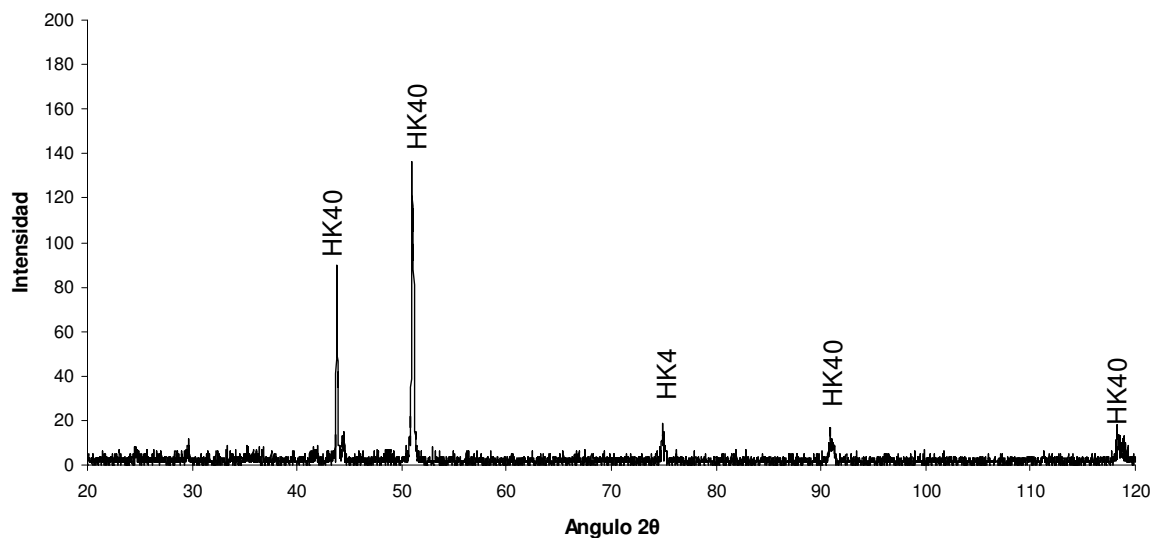


Figura 4.7. Espectro de DRX de una capa de óxido de aluminio graduada sin la aplicación de voltaje *bias*.

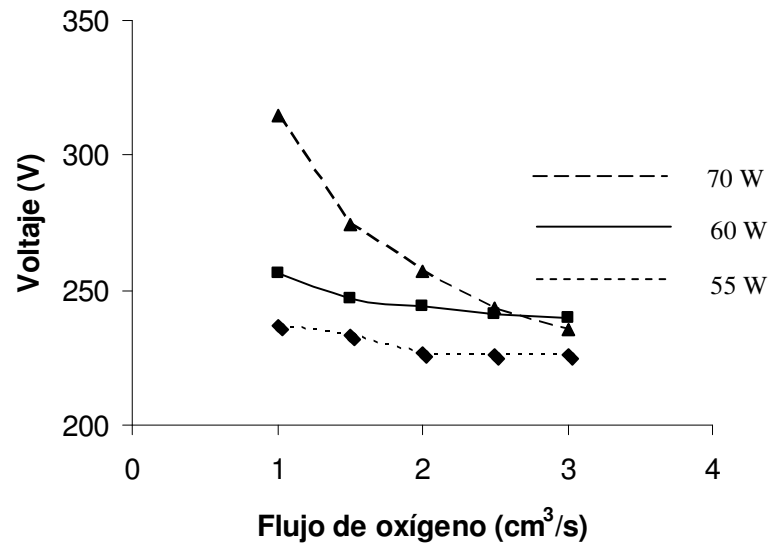


Figura 4.8 Variación del voltaje durante el proceso de PVD en función del flujo de oxígeno.

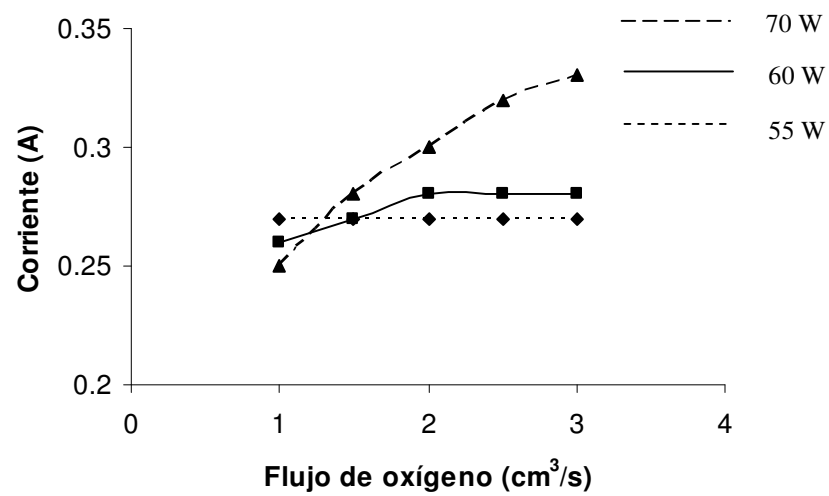


Figura 4.9 Variación de la corriente eléctrica durante el proceso de PVD en función del flujo de oxígeno.

4.2.2 EFECTO DEL VOLTAJE *BIAS*

En la figura 4.10 (a-c) se muestra la morfología de la superficie de las películas de Al/óxido de aluminio en función de voltaje *bias*. Como puede observarse, la aplicación y el aumento del voltaje *bias* tienden a producir películas menos rugosas. Las imágenes de la figura 4.10 (g-i) y de la figura 4.11 (a, b) muestran la misma tendencia en la reducción de la rugosidad.

Los espesores de las películas permanecen dentro del intervalo entre 200 nm y 1 μ m, para los valores de voltajes aplicados. Las imágenes de la figura 4.10 (g-i) muestran los detalles de los espesores para cada caso. La estructura del crecimiento de las películas depositadas a -100 V se asocia con la Zona I, según el modelo de crecimiento de Thornton [29], considerando que la presión de deposición fue de 20 mtorr (3 Pa) y la relación de temperaturas $T/T_m = 423 \text{ K}/2273 \text{ K} = 0.18$. La temperatura del sustrato registrada es un valor promedio, ya que va disminuyendo conforme se deposita la capa de óxido. El detalle de la estructura de crecimiento columnar mostrada en la figura 4.11 (e) corresponde a un valor de temperatura promedio de 160 °C y una presión de 3 Pa sin voltaje *bias*.

De acuerdo con Sridharan [65] y Koski [67], con la aplicación del voltaje *bias* se pueden producir películas más densas y duras, sin embargo un valor alto puede inducir esfuerzos residuales en la película. Este efecto pudo constatarse, las películas producidas con potencias mayores o con voltajes *bias* mayores resultaron ser menos tenaces, la apariencia del tipo de fractura de estas condiciones se muestra en la figura 4.12.

Respecto a la composición de la película, los espectros de EDS de la figura 4.10 (d-f) muestran que la intensidad de los picos de O y Al es muy similar para los tres ensayos, esto es probablemente porque el voltaje *bias* se relaciona más con la cantidad de iones que se depositan en el sustrato y no con la producción de iones de aluminio en el plasma.

Otro efecto que se asocia con el incremento del bombardeo de iones es el calentamiento del sustrato, el cual puede promover la difusión superficial y facilitar el crecimiento cristalino de la película. En los ensayos con variación del voltaje *bias*, los termopares conectados al sustrato indicaron que las máximas temperaturas promedio fueron de 150 °C, este valor resulta bajo comparado con los obtenidos por Anderson [66] de 500 °C o por Sridharan [65] de 600 °C en la cristalización de la alúmina. Por tanto, resulta poco probable lograr películas con estructura cristalina por efectos de la temperatura sin otros medios que incrementen la temperatura del sustrato.

Sin embargo, en la figura 4.13 se muestra el espectro de difracción de rayos X de haz rasante de una película de óxido de aluminio depositada en las mismas condiciones de la muestra 10 pero con períodos de 20 minutos por cada variación en la graduación del flujo de oxígeno. En ella puede observarse la presencia de picos de baja intensidad de la estructura cristalina de Al_2O_3 hexagonal, conocida como α - Al_2O_3 . Considerando la presencia de esta fase, puede suponerse que la película depositada es de estructura amorfa mezclada con pequeños cristales de alúmina.

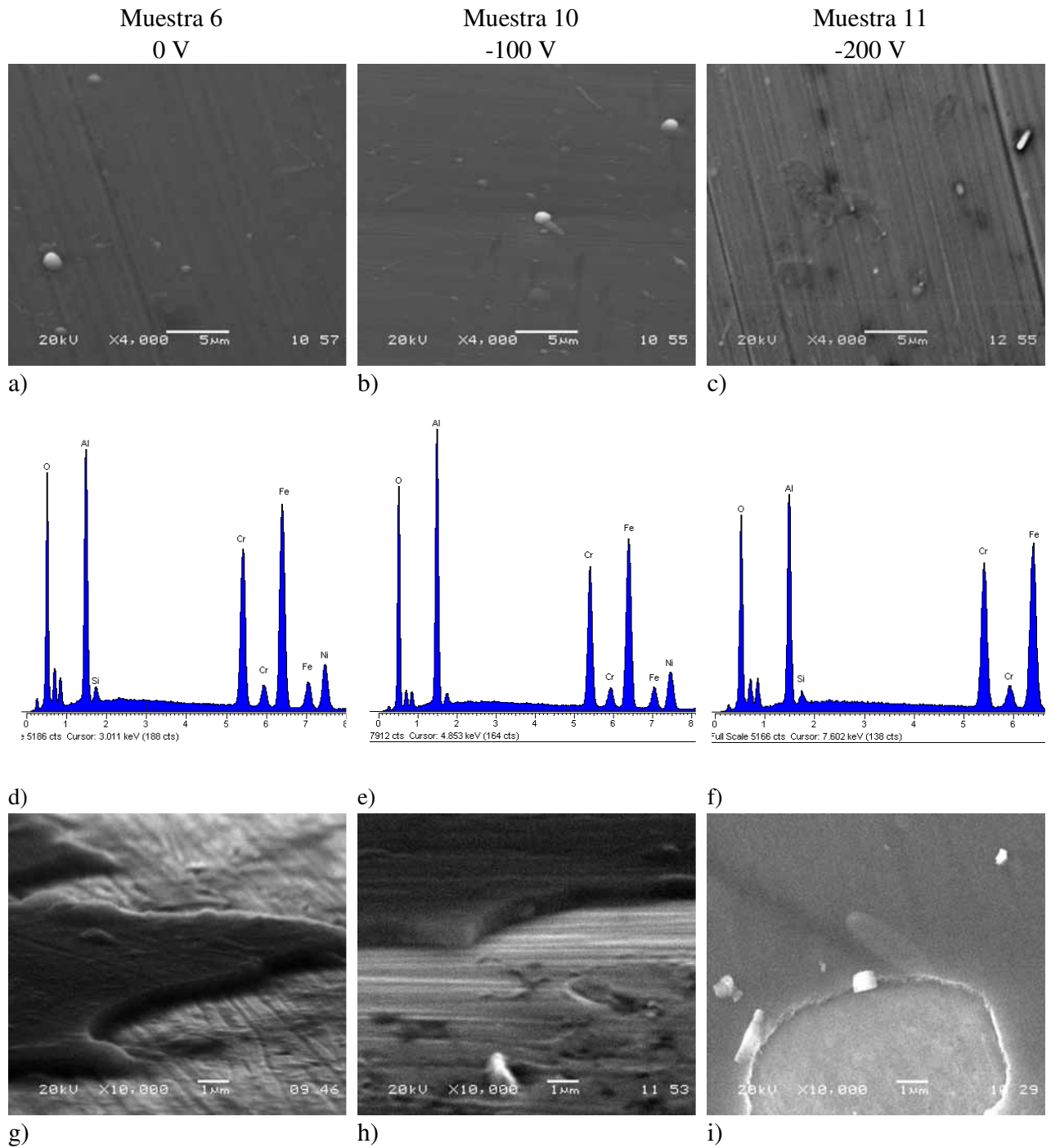


Figura 4.10 Efecto del voltaje *bias* en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40 con 55 W de potencia de magnetrón.

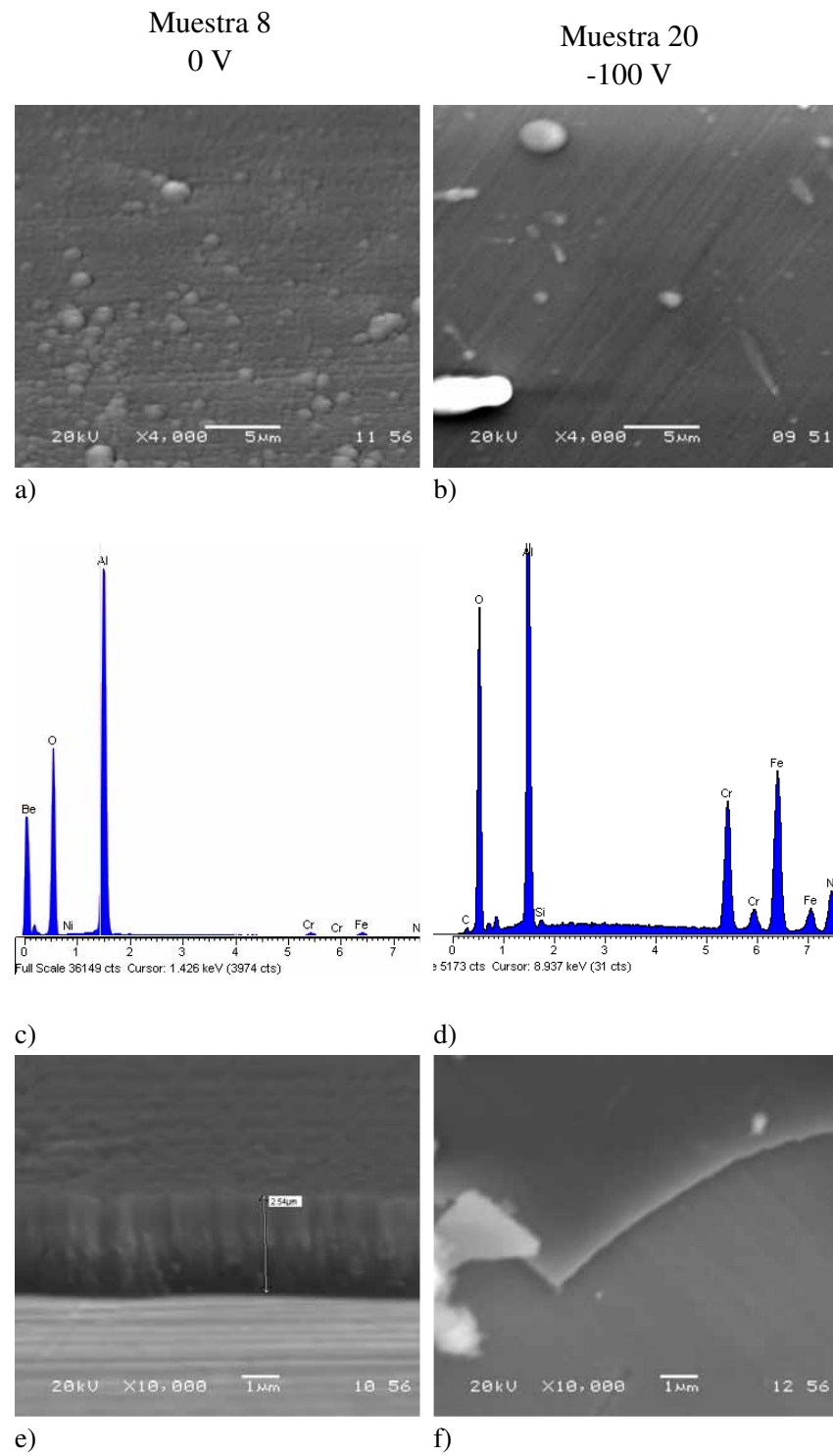


Figura 4.11 Efecto del voltaje *bias* en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40 con 70 W potencia en el magnetrón.

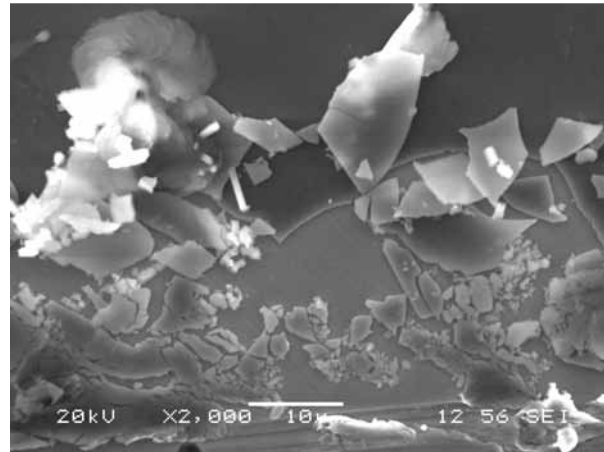


Figura 4.12 Película de Al/óxido de aluminio fracturada, depositada con -100 V (muestra 20).

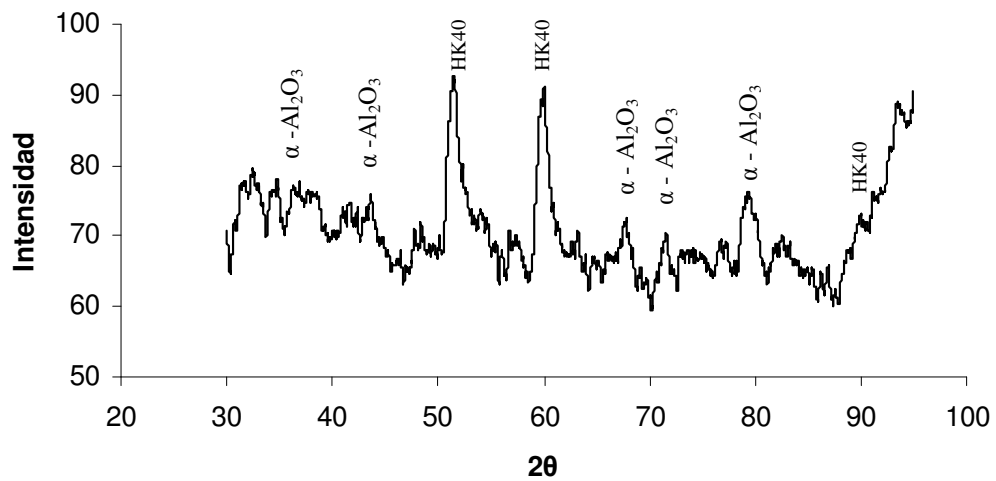


Figura 4.13 Diagramas de DRX de haz rasante (Long. de onda = 1.78897, Co) de una capa de óxido de aluminio graduada con la aplicación de voltaje *bias* de -100 V. El flujo de oxígeno se incrementó de 1 a 3 cm³/s con incrementos de 0.5 cm³/s cada 20 minutos, el valor de potencia es de 55 W.

