



PROPIEDADES DE PELÍCULAS DELGADAS DE CRÓXIDO DE ALUMINIO CONTRA EL METAL DUSTING

E.Uribe^a, O.Salas^a, D.Melo-Máximo^a, J.Oseguera^a, L. Melo-Máximo^b, P. Miranda^a, A. Murillo^a

^a Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México, Estado de México. esmeuribe@gmail.com, osalas@itesm.mx, virimelo@itesm.mx, joseguer@itesm.mx, pierremeli21@gmail.com, erendiramurillo.31@gmail.com

^bTrames S.A de C.V, Estado de México. nimbus3600@hotmail.com

RESUMEN

Películas delgadas de óxido de aluminio con capa de adhesión de cromo fueron depositadas por medio de la técnica de pulverizado reactivo con magnetrones sobre sustratos de acero inoxidable 304L con la finalidad de proteger al sustrato contra la acción dañina del “*metal dusting*”. El análisis del comportamiento en ambientes carburizantes, similares a donde se presenta el “*metal dusting*” se realizó a través de pruebas de termogravimetría para muestras recubiertas y sin recubrir. Los resultados comprueban que el recubrimiento de óxido de aluminio puede proteger adecuadamente al acero 304L. Las propiedades de adhesión de los recubrimientos al sustrato se evaluaron por medio de pruebas de rayado. Se determinó el efecto de la variación de los parámetros de deposición en la adhesión de los recubrimientos, los parámetros analizados fueron el tiempo de limpieza iónica y el voltaje *bias* aplicado. Los resultados demuestran que la entre mayor adhesión de las películas delgadas y el sustrato se favorece su comportamiento protector en ambientes corrosivos.

1.-INTRODUCCIÓN

La carburización catastrófica (*metal dusting* en inglés), es un tipo de corrosión que afecta a los materiales, principalmente metales como el hierro, aceros de baja y alta aleación, aceros inoxidables y a las aleaciones base níquel y base cobalto, cuando se encuentran expuestos a un ambiente altamente carburizante con una actividad de carbono mayor a 1 y a temperaturas en un rango de 400°C-1000°C. El fenómeno provoca la degradación de los materiales en polvo metálico, carburos, partículas de carbono y óxidos [1]. Afecta principalmente a la industria petroquímica, siderúrgica, termoquímica, plantas de reducción directa y en procesos cuyas atmósferas presentan alto contenido de hidrocarburos [2]. Los materiales atacados se encuentran presentes en tuberías, hornos, maquinaria y en ductos. Debido a que este fenómeno representa un grave y costoso problema su estudio se ha intensificado en los últimos años [3; 4].

Los principales métodos para prevenir los efectos de carburización catastrófica tienen el objetivo de evitar la difusión de carbono al interior de la matriz metálica y evitar el ataque. En particular se ha explorado el utilizar capas protectoras que recubran a los materiales y funcionen como una barrera contra la difusión del carbono, imitando a los óxidos naturales que generan algunos metales como el aluminio o cromo y que son protectores [3]. Los óxidos de aluminio, silicio y cromo son los más utilizados para esta aplicación debido a que proporcionan una buena protección a altas temperaturas y son impermeables al carbono [5].

El proceso de deposición física de vapores (*PVD* por sus siglas en inglés) con la técnica de pulverizado reactivo con magnetrones (*RMS* por sus siglas en inglés) tiene la capacidad de generar recubrimientos en los que se pueden manipular propiedades importantes como la



densidad, la adherencia al sustrato, la resistencia al desgaste, entre otros, para prevenir la carburización catastrófica en los materiales expuestos a este tipo de corrosión [6].

Las películas delgadas de óxido de aluminio con buenas características de densidad, adherencia y pocos defectos poseen las propiedades mecánicas idóneas para evitar los efectos provocados por la carburización catastrófica [7]. Las propiedades mecánicas y estructurales como la adhesión y la densidad están relacionadas con el proceso de producción de los recubrimientos, específicamente con los parámetros utilizados para desarrollar los recubrimientos. La variación de los parámetros de deposición de las películas delgadas dará lugar a recubrimientos con diversas propiedades y características [8].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Muestras de acero inoxidable 304L fueron utilizadas como sustratos, la superficie de las muestras fue desbastada con papel abrasivo de carburo de silicio en una secuencia de menor a mayor tamaño de grano 240, 320, 400, 600, 1000 y 1500. Después se realizó la etapa de pulido con pasta de diamante de $1\mu\text{m}$ hasta obtener un acabado espejo.

El proceso de deposición de las películas delgadas de óxido de aluminio se realizó por medio de un reactor con la técnica de pulverizado reactivo con magnetrones. Los parámetros de deposición de las muestras presentadas se detallan en la figura 1.

Las muestras preparadas con acabado espejo son colocadas en el portamuestra dentro del reactor y posteriormente la cámara se cierra para crear un ambiente de vacío donde se llevará a cabo el experimento de deposición. Una vez obtenido el vacío deseado se introduce el flujo de argón determinado y una etapa de limpieza iónica de la muestra se lleva a cabo por medio de la aplicación de un voltaje negativo directo al sustrato. La siguiente etapa es la limpieza del blanco por medio del bombardeo iónico de partículas de argón durante 5 minutos. Durante la etapa de deposición de la capa de adhesión se aplica una potencia de 50W al magnetron para encender el plasma y se coloca sobre él la muestra para producir una capa de adhesión de cromo puro. Posteriormente la