En la figura 4.14, se muestra la relación entre el voltaje y el flujo de oxígeno durante el proceso de pulverizado a diferentes voltajes *bias*. El incremento en el flujo de oxígeno contribuye a la formación de óxidos sobre el blanco y tiende a reducirse la emisión de iones, este efecto se manifiesta como una reducción en el voltaje entre el blanco y la cámara ya que la potencia en el magnetrón es constante. Este efecto fue observado por Safi [49] al relacionar el voltaje del blanco en función del flujo de oxígeno para evitar el ciclo de histéresis durante el proceso de pulverizado con corriente directa. En la gráfica puede observarse también que la aplicación del voltaje *bias* incrementa la diferencia del potencial durante la variación del flujo de oxígeno ya que genera un campo eléctrico que moviliza más iones hacia el sustrato y reduce la probabilidad de la formación de capas de óxido sobre el blanco a pesar de la disminución del voltaje.

En síntesis, el beneficio de un voltaje *bias* apropiado es que se mantiene el pulverizado del blanco y se incrementa el bombardeo en el sustrato durante el incremento del flujo de oxígeno. El primero garantiza la aportación de iones de Al y electrones para la ionización del plasma, y el segundo el incremento del bombardeo del sustrato con iones más energéticos que pueden resultar en la densificación de la película.

Por otra parte la intensidad de corriente se incrementa ligeramente con el flujo de oxígeno, esta es una consecuencia de mantener la potencia constante y debido a que la variación de voltaje no es muy grande para los valores de flujo utilizados. Este comportamiento se muestra en la figura 4.15 y los resultados muestran que la emisión y aporte de iones tanto del blanco como del plasma satisface el consumo necesario para la formación de la película y el extraído por la bomba de vacío.

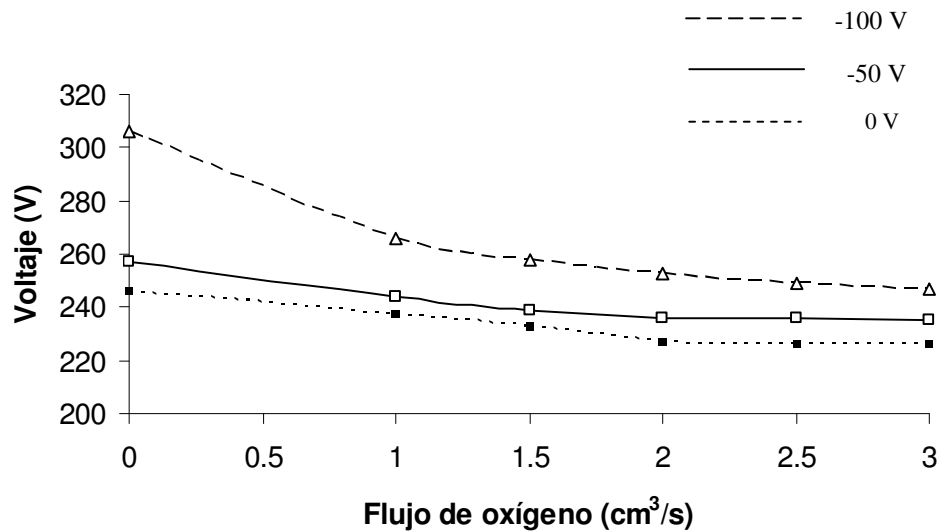


Figura 4.14 Variación del voltaje en función del voltaje *bias* durante la graduación del flujo de oxígeno durante los depósitos de las capas de óxido con capa de adhesión a 50W (muestras 6, 10, 11)

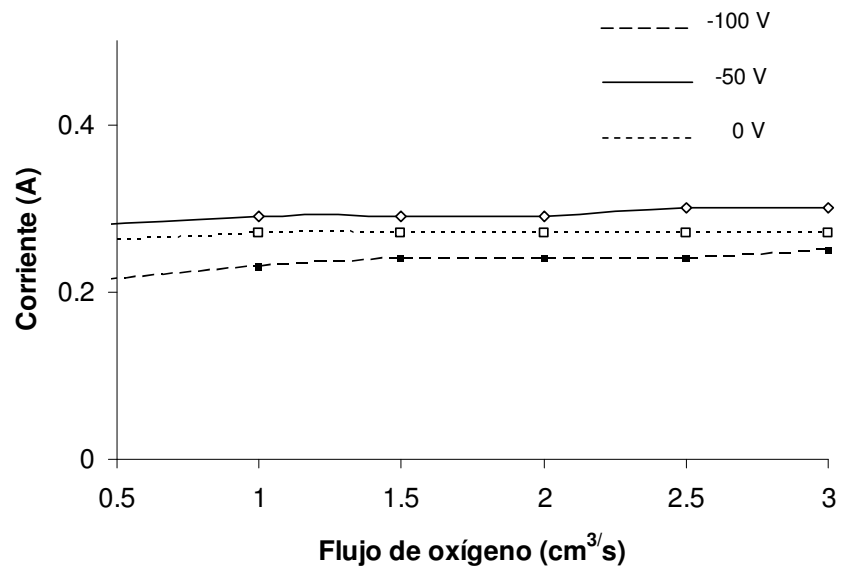


Figura 4.15 Variación de la corriente en función del voltaje *bias* durante la graduación del flujo de oxígeno durante los depósitos de las capas de óxido con capa de adhesión a 50 W. (muestras 6, 10, 11)

4.2.3 EFECTO DEL FLUJO DE OXÍGENO

Los efectos del flujo de oxígeno graduado pueden observarse en las imágenes mostradas en la figura 4.17, las películas se depositaron con un voltaje *bias* de -100 V, una presión total de 3 Pa y con una potencia de 55 W. En el análisis de la morfología no se observa un cambio notable en la rugosidad de la película al aumentarse la cantidad de oxígeno desde 3 a 5 y 10 cm³/s. Las formaciones características en forma de gota constituyen el patrón de rugosidad. La adherencia de las películas es aceptable ya que no se observaron desprendimientos en ninguno de los valores de flujo. En las imágenes de la figura 4.16 (g-i), se muestra el efecto en la tenacidad de la película. En las películas depositadas con los flujos de 5 y 10 cm³/s se formaron grietas durante el rayado, al parecer se vuelven más frágiles con el incremento del flujo, sin embargo, la misma tendencia se observó con el incremento de la potencia en el magnetrón y del voltaje *bias* en la deposición de las capas de óxido. Esta es la razón por la que se optó por utilizar un valor de potencia de 55 W y de voltaje de -100 V, para reducir el riesgo de la formación de grietas.

La intensidad de los picos de los diagramas de EDS de la figura 4.16 (d-f) muestran la presencia de Al y O en todas las películas y los resultados mostrados en la película de la figura 4.16 (g-i), depositada con el mayor flujo de oxígeno, indican que con el incremento del flujo se favorece la formación de una fase frágil, ya que los espesores son de aproximadamente de 1 μm para los tres casos. Esta fase podría ser óxido de aluminio, ya que de acuerdo con los resultados de la sección anterior, el efecto del incremento del flujo de oxígeno junto con el del voltaje *bias*, dieron indicios de la formación de cristales de alúmina.

En este experimento, se observó que el incremento del flujo a potencia constante no favorece completamente a la película, debido a la disminución en la tenacidad. Sin embargo, tampoco se observó el envenenamiento del blanco, esto significa que intervalo de flujo de oxígeno que ingresó en la cámara se consumió, por reacción con el aluminio sobre el sustrato y sobre otras partes de la cámara, y por el sistema de bombeo.

Chiang [61] y Drüsedau [63] comprobaron que un incremento excesivo del flujo de oxígeno, con potencia constante, reduce la concentración de Ar en el plasma, este efecto reduce la ionización de tal forma que la cantidad que iones que pueden reaccionar con el oxígeno es menor y por tanto la cantidad de oxígeno en las películas disminuye. Kharrazi [68] además concluyó que la estequiometría del Al₂O₃ depositado con pulverizado reactivo con corriente directa está relacionada con la presión del gas reactivo.

En la tabla 3.7 de la sección 3.3.2, se muestra la relación entre la variación del flujo de oxígeno con otras variables del proceso, en la deposición de estas películas se aplicó un voltaje al sustrato de -100 V. Puede observarse el efecto descrito por Drüsedau [63], una mayor cantidad de oxígeno reduce la emisión de iones del Ar, y por tanto del blanco, disminuyendo la diferencia de potencial entre el blanco y el sustrato, y la intensidad de corriente.

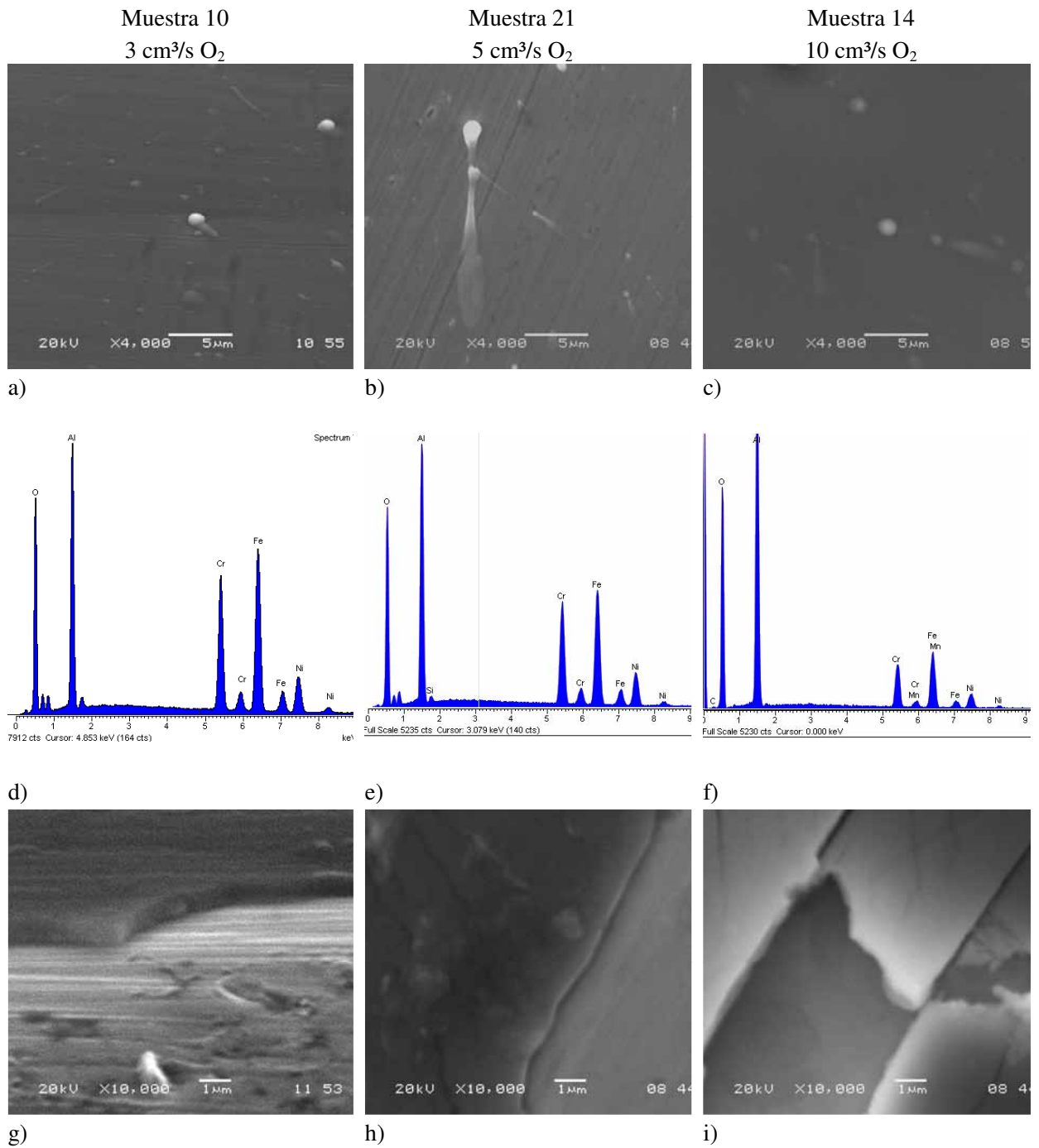


Figura 4.16 Efecto de la cantidad de oxígeno en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sobre HK40 con una presión de 3 Pa, un valor de potencia de 55 W y un voltaje *bias* de -100 V.

Respecto al efecto en el crecimiento estructural de la película, el resultado es muy similar al obtenido por Koski et al. [62], quienes depositaron capas amorfas, transparentes y columnares de Al_2O_3 sobre acero inoxidable por pulverizado reactivo con corriente directa y obtuvo espesores de 200 nm a 3 μm .

4.2.4 CONCLUSIONES SOBRE LA DEPOSICIÓN DE LAS CAPAS GRADUADAS DE ÓXIDO CON CAPA DE ADHESIÓN

Las propiedades de las capas de adhesión y de alúmina dependen de los parámetros de proceso de PVD, el control del proceso es fundamental, y debido a que los efectos son simultáneos, se debe seleccionar el mejor intervalo de valores para cada parámetro.

Las capas de adhesión se depositaron bajo condiciones probadas experimentalmente, los valores que dieron resultados favorables fueron la presión de 3 Pa, tiempo de deposición de 15 minutos, voltaje *bias* de -100 V y un valor de potencia de 55 W.

En ningún ensayo en que se depositará una capa de adhesión hubo delaminación o desprendimiento, la morfología de las capas es uniforme y continua con baja rugosidad, los espesores característicos de las capas son de 200 nm.

Respecto a las capas de óxido de aluminio, de acuerdo con el análisis de los resultados de esta parte de la investigación, se observaron los siguientes efectos:

- El incremento de la potencia del magnetrón produce mayor ionización en el plasma cuyo efecto favorece la formación de las películas, sin embargo, las películas se vuelven menos tenaces y más gruesas, y además, se observa un incremento en la rugosidad de la superficie, el intervalo de potencia recomendado es de 50 a 55 W.
- La aplicación de voltaje *bias* mejora la densidad de las películas, de acuerdo con el diagrama de Thornton, pero un valor demasiado alto conduce a la formación de películas menos tenaces, el valor experimental idóneo encontrado es de -100 V, es importante considerar el efecto simultáneo de la potencia en el magnetrón.
- El intervalo recomendado para la variación del flujo másico es entre 3 y 5 cm^3/s ; un valor muy bajo puede producir películas ricas en metal, y uno muy alto, tiende a incrementar la cantidad de oxígeno en la película aunque reduce su tenacidad.

4.3 SISTEMA DE CAPAS GRADUADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO SIN CAPA DE ADHESIÓN

4.3.1 EFECTO DEL VOLTAJE *BIAS*

Estas capas se depositaron sin capa de adhesión de acuerdo con la propuesta de probar su efectividad contra el *Metal Dusting* a temperaturas de 800 °C, los efectos analizados en su deposición son los del voltaje *bias* y del flujo de oxígeno.

En las imágenes de la figura 4.17, se muestran los resultados de las películas depositadas a diferentes voltajes *bias*. En general la formación de las películas es uniforme y continua. En todos los ensayos, las películas se mantuvieron bien adheridas al sustrato, es probable que en ausencia de una capa de adhesión, la graduación de la capa de óxido haya favorecido la adherencia. La rugosidad mostrada en las imágenes de la figura 4.17 (a-c) es muy parecida, en todos los casos de variación de voltaje *bias*, a las depositadas con capa de adhesión, véase la figura 4.10 (a-c). En las imágenes pueden observarse las inclusiones de aluminio de tamaños similares y la rugosidad no parece incrementarse con el incremento de voltaje.

Al igual que en los ensayos previos donde se analizó el efecto del voltaje *bias*, la tenacidad de las películas disminuye con el aumento del voltaje *bias*, en las imágenes de las figuras 4.17 (g, h) puede apreciarse la diferencia en el tipo de fractura. Los espesores de las películas son más delgados, entre 100 y 200 nm, comparados con 800 nm a 1 μm de las depositadas con capas de adhesión. Si se considera que el espesor promedio de una capa de adhesión depositada bajo las mismas condiciones es de 200 nm, es probable que las capas crezcan más rápido sobre las capas de adhesión que sobre la superficie del sustrato.

Las imágenes de la figura 4.17 (d-f) muestran el microanálisis por EDS de las películas depositadas en función del voltaje *bias*. En contraste con las películas con capas de adhesión, la intensidad de los picos de aluminio es más baja respecto a los de oxígeno, esto es de esperarse considerando que no hay capa de adhesión. Respecto a la composición de la película, no fue sino hasta que se hicieron las pruebas de termogravimetría a 800 °C, que pudieron detectarse indicios de alúmina cristalina en los espectros de rayos X. El calentamiento de la muestra propició la formación de cristales de óxido de aluminio a partir de la estructura amorfa. Estos resultados se mostrarán en la sección de ensayos de termogravimetría para la misma arquitectura de capas.

4.3.2 EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL FLUJO MÁSSICO DE OXÍGENO

Las películas de mostradas en la figura 4.18 (f, g) se depositaron sin capa de adhesión utilizando flujos mássicos graduados de 1 a 3 cm^3/s y 1 a 5 cm^3/s . Se observó la misma tendencia respecto a al efecto sobre la tenacidad y sobre la adherencia de las películas depositadas en las arquitecturas anteriores.

Los diagramas de EDS de la figura 4.18 (d, e) indican la presencia de oxígeno y aluminio en ambas películas, sin embargo las inclusiones de aluminio en la capa siguen presentes como ha

ocurrido en la mayoría de los depósitos. Esta formación implicaría que las capas protectoras se constituyan con una mezcla de aluminio y óxido de aluminio.

Otro de los efectos probados con esta variante es la aplicación simultánea del voltaje *bias* y la variación del flujo másico. Los resultados se muestran en la figura 4.19, son dos capas, una depositada con un flujo graduado de 1 a 3 cm³/s y otra de 1 a 10 cm³/s con un voltaje de -100 V.

Los efectos combinados parecen producir efectos negativos en la rugosidad y tenacidad de las películas. Las películas depositadas con los valores de 1 a 10 cm³/s y -100 V, mostradas en la figura 4.19 (g), son más rugosas y más frágiles que las de 1 a 3 cm³/s. La intensidad de los picos mostrados en los diagramas de EDS de la figura 4.19 (c, d), muestran que la concentración de Al y O también es mayor en esta película, esto explica el incremento en el espesor y en la fragilidad de la capa con el incremento del voltaje *bias*. Koski [67] observó este efecto en los procesos operados en el modo de voltaje, de acuerdo con él, de esta forma se pueden producir películas de diferente composición. Los análisis de difracción de rayos X de estas películas expuestas en ensayos de termogravimetría también revelaron la presencia de picos de alúmina cristalina.

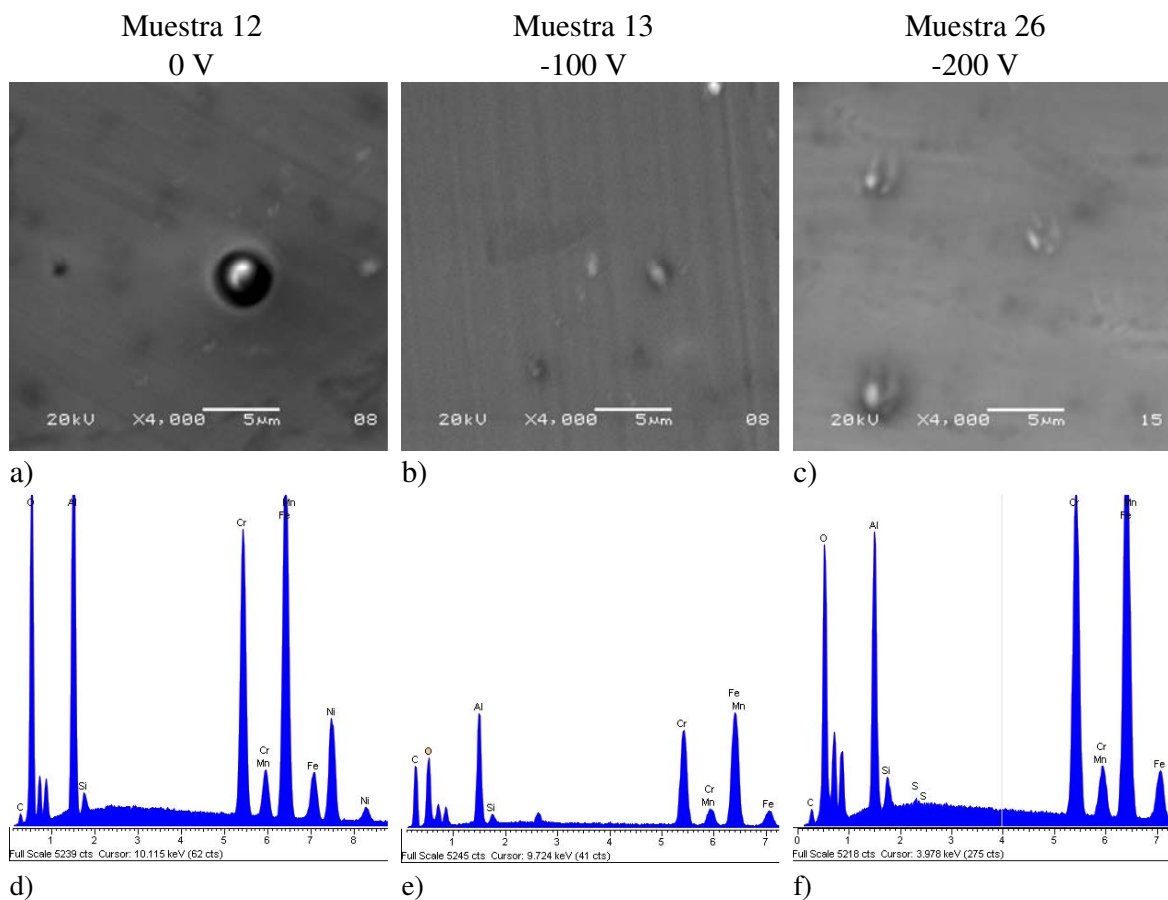


Figura 4.17 Efecto del voltaje *bias* en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sin capa de adhesión con una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y un flujo de oxígeno de 3 cm³/s.

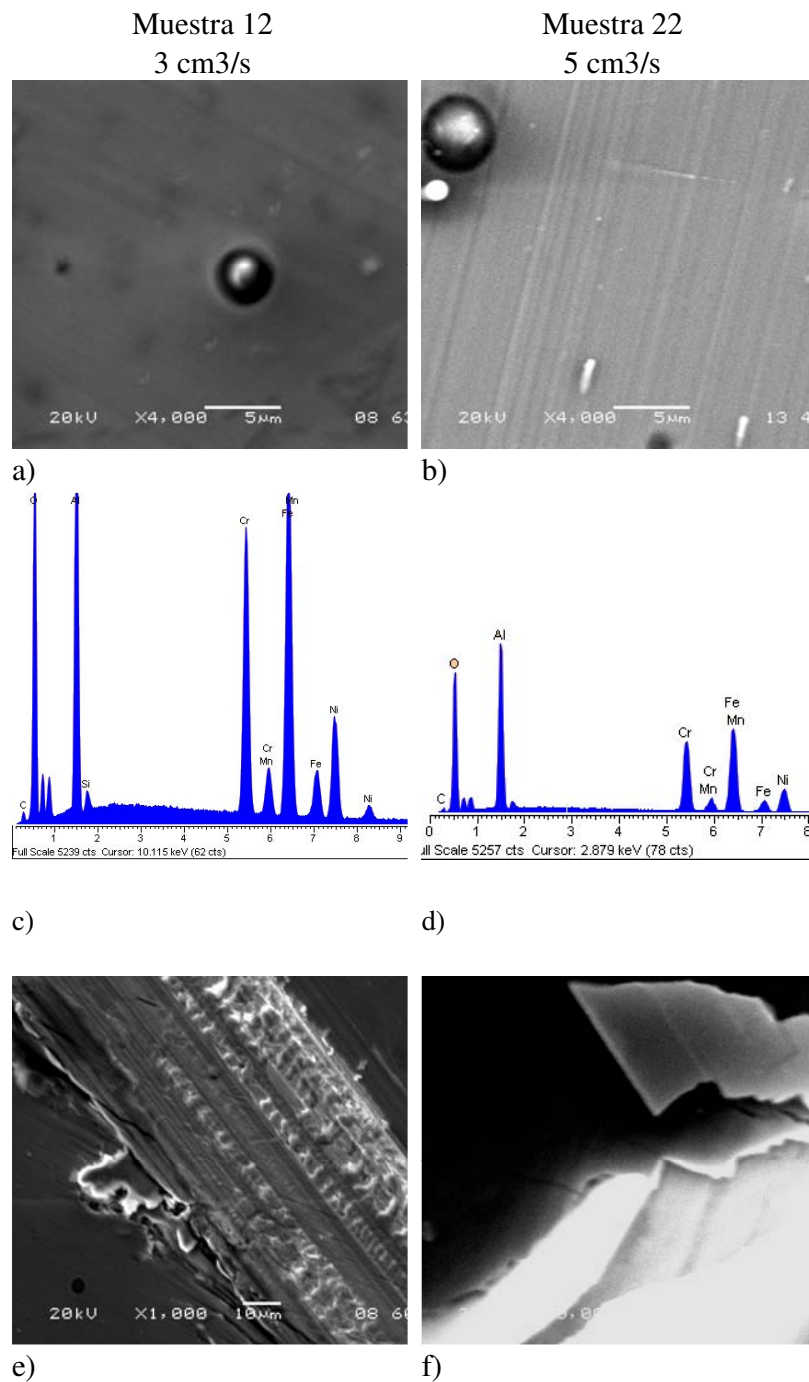


Figura 4.18. Efecto de la variación del flujo másico de oxígeno en la formación de la capa graduada de óxido aluminio sin capa de adhesión con una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y sin voltaje *bias*.

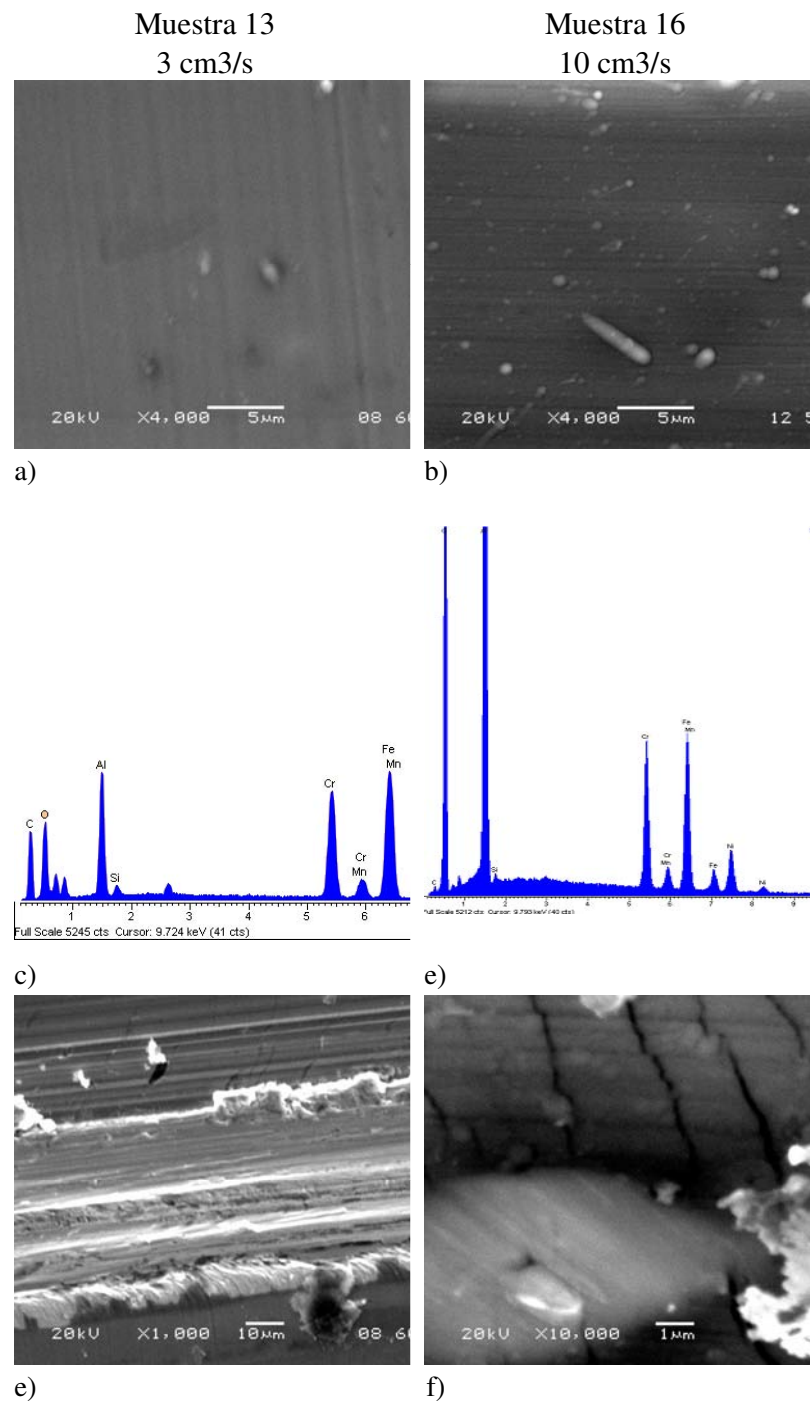


Figura 4.19 Efecto de la variación del flujo másico de oxígeno en la capa graduada de óxido aluminio sin capa de adhesión con una presión de 3 Pa, un valor de potencia de 55 W y voltaje bias de -100V.

4.4 SISTEMA DE CAPAS NO GRADUADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO SIN CAPA DE ADHESIÓN

4.4.1 EFECTO DEL VOLTAJE *BIAS*

Las imágenes de la figura 4.20, muestran las capas de óxido de aluminio depositadas en función del voltaje *bias*. Estas capas se depositaron sin capa de adhesión con una potencia de 55 W, una presión de 3 Pa y con un flujo de oxígeno constante de 3 cm³/s.

En las imágenes (a-c) puede observarse que las superficies de las capas son más rugosas conforme se incrementa el valor del voltaje *bias*. En las imágenes a 0 y -100 V puede apreciarse el patrón de rugosidad, en ambas se aprecia el relieve del sustrato y la formación de las inclusiones en forma de gota. La rugosidad de la película depositada a -200 V muestra una morfología diferente a las anteriores, es menos lisa aunque nos se aprecia la formación de las gotas ni el relieve del sustrato.

Respecto al efecto sobre el espesor, éste tiende a reducirse conforme se incrementa el voltaje *bias*. Las capas depositadas con 0 y -100 V tienen espesores aproximados de 1 μm y 300 nm respectivamente. El espesor de la capa depositada a -200 V no pudo determinarse a través del rayado debido a la baja dureza de la película, en la imagen 4.20 (i) puede verse el detalle del rayado. En las figuras 4.20 (g, h) puede observarse la formación de grietas durante el rayado en la películas depositadas a 0 y -100 V, se observa que son menos tenaces con el incremento del voltaje. La densidad de las películas no parece mejorar con el incremento del voltaje, ya que respecto a la capa depositada sin voltaje, en la capa depositada a -100 V pueden observarse la formación de mayor cantidad de inclusiones de aluminio, este efecto produce una densidad no uniforme en la película. En la capa depositada a -200 V, la irregularidad del relieve muestra una tendencia similar. Sridharan [65] observó este mismo efecto al depositar Al₂O₃ con potencia de RF de 150 W sobre silicio, lo más probable es que un voltaje *bias* alto puede producir un bombardeo excesivo que no favorece la difusión superficial y dificulta el crecimiento de la película.

Los resultados mostrados en la figura 4.6 de la sección 4.2.1, corresponden a la deposición de capas de óxido de aluminio bajo las mismas condiciones pero con capa de adhesión. Estos resultados muestran el efecto que tiene la capa de adhesión en el crecimiento y morfología de las películas; con la capa de adhesión, las películas crecen con menor rugosidad, menor cantidad de inclusiones y con mayor tenacidad.

Los diagramas de EDS de la figura 4.20 (d-f) muestran la intensidad de los picos de oxígeno y aluminio de la película, a diferencia de los diagramas de las películas graduadas mostradas en la figura 4.17 (d-f), la señal de oxígeno es más intensa que la de aluminio en los tres casos, probablemente este efecto sea causado por el uso del flujo de oxígeno constante y por la ausencia de la capa de adhesión y signifique que se haya formado un mayor porcentaje de óxido de aluminio, el cual se presume amorfo, ya que los espectros de difracción de rayos X de las figuras 4.21 y 4.22 comprueban la ausencia de cristalinidad.

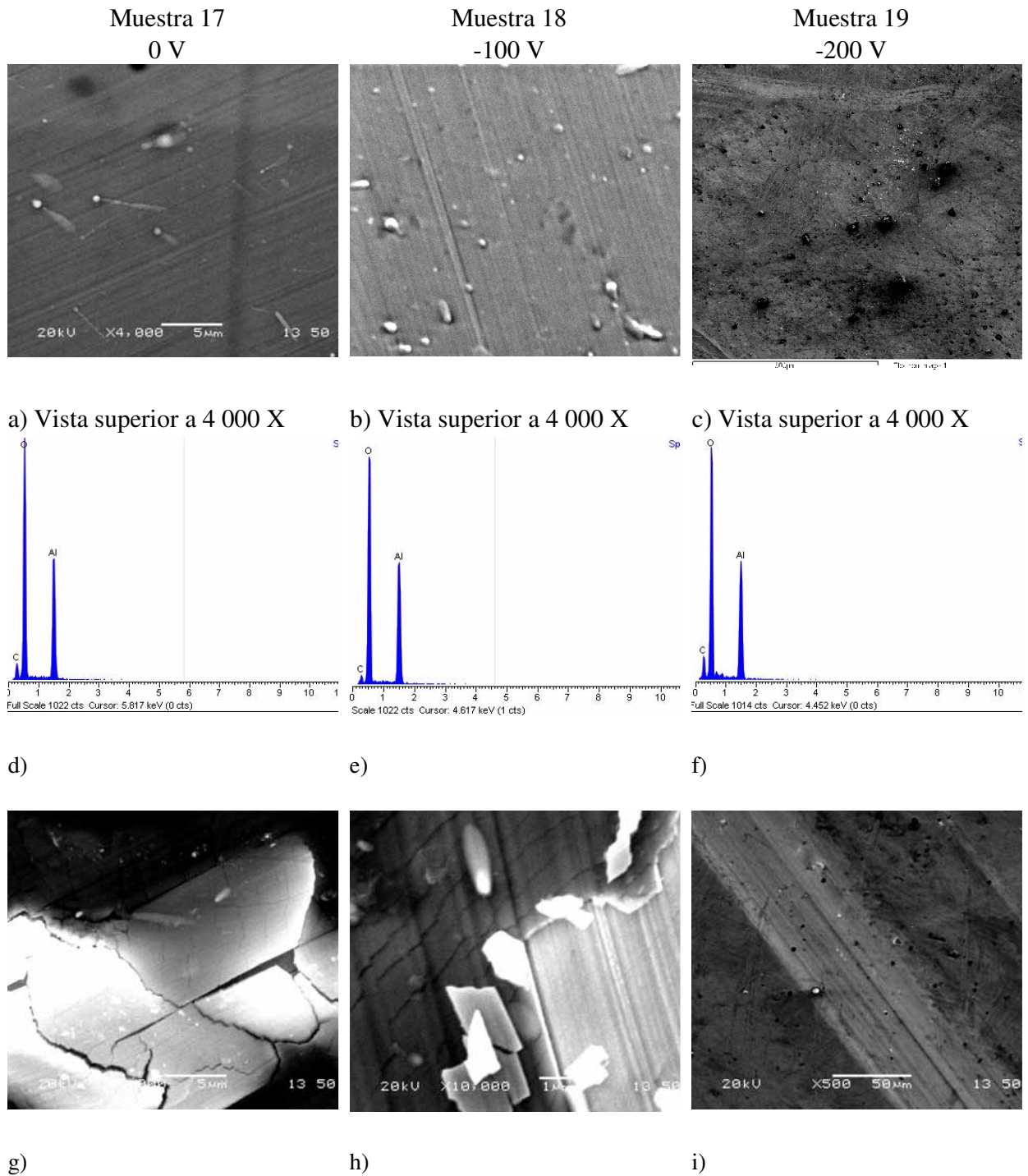


Figura 4.20 Efecto del voltaje *bias* en la formación de la capa de óxido aluminio no graduada y sin capa de adhesión a una presión de 3 Pa, una potencia de 55 W y un flujo de oxígeno de 3 cm³/s.

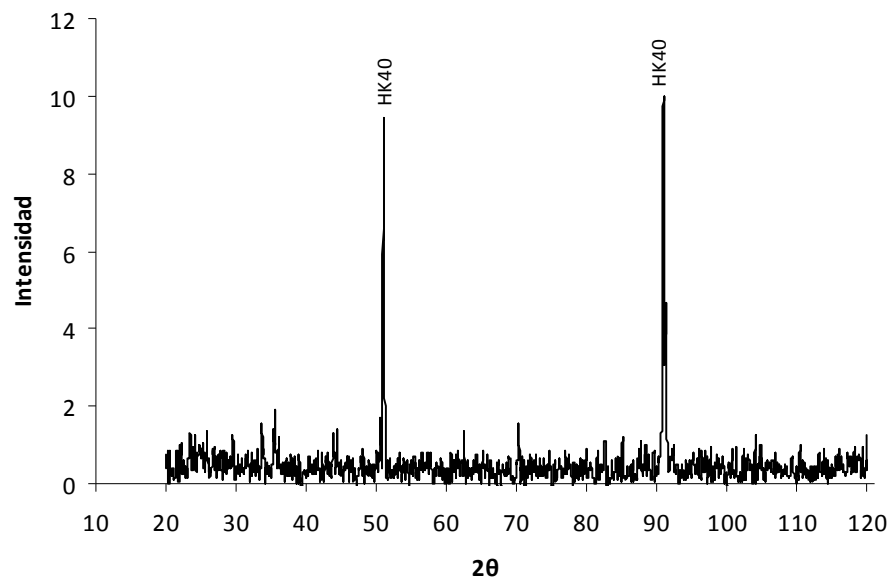


Figura 4.21 Diagrama de DRX de una capa de óxido de aluminio no graduada depositada sin capa de adhesión, sin voltaje *bias*, a 55 W, 3 Pa, y un flujo másico de oxígeno de 3 cm³/s. (muestra 17)

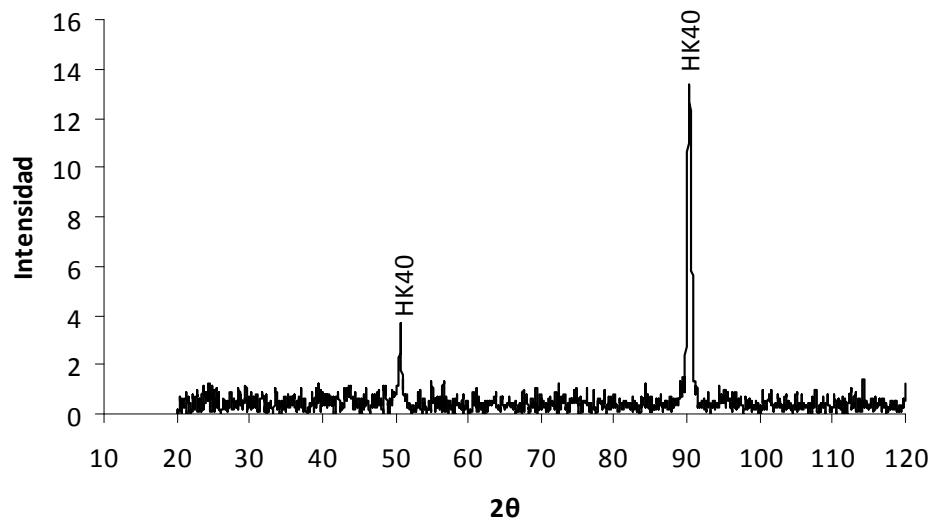


Figura 4.22 Diagrama de DRX de una capa de óxido de aluminio no graduada depositada sin capa de adhesión, -100 V, a 55 W, 3 Pa, y un flujo másico de oxígeno de 3 cm³/s. (muestra 18)

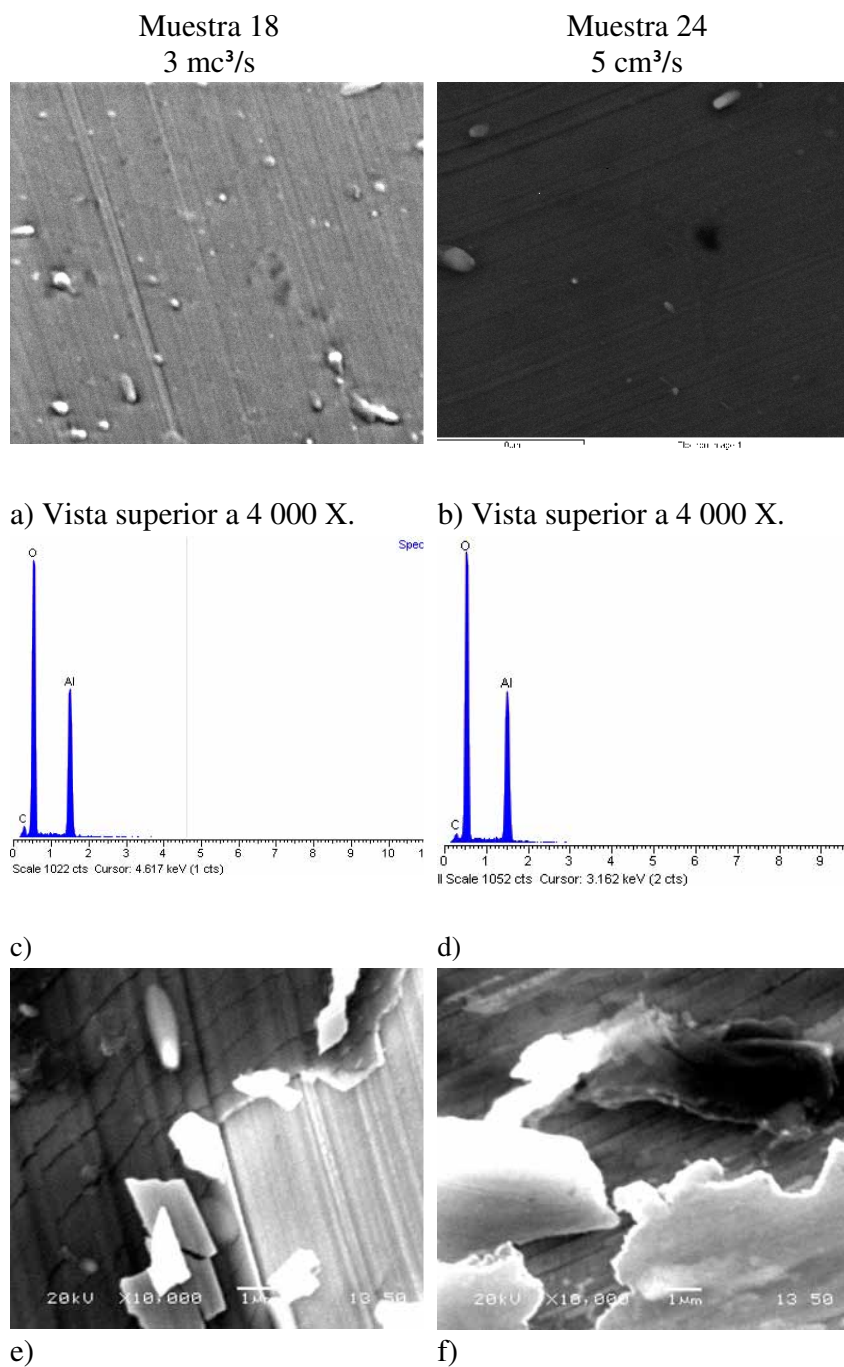


Figura 4.23 Efecto del flujo de oxígeno en la formación de la capa no graduada de óxido aluminio, no hay capa de adhesión, la presión es a 3 Pa, una potencia de 55 W y un voltaje *bias* de -100V.

4.4.2 EFECTO DEL FLUJO DE OXÍGENO

En ensayos realizados con mayores flujos de oxígeno con la aplicación de voltaje *bias* de -100 V, se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 4.23 (a, b). La rugosidad de las superficies es muy similar y corresponde a los mismos patrones antes vistos, formación de inclusiones y formación de una capa delgada siguiendo el relieve del sustrato. Los espectros de EDS de las figuras 4.23 (c, d) muestran señales muy similares de Al y O en las capas y el análisis de difracción de rayos X mostrado en la figura 4.24, muestra pequeños indicios de cristalinidad de la fase Al_2O_3 cúbica en la capa depositada con el mayor flujo de oxígeno. Chiang [61] obtuvo nanocristales de Al_2O_3 con potencia RF de 15 W/cm^2 y con flujos de oxígeno entre 1 y $3 \text{ cm}^3/\text{s}$ y con menor efectividad entre flujos de 3 y $7 \text{ cm}^3/\text{s}$. Es probable que el resultado de Chiang esté relacionado con el valor la potencia específica utilizada de 15 W/cm^2 , comparada con el valor de 3.7 W/cm^2 empleado en este experimento.

En la figura 4.23 (e, f) se observa que las películas tienen menores espesores conforme se incrementa el flujo de oxígeno con potencia constante (100 – 200 nm), es la misma tendencia observada en todas las capas donde se incrementó el flujo de oxígeno. Este resultado podría derivarse por la reducción en la densidad del plasma al incrementarse el flujo de oxígeno con potencia constante. Según lo reportan otros autores [61, 63], una mayor cantidad de oxígeno, reduce la concentración de Ar afectando directamente el pulverizado del aluminio, y así, menos iones pueden reaccionar con el oxígeno sobre el sustrato. Desde esta perspectiva, podría considerarse incrementar el valor de la potencia para mejorar el nivel de ionización y dado que el voltaje entre el cátodo y el sustrato también se incrementaría, los iones llegarían con más energía cinética al sustrato. Sin embargo, debe tomarse en cuenta que la tenacidad de las películas se reduciría.

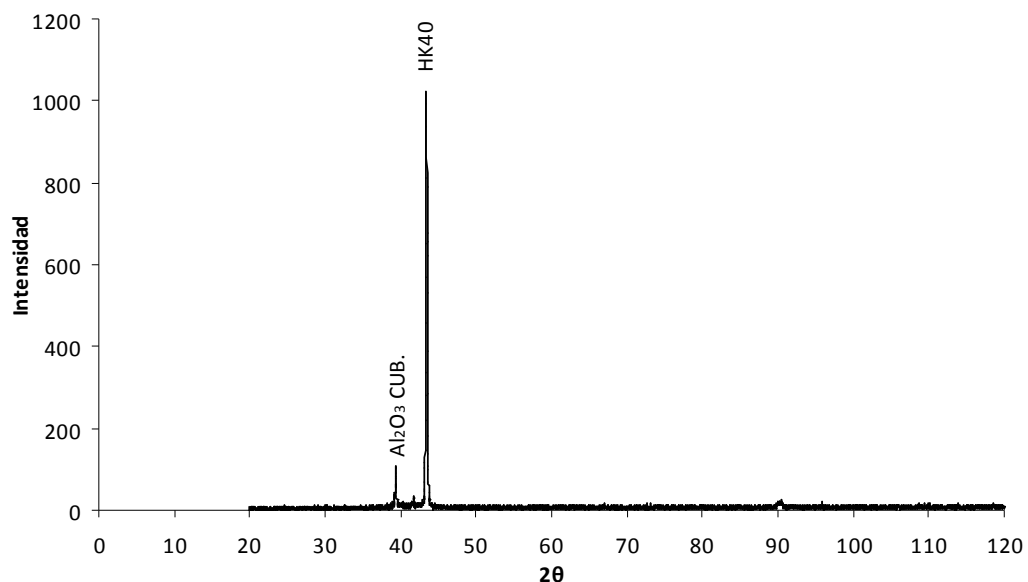


Figura 4.24 Diagrama de DRX de una capa de óxido de aluminio no graduada depositada sin capa de adhesión, -100 V, a 55 W, 3 Pa, y un flujo másico de oxígeno de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$. (muestra 24)

4.5 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRÍA A 800 °C EN CAPAS GRADUADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO

En esta sección se presentan los resultados de los ensayos de carburización de las películas de óxido de aluminio. Los ensayos se realizaron con termogravimetría a 800 °C durante 50 h en una atmósfera de CH₄ con Ar. Las películas probadas fueron depositadas con la aplicación de -100 V de voltaje *bias* con flujos de oxígeno de 3, 5 y 10 cm³/s para las muestras 13, 15 y 16 respectivamente.

En la figura 4.25, se observan las gráficas de ganancia de masa obtenidas de los ensayos de termogravimetría de tres muestras recubiertas y otra no recubierta. Como puede observarse, la ganancia de masa varía inversamente en función del flujo de oxígeno utilizado en la deposición de cada película. Las muestras correspondientes a los flujos de 3 y 5, tuvieron ganancias de masa mayores a la de la muestra no recubierta, mientras que la muestra depositada con un flujo de 10 cm³/s, fue la que obtuvo la menor ganancia de todas y por debajo a la obtenida por la muestra no recubierta.

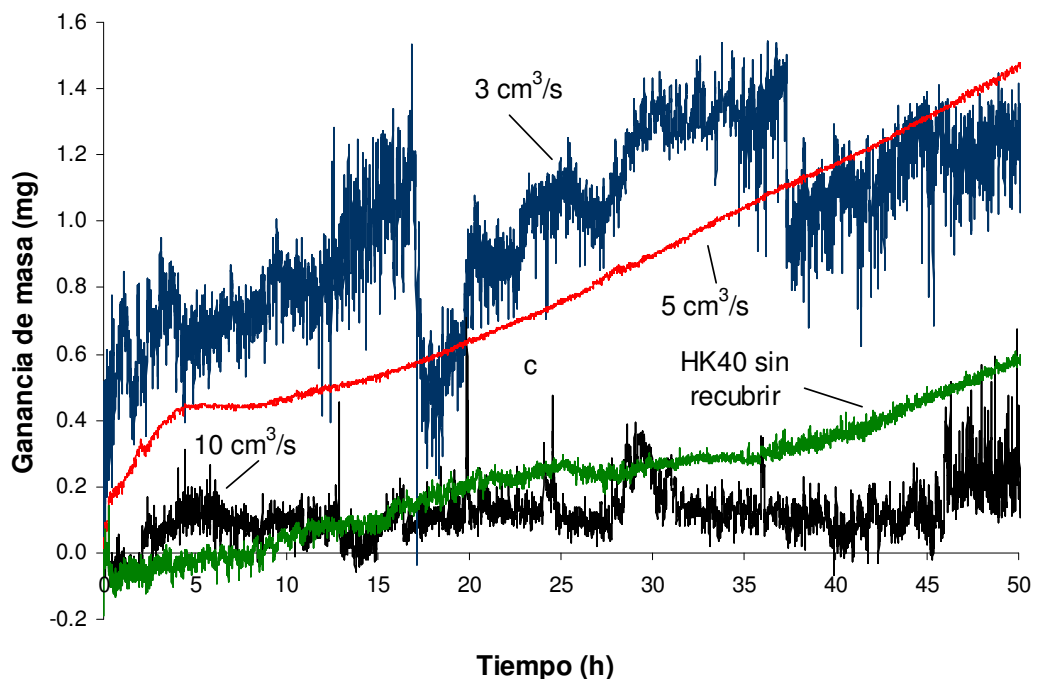


Figura 4.25 Ganancias de masa de las películas graduadas sin capa de adhesión en las pruebas de termogravimetría a 800 °C durante 50 horas en una atmósfera de CH₄ y Ar. (original en colores)

En general, la variación de masa durante los ensayos de termogravimetría, puede estar asociada a varios sucesos, como: la formación de partículas sobre la superficie, desprendimientos de la película por la falta de adherencia o fracturas y la difusión y adsorción de carbono en el sustrato

en las zonas desprotegidas. En la figura 4.26, se incluyen imágenes de las muestras carburizadas donde puede verse la acumulación de partículas y depósitos durante la carburización, y la formación de grietas en una de las películas. El desprendimiento de estas partículas podría ser una de las causas de las oscilaciones en la ganancia de masa.

Específicamente, la muestra de $3 \text{ cm}^3/\text{s}$ fue la que obtuvo la mayor ganancia, y además, el comportamiento de su gráfica presentó una variación cíclica en donde es probable que las grandes pérdidas ocurridas en la hora 17 y en la hora 37 estén relacionadas con desprendimientos de películas de tamaño considerable. En la imagen de la figura 4.26 (a) se aprecian las zonas de desprendimientos de película de esta muestra, esto indica que la adherencia de la película no fue uniforme en toda la superficie.

La muestra de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$, mantuvo un ritmo de ganancia y pérdida uniforme en función del tiempo, y de acuerdo la imagen de la figura 4.26 (b), presentó desprendimientos muy pequeños en la mayoría de la superficie, esto indica una adherencia muy pobre durante el ensayo.

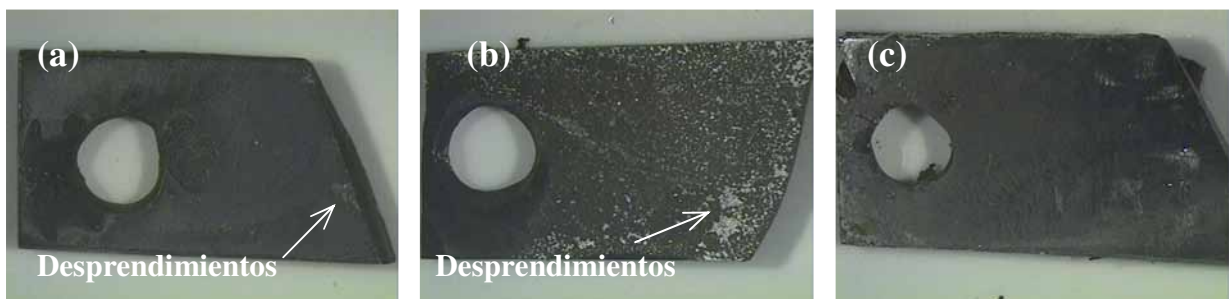


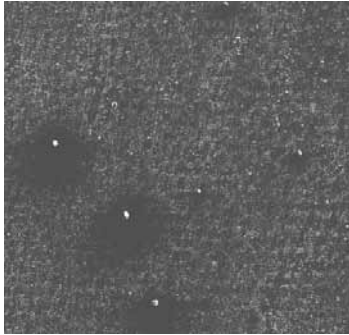
Figura 4.26 Muestras sometidas a ensayos de termogravimetría a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 50 horas.

La gráfica de la muestra de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$, indica la menor ganancia de masa de estos ensayos y es menor que la de la muestra no recubierta a partir de la hora 16 del ensayo. En la figura 4.27 (f), se observa que también se formaron precipitaciones sobre la superficie de esta película, pero no se observa la formación de fracturas ni desprendimientos.

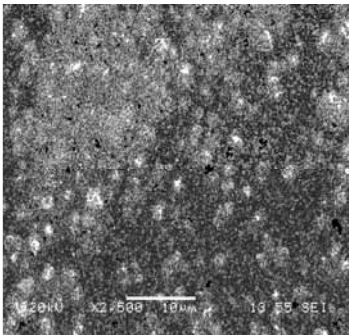
Como puede verse en la figura 4.27 (g-i), el tamaño aproximado de las precipitaciones es de $1 \mu\text{m}$, su estructura parece diferir en cada película y la rugosidad parece influir en los sitios de nucleación. Los espectros de EDS de la figura 4.27 (j-l) indican la presencia de carbono tanto en las precipitaciones como en el resto de la superficie.

En las imágenes de las figuras 4.28, se detallan las secciones transversales de las muestras y los mapas de los elementos que conforman la película y los productos de la carburización. El desempeño de las capas contra la carburización se puede apreciar mejor en estas secciones transversales ya que sería posible observar la formación interna de carburos y la forma en que se precipitan.

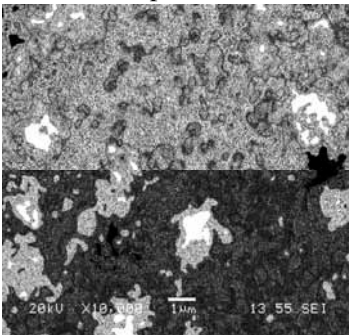
Muestra 13
3 cm³/s graduado



a) Vista superior a 100 X

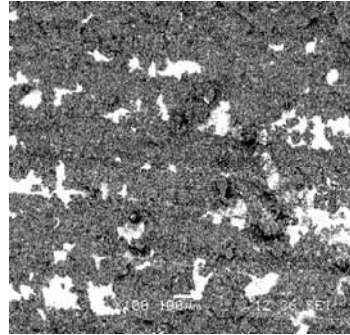


d) Vista superior a 2500 X

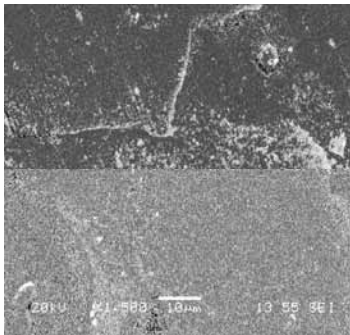


g) Vista superior 10 000 X

Muestra 15
5 cm³/s graduado



b) Vista superior a 100 X

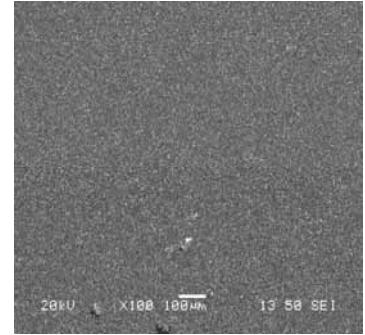


e) Vista superior a 1500 X

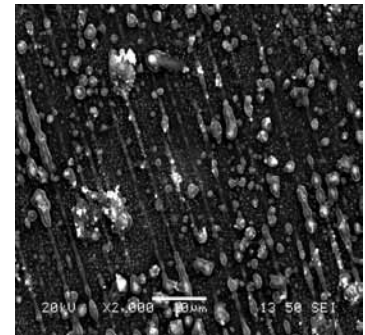


h) Vista superior 10 000 X

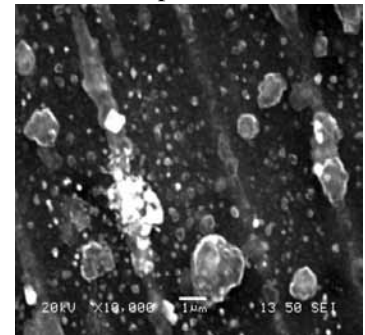
Muestra 16
10 cm³/s graduado



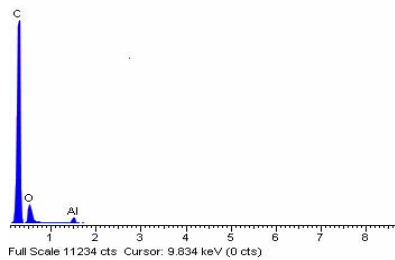
c) Vista superior a 100 X



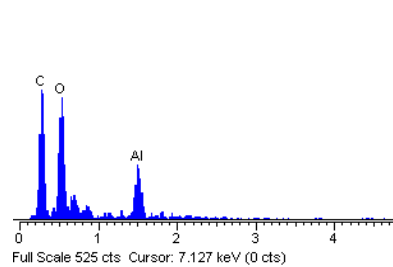
f) Vista superior a 2000 X



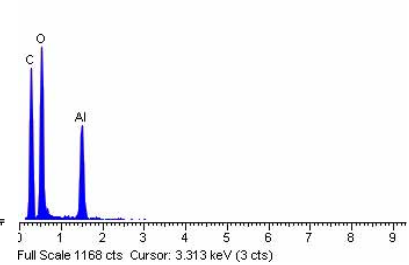
i) Vista superior 10 000 X



j) Espectro de EDS con 5 kV



k) Espectro de EDS con 5 kV



l) Espectro de EDS con 5 kV

Figura 4.27 Carburización de las capas de óxido de aluminio depositadas con diferentes flujos de oxígeno.

Por los resultados obtenidos de la muestra de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$, en donde el grado de desprendimiento fue muy alto, no fue posible considerar el análisis de su naturaleza protectora. No obstante, la comparación entre la muestra de 3 y $10 \text{ cm}^3/\text{s}$, indica que las capas con mayor concentración de oxígeno y aluminio son más resistentes a la carburización.

En la sección transversal de ambas muestras se aprecia la formación de carburos que crecen desde la superficie del sustrato hacia el interior de la matriz, los mapas de los elementos indican concentraciones de cromo en esas zona y se observa que la muestra de $3 \text{ cm}^3/\text{s}$ tiene mayores formaciones de carburo y más profundas que los de la muestra $10 \text{ cm}^3/\text{s}$.

Los espectros de difracción de rayos X de la muestra $3 \text{ cm}^3/\text{s}$, indican la presencia de carburos del tipo Cr_{23}C_6 como productos de la carburización. La presencia de Al_2O_3 de estructura cúbica que se muestra en la misma figura 4.29, es probablemente producto de la cristalización de la estructura amorfa del óxido de aluminio debido al calentamiento de la capa durante la prueba de termogravimetría.

El análisis de la película de la muestra de $5 \text{ cm}^3/\text{s}$ de la figura 4.30, indica la formación de grafito en la superficie, en lugar de carburos, y también la formación de cristales de alúmina, debe considerarse que tanto el calentamiento como la transformación de estas fases generan esfuerzos que podrían contribuir a la formación de fracturas en las películas.

En la figura 4.31, se presentan los resultados de difracción de la muestra de $10 \text{ cm}^3/\text{s}$, no se identificaron picos de difracción de los carburos Cr_{23}C_6 ó Cr_7C_3 , solamente se aprecian los picos del sustrato y picos de cristales de óxido de aluminio.

En términos de desempeño, la película de la muestra $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ es la que menos formación de carburos tiene, y de acuerdo a lo que se observa en las gráficas de termogravimetría de la figura 4.15, la ganancia de masa durante el ensayo es la más baja de todas. Esto muestra una tendencia de que la cantidad de oxígeno que reacciona durante la formación de la película favorece la protección contra la carburización al mejorar la densidad de las películas. Además, la formación de los cristales de óxido de aluminio durante el calentamiento evidencia la presencia de óxido de aluminio amorfo en las películas y probablemente la transformación amorfo-cristalina resulte en la fractura de la película.

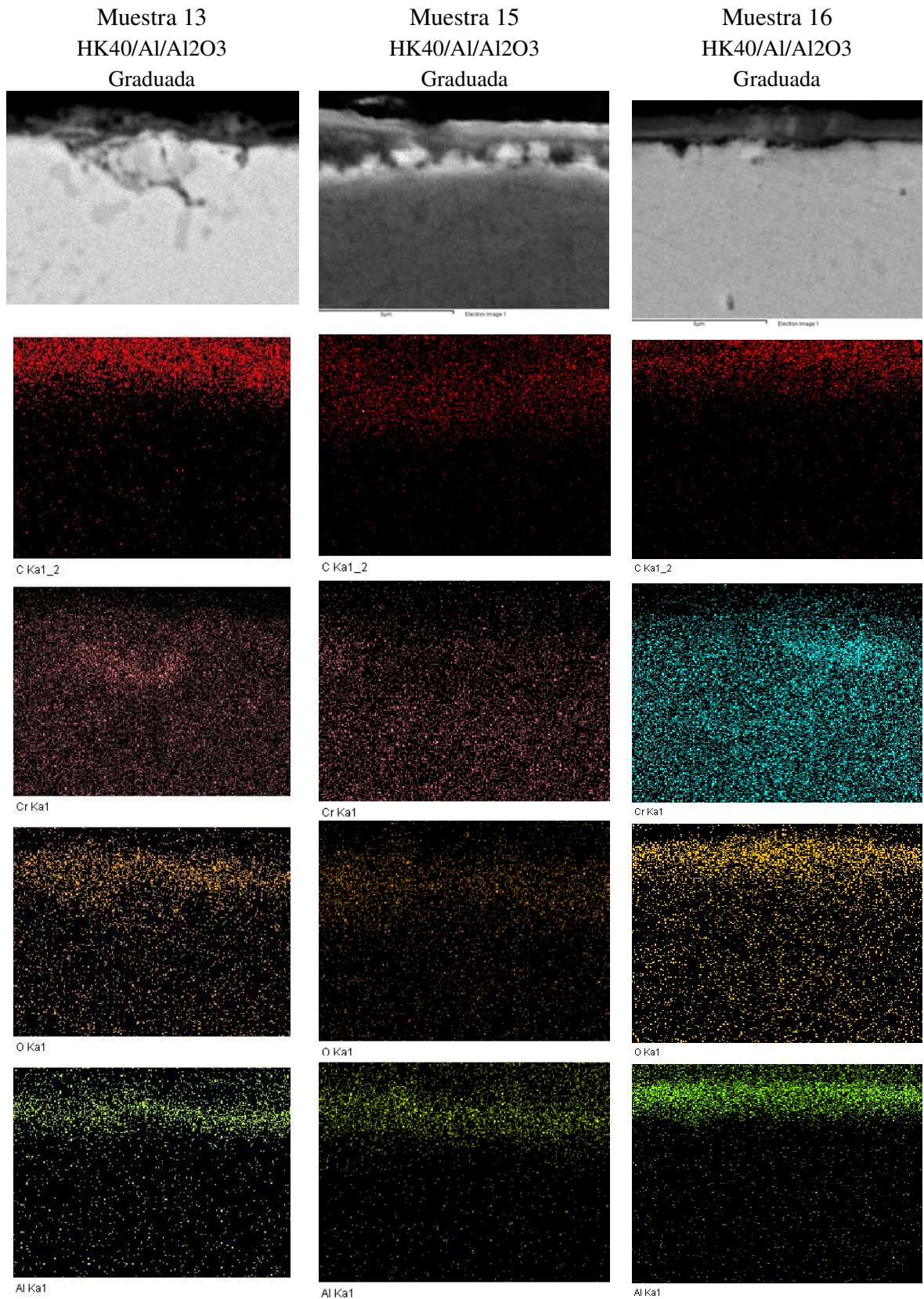


Figura 4.28 Mapas de elementos de las secciones transversales de las muestras carburizadas.

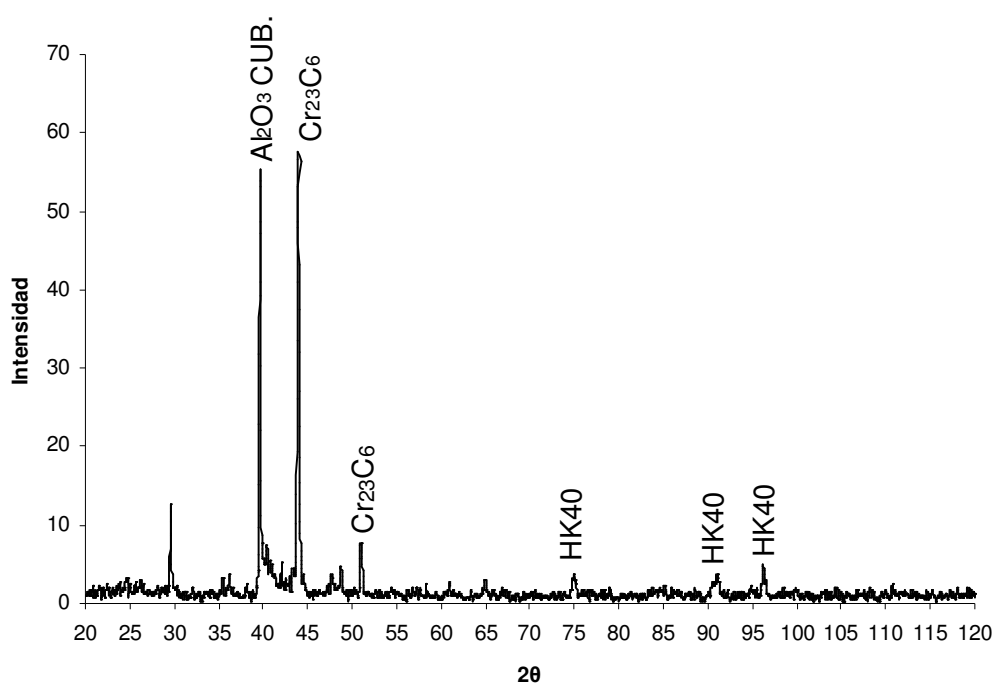


Figura 4.29 Diagrama difracción de rayos X de una película de óxido de aluminio expuesta a una prueba de termogravimetría a 800 °C (muestra 13)

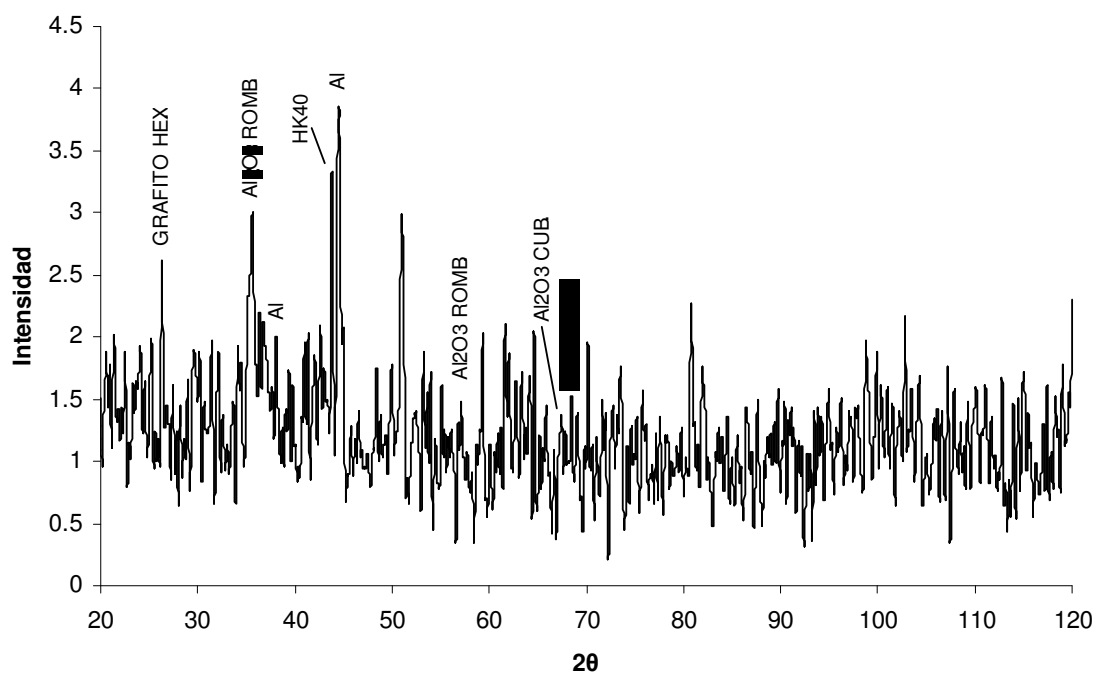


Figura 4.30 Diagrama difracción de rayos X de una película de óxido de aluminio expuesta a un prueba de termogravimetría a 800 °C (muestra 15)

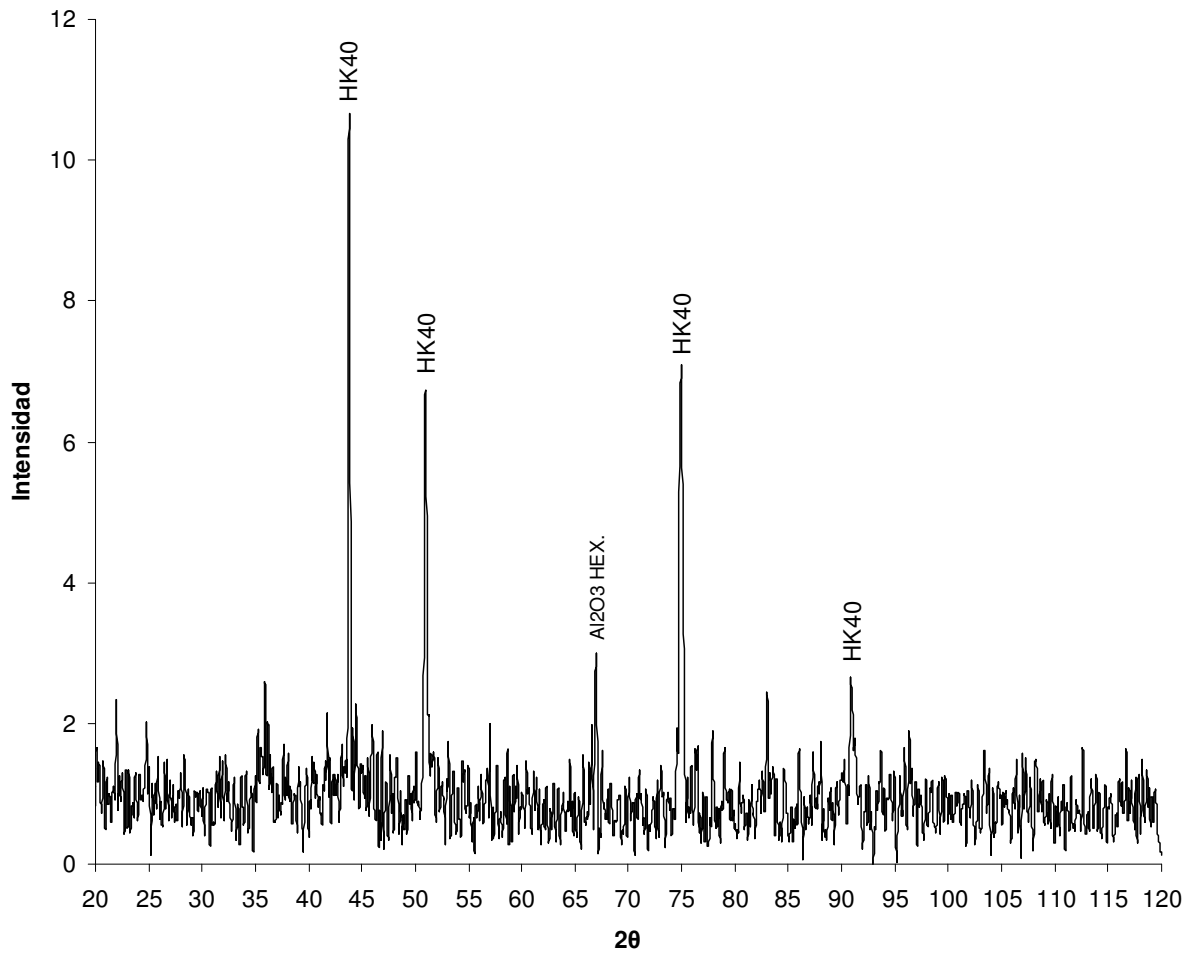


Figura 4.31 Diagrama difracción de rayos X de una película de óxido de aluminio expuesta a un aprueba de termogravimetría a 800 °C (muestra 16).

4.6 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRÍA A 800 °C EN CAPAS NO GRADUADAS DE ÓXIDO DE ALUMINIO

Estos ensayos se realizaron para analizar la capacidad protectora de las películas depositadas con flujos de oxígeno no graduado, y además, evaluar el efecto que produce el modo de alimentación del gas reactivo ante la carburización. En la figura 4.32, se muestran las gráficas de la variación de masa de las muestras con capa graduada (13), y no graduada (18). Ambas películas se depositaron sin capa de adhesión con flujos de oxígeno de 3 cm³/s, potencia de 55 W, presión de 3 Pa y -100 V de voltaje *bias*.

El comportamiento de ambas gráficas indica que el modo de alimentación de oxígeno afecta la ganancia de masa. En la gráfica se observa que la ganancia de masa en la muestra con la capa graduada (13) es mayor, y además ambas ganancias son mayores que la de la muestra no recubierta.

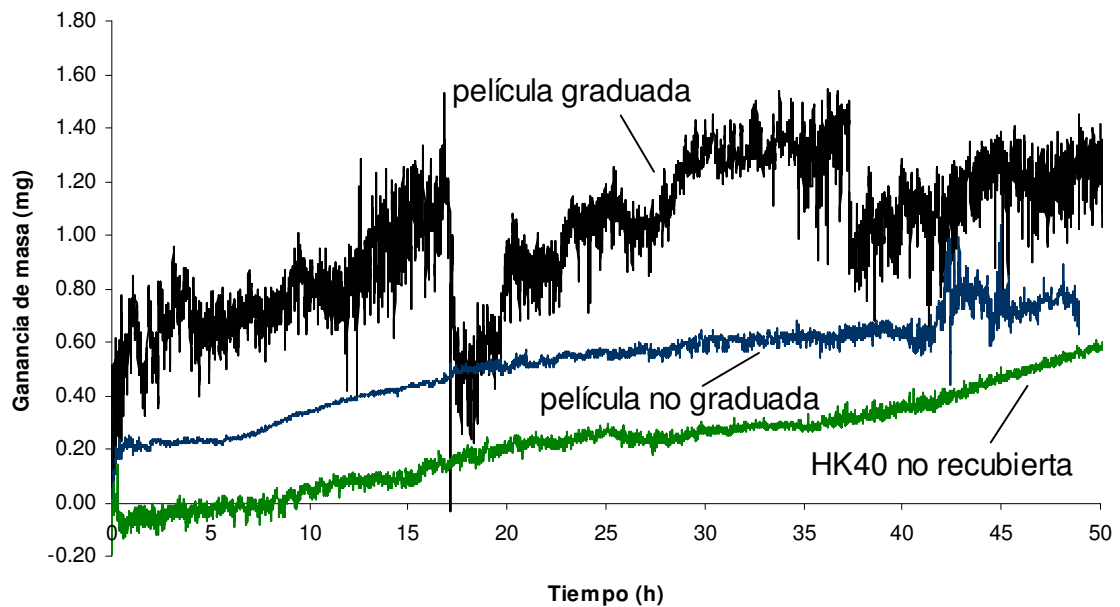


Figura 4.32. Ganancias de masa de una película graduada y otra no graduada sin capa de adhesión en pruebas de termogravimetría a 800 °C durante 50 h en una atmósfera de CH₄ y Ar.

En la figura 4.33, se presenta una imagen de la muestra 18, para los aumentos considerados no se observan zonas de desprendimientos de película o fracturas, por tanto se asume que su ganancia de masa está asociada con la formación de los depósitos mostrados en la figura 4.34 (b, d). La diferencia en la ganancia de masa entre ambas muestras puede relacionarse con la cantidad y el tamaño de las formaciones en la superficie, las de la muestra no graduada (18) son menores y esto se refleja en los espectros de EDS de la figura 4.34 (e, f) donde se observa que la intensidad de los picos de carbono son menores en esta película.

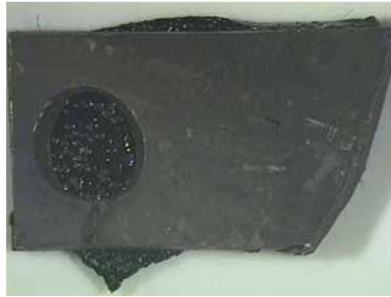


Figura 4.33. Muestra con capa de óxido de aluminio no graduado sometidas a ensayos de termogravimetría a 800 °C durante 50 horas.

En las imágenes de la figura 4.35, se aprecia un corte transversal de las películas, también se incluyen los mapas elementales de ambos cortes, la muestra 18 presenta menores indicios de formación de carburos en el sustrato, lo cual se manifestará en una reducción en la ganancia de masa.

Respecto al desempeño de ambas películas como barreras de difusión, es importante observar que la película no graduada (18) tiende a difundir menos carbono, probablemente el suministro no graduado de oxígeno a la cámara durante la deposición favorezca la formación una mayor fracción de óxido de aluminio y se produzca una película más densa.

Como conclusión de los experimentos de termogravimetría a 800 °C, se tiene que, tanto el incremento del valor de flujo de oxígeno como el modo no graduado del suministro, pueden contribuir a mejorar la resistencia a la carburización, siempre y cuando se consideren los efectos en la rugosidad y tenacidad de las películas. En términos prácticos, combinar el efecto mecánico de una capa graduada con el efecto protector de una no graduada con mayores flujos de oxígeno, podría resultar en una arquitectura con las propiedades de adherencia, densidad, tenacidad y estabilidad térmica idóneas para la prevención del *Metal Dusting*.

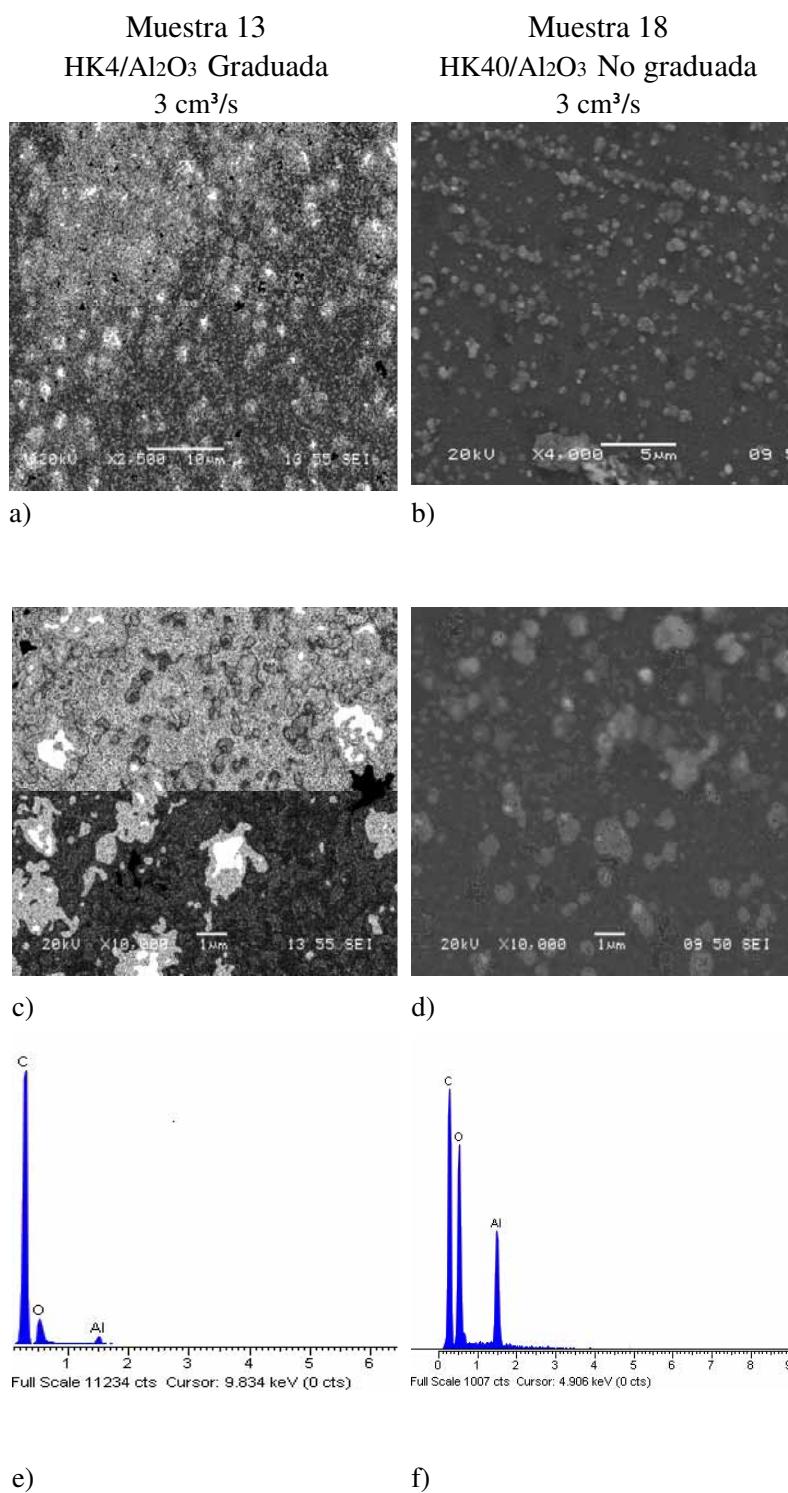


Figura 4.34 Carburización de películas de óxido de aluminio graduado (muestra 13) y no graduado (muestra 18) mediante ensayos de termogravimetría a 800 °C durante 50 h.

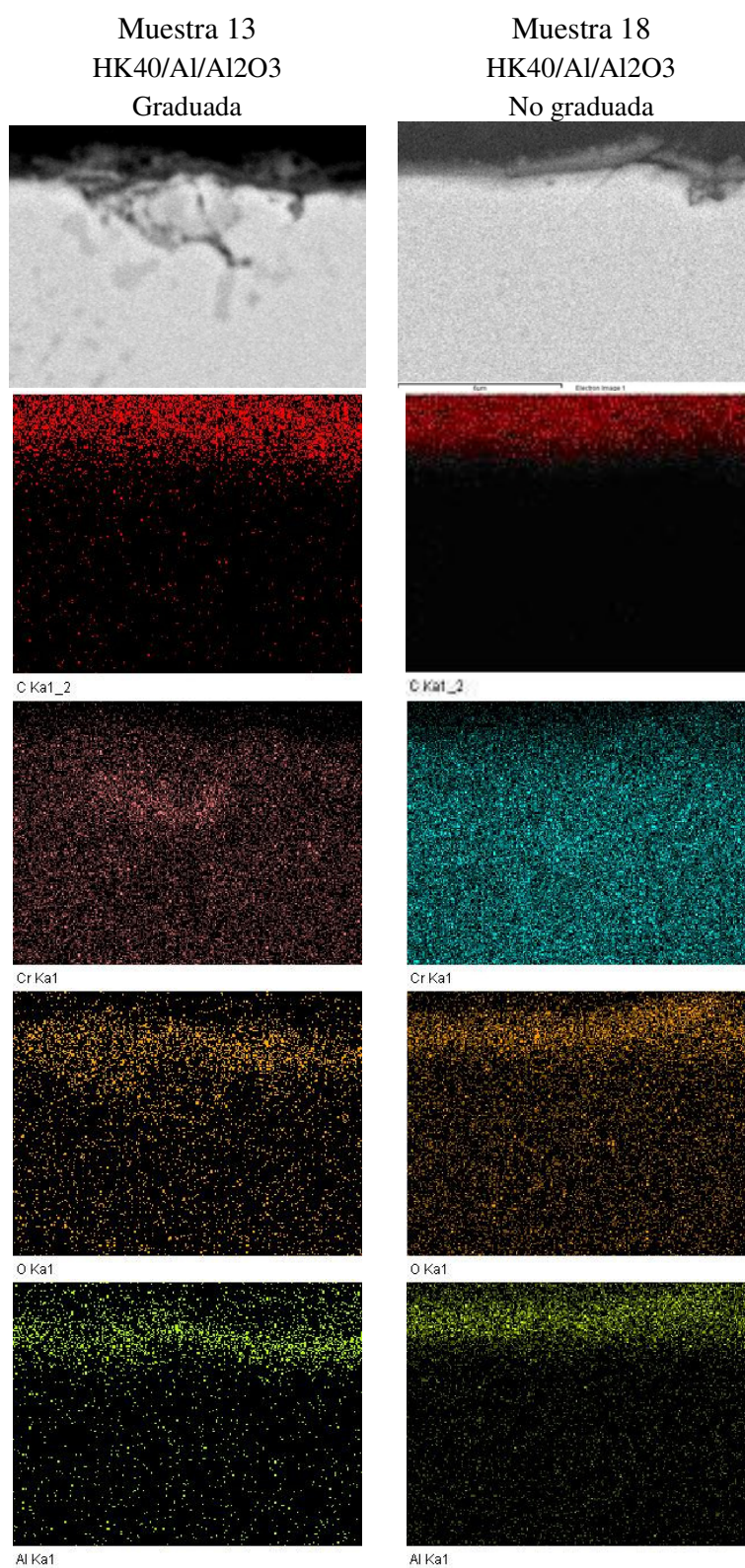


Figura 4.35 Composición elemental de las secciones transversales de las muestras.

4.7 ENSAYOS DE TERMOGRAVIMETRÍA A 600 °C EN CAPAS GRADUADAS Al/ÓXIDO DE ALUMINIO

En las gráficas de la figura 4.36, se muestran los resultados de los ensayos de termogravimetría realizados a 600 °C en una muestra de HK40 sin recubrir y otra recubierta con una capa de óxido de aluminio con capa de adhesión. Como puede observarse en la gráfica, el desempeño de la muestra recubierta se mantiene durante las primeras 15 horas, después la ganancia de masa de incrementa hasta un valor estable justo por debajo de la curva de la muestra no recubierta.

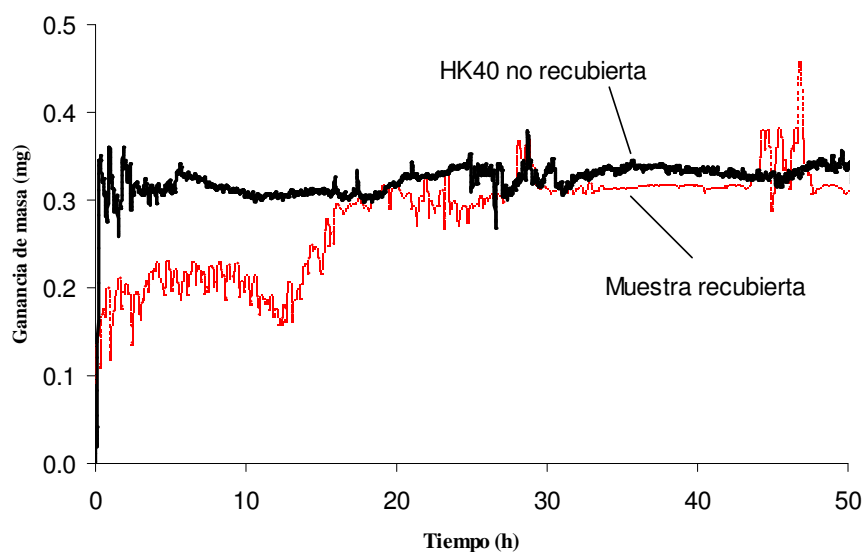


Figura 4.36 Curvas de ganancia de masa durante la carburización a 600 °C en una atmósfera de $\text{CH}_4 + \text{Ar}$ de una muestra de HK40 no recubierta y una recubierta con Al/óxido de aluminio.

En la figura 4.37, se anexan las imágenes de las superficies después de los ensayos de carburización, se observa que no se formaron los depósitos característicos y abundantes de los ensayos a 800 °C en ninguna de las superficies, se presume que esta formación esté relacionada con la reactividad del metano a temperaturas más elevadas. En las imágenes 4.37 (b, d) se observa que la ganancia de masa de la muestra recubierta se debe a la formación escasa de depósitos y a la presencia de grietas en la superficie. Para el caso de la muestra no recubierta, el espectro de EDS de la figura 4.37 (e) y el diagrama de difracción de la figura 4.38, indican que la ganancia se debe a la presencia de óxidos y carburos de cromo.

En la muestra recubierta se formaron grietas durante el ensayo de termogravimetría, y es un indicio de la falla en la adherencia de la película debido quizás efectos de la temperatura del ensayo sobre la temperatura de fusión de aluminio. El patrón de fractura tiene una orientación

específica, y no es posible determinar por el momento el efecto que causa la orientación de las grietas.

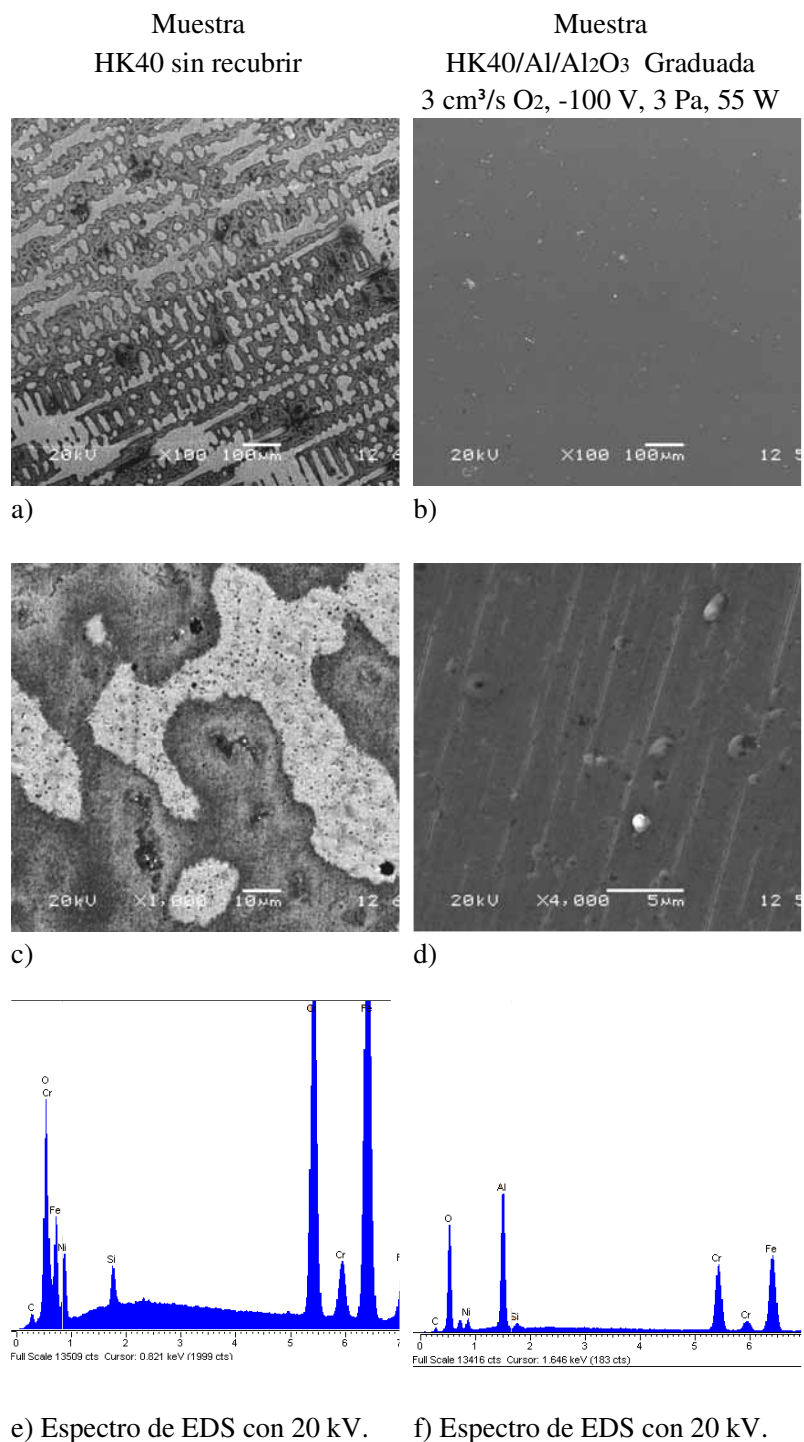


Figura 4.37. Resultados de los ensayos de TG a 600 °C durante 50 h en una atmósfera de metano.

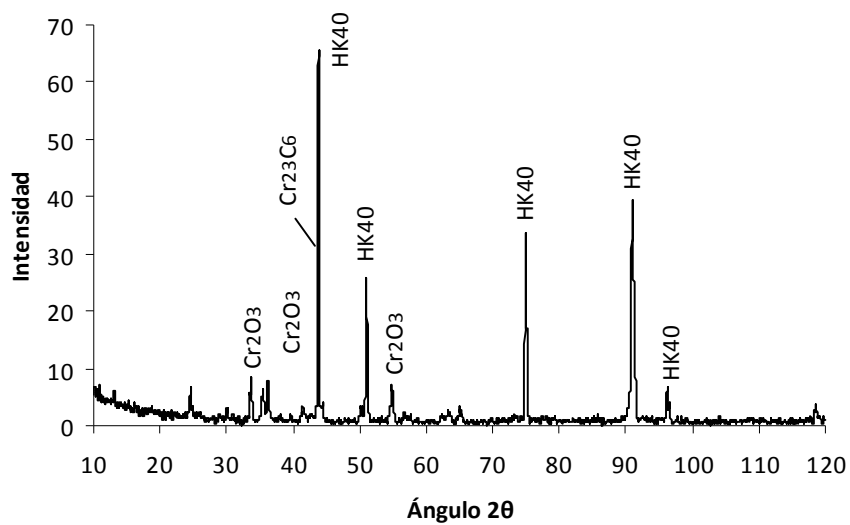


Figura 4.38. Espectro de DRX de una muestra de HK40 expuesta a un ensayo de termogravimetría durante 50 h en una atmósfera de metano a 600 °C.

4.8 ENSAYO DE TERMOGRAVIMETRÍA A 800 °C EN CAPAS GRADUADAS CON CAPAS DE ADHESIÓN

Estos ensayos se realizaron para probar la eficacia de las capas de óxido de aluminio graduado con capas de adhesión, considerando el hecho de que la capa de adhesión tiene un punto de fusión aproximado de 660 °C. El aluminio ha estado presente en forma de inclusiones (gotas) en las películas de óxido de aluminio alterando la uniformidad en la densidad de las películas.

Los ensayos mostrados en la figura 4.39, se realizaron con dos películas, la diferencia entre ambas es la aplicación del voltaje *bias* durante la deposición, las condiciones comunes son los valores de presión de 3 Pa, potencia de 55 W y el flujo graduado de oxígeno de 3 cm³/s

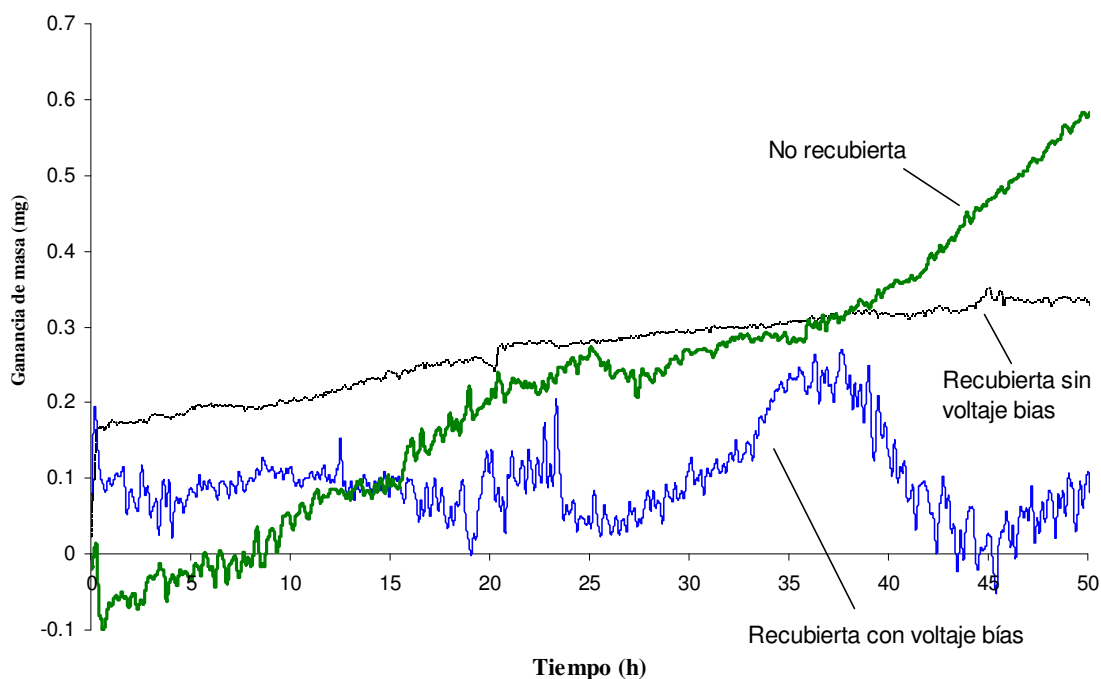


Figura 4.39 Gráficas de termogravimetría a 800 C de películas de óxido de aluminio depositadas sobre capas de adhesión.

En la figura 4.39, se muestran los resultados de los ensayos de carburización de 50 horas, en términos de la ganancia de masa, las dos muestras recubiertas exhiben ganancias menores a la de la muestra no recubierta. En forma similar a los ensayos a 800 °C de las películas sin capa de adhesión, se formaron depósitos sobre las superficies de las muestras, en las imágenes de la figura 4.40 (c, d) se pueden observar los detalles de estas formaciones y están asociadas a las oscilaciones mostradas en las curvas de las ganancias de masa.

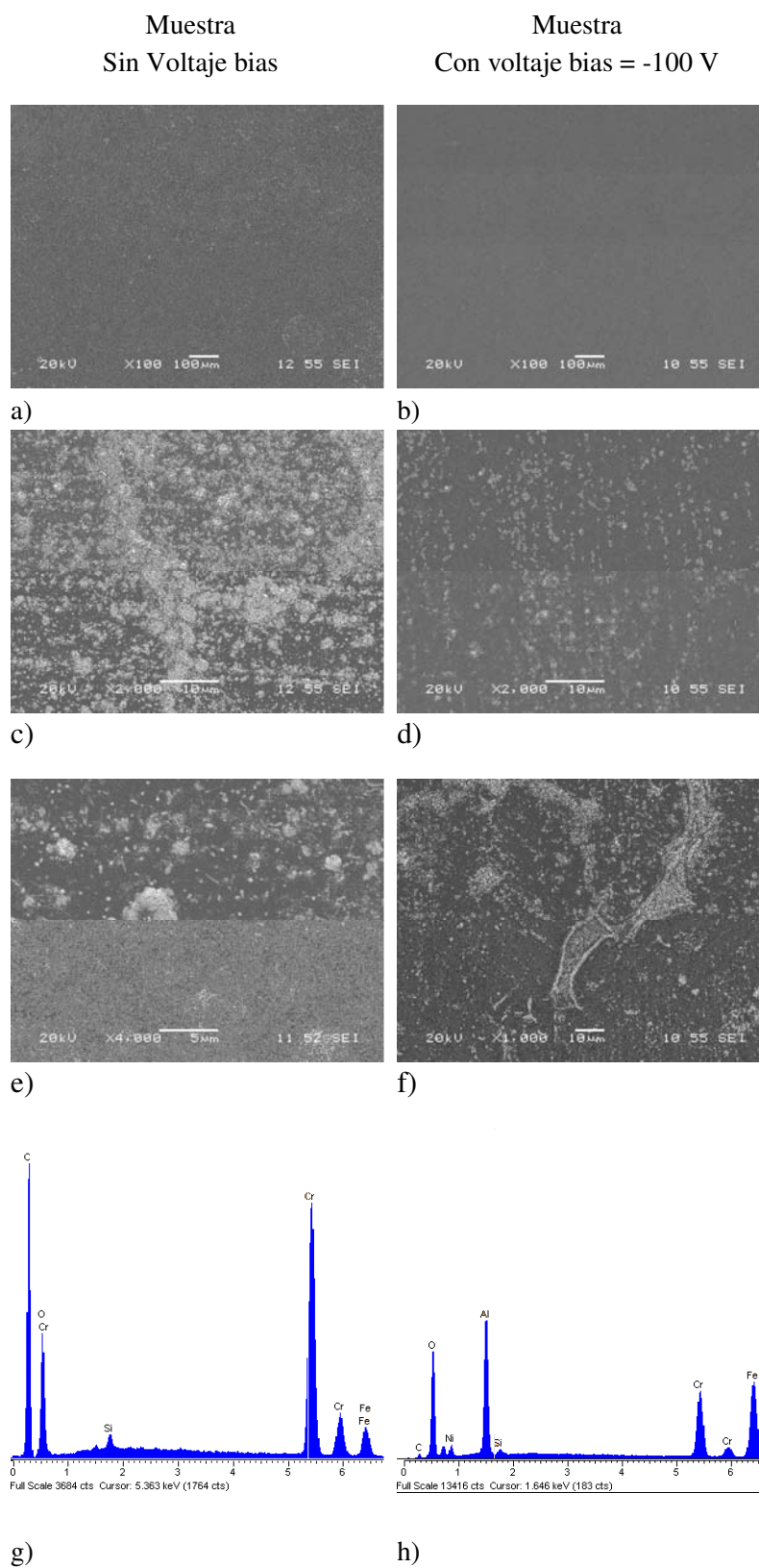


Figura 4.40 Películas de óxido de aluminio depositadas con capa de adhesión en ensayos de termogravimetría a 800 °C.

Otros detalles observados en la figura 4.39, es el efecto del voltaje en las propiedades de la película, la muestra depositada con voltaje *bias* tuvo una ganancia menor a la de la otra película, durante todo el ensayo. Este efecto puede estar relacionado con la cantidad de depósitos sobre la superficie de la película y con la intensidad de los picos de carbono mostrados en el diagrama de EDS de la figura. La ausencia del voltaje *bias* favoreció la formación de una mayor cantidad de depósitos.

Una desventaja observada en ambas muestras fue la presencia de fracturas en algunas zonas de la superficie, éstas pueden observarse respectivamente en la figura 4.40 (a, f). La formación de los depósitos de la muestra sin voltaje *bias*, parece ubicarse principalmente sobre las fronteras de grano y contribuir en la formación de la grietas, según el patrón observado en las figuras 4.40 (a, c).

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES GENERALES

Se depositaron diferentes arquitecturas de capas delgadas formadas por Al/óxido de aluminio con el propósito de mitigar los efectos de la carburización a 600 °C y 800 °C en la aleación HK40. Los depósitos se realizaron con pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados utilizando corriente directa y se analizaron los efectos que produjeron los parámetros del proceso de deposición en las propiedades de las capas.

Para probar la eficacia de las películas en ambientes carburizantes en el intervalo de temperaturas seleccionado, se depositaron dos arquitecturas con capa de adhesión para ensayos a 600 °C y otra sin capa de adhesión para ensayos 800 °C.

Se comprobó que los parámetros del proceso de deposición afectan el desarrollo de las películas, y que se pueden ajustar y controlar para modificar sus propiedades.

Sobre los resultados en la deposición de las capas de adhesión se concluye que:

1. Es posible depositar capas de aluminio bien adheridas por pulverizado con magnetrones no balanceados sobre sustratos de HK40. Los factores esenciales que se deben considerar son las condiciones superficiales del sustrato, como la rugosidad; y la limpieza del blanco. Además, los valores de las variables del proceso como la presión total, la potencia en el magnetrón y el voltaje *bias*.

2. Durante la deposición, los efectos de los parámetros de proceso están interrelacionados, por tanto se establecieron intervalos para garantizar el uso de los valores más adecuados para el propósito del estudio
 - La potencia en el magnetrón, cuando se incrementa, tiende a reducir la tenacidad de las películas. Los valores utilizados con los mejores resultados fueron entre 55 y 70 W.
 - La aplicación de voltaje *bias* al sustrato produjo efectos de reducción de tenacidad, parecidos a los producidos por la potencia. Sin embargo, su aplicación con valor de -100 V y un valor de potencia constante de 55 W, produjo un incremento en la temperatura del sustrato que benefició la densidad de la película de acuerdo con el modelo de Thornton. Los valores de 20 mTorr de presión de Ar y, 0.34 de la relación de temperaturas, sugieren una estructura de crecimiento del tipo de la zona T. La estructura de crecimiento sin la aplicación del voltaje *bias* sería del tipo de la zona I, que es de menor densidad.
 - Los valores de 55 W, -100 V y 15 minutos de tiempo de deposición, fueron los valores idóneos para depositar películas de adhesión de espesor aproximado de 200 nm. No hubo evidencia de desprendimiento o fracturas en las películas durante los ensayos.
3. Otra razón por la cual se deben seleccionar valores adecuados de potencia en el magnetrón y voltaje *bias* en el sustrato, es debido a que un incremento en la potencia tiende a incrementar la rugosidad de las películas, con formaciones en la superficie en forma de gotas de tamaños aproximados de 1 μm , mientras que el voltaje *bias* tiende a producir efectos de baja rugosidad.

Respecto a la deposición de los recubrimientos de óxido se concluye que:

4. El método de pulverizado reactivo con magnetrones no balanceados con corriente directa, controlado en el modo de potencia, demostró ser un método factible para la deposición de películas delgadas de óxido de aluminio. La ausencia de picos en análisis de difracción, indican que lo más probable es que sea de estructura amorfa.
5. Los efectos de la potencia en el magnetrón mostraron que el incremento de la potencia está asociado con los siguientes efectos:
 - El incremento en la rugosidad de la película, en particular los depósitos en forma de gota, las cuales actúan como inclusiones de aluminio en la capa de óxido alterando la densidad de la capa y su carácter protector.

- La reducción en la tenacidad de las películas. El patrón de fractura producida por el rayado de las películas mostró una película cada vez más frágil.
 - La reducción en el espesor de las películas, aunque no se comprobó si esta característica es esencial para el desempeño de la película. Las películas de óxido depositadas tuvieron espesores entre 0.5 y 1 μm para flujos graduados de oxígeno entre 1 y 3 cm^3/s .
6. En incremento del voltaje *bias* entre 0, -100 y -200 V con valores de presión de 3 Pa, 55 W y 3 cm^3/s de flujo de oxígeno graduado produjo:
- Una reducción en la formación de gotas de aluminio en la capa de óxido. Esto indica que mejoró la calidad de la densidad y de la rugosidad de la película.
 - Una reducción mínima en la tenacidad de las películas y un aumento en la adherencia de las películas, ya que no se presentaron desprendimientos durante la deposición.
7. Los efectos producidos en las películas por la variación y el modo del suministro del flujo de oxígeno, fueron:
- Un adelgazamiento del espesor y reducción en la tenacidad de las películas al incrementar el valor final del flujo de oxígeno graduado de 3, a 5 y 10 cm^3/s , con incrementos de 0.5 cm^3/s cada 5 minutos.
 - Una buena adherencia en todos los casos de deposición, ya que se encontraron evidencias de desprendimientos en ninguna de las pruebas realizadas.
 - El efecto sumado de voltaje *bias* de -100 V, al del uso de un flujo graduado de 3 cm^3/s , con incrementos de 0.5 cm^3/s cada 20 minutos, produjo pequeños indicios de cristalinidad en las capas de óxido.
 - Las capas de óxido graduadas y las no graduadas, depositadas sin capa de adhesión, no presentaron indicios de desprendimiento durante la deposición o caracterización, sin embargo ocurrieron desprendimientos en algunos casos durante los ensayos de carburización.
8. Se comprobó que el efecto del suministro de oxígeno no graduado, combinada con el efecto simultáneo de incrementos de voltaje *bias* producen el adelgazamiento abrupto de las capas de óxido. El valor de voltaje que dio los mejores resultados en estos ensayos fue de -100 V.

De las pruebas de termogravimetría de las arquitecturas propuestas, se obtuvieron las siguientes conclusiones:

9. En los ensayos a 800 °C de las películas graduadas sin capa de adhesión:
 - La ganancia de masa se redujo en películas depositadas con mayores flujos de oxígeno graduado.
 - La variación en la ganancia de masa se asocia principalmente a la formación de depósitos compuestos de carbono sobre la superficie, y en el caso de las muestras con los flujos de 3 y 5 cm³/s, a desprendimientos de la película, a los depósitos de carbono, y a la formación de carburos internos.
 - La película depositada, de 1 a 10 cm³/s en forma graduada, tuvo la ganancia más baja, incluso por debajo de la muestra no recubierta. No presentó grietas ni desprendimientos de película en la superficie y no se apreciaron formaciones de carburos internos en las secciones analizadas.
10. El modo de suministro de oxígeno no graduado favoreció el desempeño de la película en el ensayo de termogravimetría, la ganancia de la muestra graduada fue menor que el de la muestra no graduada, para flujos de oxígeno de 3 cm³/s. Sin embargo, la película no graduada con un valor de 0 a 10 cm³/s tuvo una ganancia menor que la graduada con un valor de 0 a 3 cm³/s, esto indica que el incremento en la cantidad de oxígeno en el proceso tiende a reducir la ganancia de masa.

En los recubrimientos con capa de adhesión se obtuvieron los siguientes resultados en las pruebas de termogravimetría:

11. Todas las películas se fracturaron tanto las expuestas a 600 °C como las de 800 °C, se asume que este efecto está asociado a la expansión térmica de la capa de adhesión. Sus ganancias de masa están asociadas no solamente a la formación de depósitos sobre la superficie sino también a la difusión de carbono.
12. En las pruebas a 600 °C, se observó escasa formación de productos de la carburización y este efecto se asocia a la menor reactividad del carbono en esta temperatura. La ganancia de la muestra recubierta y graduada se mantiene por debajo de la no recubierta durante las primeras 15 horas, después las ganancias de ambas son muy similares, debido a la formación de grietas.
13. En los ensayos efectuados a 800 °C, se comprobó la efectividad del uso del voltaje *bias* de -100V. Se comparó la efectividad de dos películas de óxido, a pesar de que ambas películas se fracturaron, la película depositada con voltaje *bias* tuvo una ganancia menor incluso que la muestra no recubierta. Este efecto revela que la formación de depósitos en

la superficie podría estar asociada a la rugosidad y a la densidad de las películas, ya que uno de los beneficios obtenidos del uso del voltaje *bias* fue la baja rugosidad.

14. Se comprobó la formación de óxido de aluminio amorfo en las películas delgadas durante los ensayos de termogravimetría. La difracción de rayos X mostró la presencia de cristales de óxido de aluminio cúbico.

5.2 RECOMENDACIONES

De acuerdo con las experiencias obtenidas en esta investigación y a los resultados obtenidos se recomiendan una serie de consideraciones para tratar de mejorar el desempeño de las capas de óxido de aluminio ante la carburización.

1. Trabajar a presiones totales entre 1 y 2 Pa para:
 - Tratar de reducir el valor de la potencia en el magnetrón que se asocia a la formación de inclusiones de aluminio y a la reducción en la tenacidad de las películas.
 - Aprovechar mejor la potencia para proveer de mayor energía a los átomos pulverizados.
 - Depositar capas de adhesión con 60 - 70 W y voltaje *bias* de -100 V, para incrementar simultáneamente el pulverizado de aluminio y el bombardeo del sustrato para densificar la estructura de la película y reducir la rugosidad.

2. Para los depósitos de las capas de óxido:
 - Utilizar una potencia de 55 W o menor, un voltaje *bias* de -100 V y el flujo de gas reactivo entre 5 y 10 cm³/s, con períodos de graduación de 20 minutos, para verificar la formación de cristales de óxido de aluminio.
 - Probar el efecto de la variación de la distancia sustrato-blanco en la densidad de las películas, distancias más cortas requerirían del uso de menores potencias en el magnetrón y disminuir el efecto de reducción de la tenacidad en las películas.
 - Probar métodos de calentamiento del sustrato para analizar el efecto de la temperatura, ente 300 °C -500 °C en la obtención de capas de óxido cristalinas.
 - Probar para ensayos a 800°C, arquitecturas compuestas de una capa graduada y otra no graduada, ambas con flujo de oxígeno de 10 cm³/s o mayores y variación en la graduación cada 20 minutos, para proveer de soporte mecánico y capacidad protectora al recubrimiento.

3. Ensayar con capas de adhesión de aluminio hasta 450 °C como temperatura máxima en con atmósferas de CO + H₂, para investigar los efectos de la expansión térmica del sustrato y de la capa de adhesión con tiempos más cortos en los ensayos de termogravimetría.

4. Utilizar capas de adhesión de cromo para ensayos a 600 y 800 °C para evitar el riesgo de la fundición de la capa de adhesión.
5. Estudiar el efecto del acabado superficial de las muestras en la formación de depósitos en la carburización.
6. Trazar los ciclos de histéresis producidos por el flujo de oxígeno en la presión y voltaje en la deposición del óxido de aluminio para obtener intervalos adecuados para la deposición sistemática de las películas.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Grabke H.J., “Carburization”, *MTI Publication* No. 52, 1998.
- [2] Zeng Z., Natesan K., Corrosion of Metallic Interconnects for SOFC in Fuel Gases, *Solid State Ionics*, 167 (2004) 9-16.
- [3] Korkhaus J., Failure Mechanisms and Material Degradation Processes at High Temperatures in Ammonia Synthesis, *Corrosion Engineering*, Science and Technology, 2005, Vol. 40, No.3.
- [4] Holland M. L., De Druyn H.J., Metal Dusting Failures in Methane Reforming Plant, *Int. J. Pres. Ves. & Piping*, 66 (1996) 125-133.
- [5] Grabke H. J. et al, Metal Dusting Behaviour of Welded Ni-base Alloys with Different Surface Finish, *Material and Corrosion* 54, 860-863, 2003.
- [6] Nishiyama Y. et al, Metal Dusting Behaviour of Cr-Ni Steels and Ni-base alloys in a Simulated Syngas Mixture, *Corrosion Science*, 48, 2006, 2064-2083.
- [7] Bernst R. et al, Metal Dusting of Binary Iron Aluminum Alloys at 600 °C, *Material and Corrosion*, 2006, 57, No. 9.
- [8] Zeng Z., Natesan K., Initiation of Metal Dusting Pits and a Method to mitigate Metal Dusting Corrosion, *Oxidation of Metals*, Vol. 66, Nos. 1/2, 2006.
- [9] Zeng Z., Natesan K., Study of Metal Dusting Mechanism in Iron using Raman Spectroscopy and X-ray Diffraction, *Argonne Report*, October 2002.
- [10] López D., et al, Carburization Processes involved in Boiler-Tube Failures, *Corrosion Science*, Vol. 35, Nos. 5-8, pp. 1151-1158, 1993.
- [11] Grabke H. J., Wolf I., A Study on the Solubility and Distribution of Carbon in Oxides, *Solid State Communications*, Vol. 54, No. 1, pp. 5-10, 1985.
- [12] Palasantzas G. et al, Carbon Induced Metal Dusting of Iron-Nickel-Chromium, Alloy Surfaces: A Scanning Auger Microscopy Study, *Applied Surface Science*, 229 (2004) 190-196.
- [13] Grabke H.J., Wolf I., Carburization and Oxidation, *Materials Science and Engineering*, 87 (1987) 23-33.

- [14] Löffler F. Siewert C., Homogeneous Coatings inside Cylinders, *Surface and Coatings Technology* 177-178 (2004) 355-359.
- [15] Tilack D.J., Guthrie J.E., Select the Right Alloys for Refineries and Petrochemical Plants, *Chemical Engineering Progress*, Feb 1999, 95, 2, 59-66.
- [16] Yamazaki D., Hirata I., Morimoto T., A Study of the Carburization of Ethylene Pyrolysis Tubes, *Technical Review*, June 1982.
- [17] Pippel E., Woltersdorf J., Schneider R., Micromechanisms of Metal Dusting on Fe-base and Ni-base Alloys, *Materials and Corrosion* 49, 309-316 (1998).
- [18] Kaya A. A., Microstructure of HK40 Alloy After High Temperature Service in Oxidizing/Carburizing Environment I. Oxidation Phenomena and Propagation of a Crack, *Materials Characterization*, 49 (2002) 23-34.
- [19] Haro S., ET AL, Microstructural Factors that Determine the Weldability of a High Cr-high Si HK 40 Alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 66 (2000) 90-96.
- [20] Coreño-Alonso O., et al, On Effect of σ -phase Formation during Metal Dusting, *Materials Chemistry and Physics*, 84 (2004) 20-28.
- [21] Hogmark S., Jacobson S., Larson Mats, *Wear*, 246 (2000) 20-33.
- [22] Grabke H. J., Metal Dusting, *Materials and Corrosion*, 2003, 54, No.10, 736.
- [23] Szakálos P., "Doctoral Thesis", ISBN 91-7283-713-6.
- [24] Yin R., Thermodynamic Roles of Metallic Elements in Carburization and Metal Dusting, *Oxidation of Metals*, Vol. 61, Nos. 3/4, April 2004.
- [25] Pippel E. et al, Microprocesses of Metal Dusting on Iron-nickel Alloys and Their Dependence on the Alloy Composition, *Materials Corrosion*, 2003, 54, No 10, pp. 747-751.
- [26] Szakálos P., Mechanisms and Driving Forces of Metal Dusting, *Materials and Corrosion*, 2003, 54, No.10, 752.
- [27] Klower J, et al, *Materials Performance*, Jul 1998, 37, 7, p. 58.
- [28] Szakálos P. et al, Metal Dusting on an Alumina Forming Ni-base Alloy, *Corrosion Science* 48, 2006, 1679 - 1695.

- [29] Maier M. et al, A Study of the Factors Contributing to the Metal Dusting of Fe-Cr-Ni Alloys in Highly Carburising Atmospheres, *Materials at high Temperatures* 17 (2) 347 – 354.
- [30] Hänsel M., et al, Internal Oxidation and Carburization of Heart-resistant Alloys, *Corrosion Science* 45 (2003) 967 – 981.
- [31] Chun C.M. et al, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2) B76-B82 (2003).
- [32] Grabke H. J. and Spiegel M., Occurrence of Metal Dusting-referring to Failure Cases, *Materials and Corrosion*, 2003, 54, No. 10, 799.
- [33] Zeng Z. et al, “Proceedings of the International Workshop on Metal Dusting”, 2001.
- [34] Korkhaus J., Failure Mechanisms and Material Degradation Processes at High Temperatures in Ammonia Synthesis, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2005, Vol. 40, No. 3.
- [35] Alvarez J. et al., Role of Al Oxide PVD Coatings in the Protection against Metal Dusting, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 778-783.
- [36] Wei Q. et al, Microprocesses of Coke Formation in Metal Dusting, *Materials and Corrosion* 50, 628-633 (1999).
- [37] Grabke H. J. et al, Metal Dusting of Nickel-base Alloys, *Material and Corrosion* 47, 495-504, 1996.
- [38] Grabke H. J. et al, Metal Dusting of Nickel-Base Alloys, *Material Performance*, 37, 7, 1998, pp. 58-63.
- [39] Baker B.A., Smith G. D., Alloy Solutions to Metal Dusting Problems in the Petrochemical Industry, *Corrosion*, 1998, No. 445.
- [40] Rosado C., Schütze M., Protective Behaviour of Newly Developed Coatings against Metal Dusting, *Material and Corrosion*, 2003, 54, No. 11.
- [41] Alvarez J. et al, Protective Coatings against Metal Dusting, *Surface and Coatings Technology* 203 (2008) 422-426.
- [42] Melo D. et al., Protective Aluminum Oxide-based Coatings against Metal Dusting, *Material Science and Technology 2008 Conference Proceedings*, Pittsburgh PA, USA October 2008, p. 970.

- [43] Chun C. M., Ramanarayanan T.A, Corrosion Resistance of a High-Silicon Alloy in Metal Dusting Environments, *Oxidation of Metals*, (2007), 67, 215-234.
- [44] Voisey K. T. et al, Inhibition of Metal Dusting Using Thermal Spray Coatings and Laser Treatment, *Surface & Coatings Technology*, 201, 2006, 637- 648.
- [45] Voisey K. T. et al, Inhibition of Metal Dusting of Alloy 800H by Laser Surface Melting, *Applied Surface Science*, 252, 2006, 3658-3666.
- [46] Grabke H. J. et al, Role of Sulphur in Carburization, Carbide Formation and Metal Dusting of Iron, *Surface and Interface Analysis*, 2002, 34, 369-374.
- [47] Musil J., Recent Advances in Magnetron Sputtering Technology, *Surface and Coatings Technology* 100-101 (1998), 280-286.
- [48] Smith D., "Thin Film Deposition", McGraw-Hill, 1995, pp. 1-7, ISBN 0-07-058502-4.
- [49] Safi I., Recent Aspects Concerning DC Reactive Magnetron Sputtering of Thin Films: a Review, *Surface and Coatings Technology* 127 (2000) 203-219.
- [50] Ngaruiya J. M., "Fundamental Processes in Growth of Reactive DC Magnetron Sputtered thin films", *Doctoral Thesis*, 2004.
- [51] Murphy M.J. et al, "Magnetic Fields in Magnetron Sputtering Systems", *Surface and Coatings Technology* 57 (1993) 1-5.
- [52] Window B. and Harding G. L., Ion-Assisting Magnetron Sources: Principles and Uses, *J. Vac. Sci. Technol, A*, Vol. 8, No. 3, 1990.
- [53] Kelly P.J. et al, Novel Engineering Coatings Produces by Closed-Field Unbalanced Magnetron Sputtering, *Materials & Design*, Vol. 17, No. 4, pp 215-219, 1997.
- [54] Kelly P.J, Arnell R.D., Magnetron Sputtering: a Review of Recent Developments and Applications, *Vacuum*, 56 (2000) 159-172.
- [55] Berg S., Nyberg T., Fundamental Understanding and Modeling of Reactive Sputtering Processes, *Thin Solid Films* 476 (2005) 215-230.
- [56] Sproul W.D. et al, Control of Reactive Sputtering Processes, *Thin Solid Films* 491 (2005) 1-17
- [57] Acosta J. et al, "Process Monitoring during AlN Deposition by Reactive Magnetron Sputtering", *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7992.

- [58] Petrov I. et al, Monostructural Evolution during Film Growth, *Vac. Sci. Tehcnol. A* (21) 2003, 117-128.
- [59] Zhao Y. et al, Surface Roughness of Alumina Films deposited by Reactive R.F. Sputtering, *Thin Solid Films* 286 (1996) 45-48.
- [60] Witthaut M. et al, Preparation of Cr₂O₃-Al₂O₃ Solid Solutions by Reactive Magnetron Sputtering, *Mikrochimica Acta* 133, 191-196 (2000).
- [61] Chiang C., Chang L., Microstructure and Characterization of Aluminum Oxide Thin Films prepared by Reactive RF Magnetron Sputtering on Copper, *Surface and Coating Technology* 198 (2005) 152-155.
- [62] Koski K., Hölsa J., Juliet P., Voltage Controlled Reactive Sputtering Process for Alluminium Oxide Thin Films, *Thin Solid Films* 326 (1998), 189-193.
- [63] Drüsedau T.P., et al, The Properties of Aluminum Oxide and Nitride Films prepared by D.C. Sputter-Deposition from Metallic Targets, *Surface and Coatings Technology* 163-164 (2003), 164-168.
- [64] Lassinati M. et al, Quantitative Determination of the Amorphous Phase in Plasma Sprayed Alumina Coatings using the Rietveld Method, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 2984-2989.
- [65] Sridharan M. et al, Pulsed DC Magnetron Sputtered Al₂O₃ Films and their Hardness, *Surface and Coatings Technology* 202 (2007) 920-924.
- [66] Anderson J.M. et al, Phase Control of Al₂O₃ Thin Films Grown at Low Temperatures, *Thin Solid Films* 513 (2006) 57-59.
- [67] Koski K., Hölsa J., Juliet P., Properties of Aluminum Oxide Thin Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films* 339 (1999), 240-248.
- [68] Kharrazi O. M. et al, Reactive D.C. Magnetron Sputter Deposited Al₂O₃ Films: Large-Area Coatings for Industrial Applications, *Surface and Coatings Technology* 122 (1999), 202-207.
- [69] Anderson J.M., Microstructure of α -Alumina Thin Films Deposited at Low Temperatures on Chromia Template Layers, *Vac. Sci. Technol. A*22 (1) Jan/Feb 2004, 117-121.
- [70] Grabke H.J., Carburization, Carbide Formation, Metal Dusting, Coking, *Materiali in Tehnologije*, 36, 2002, 6, 297.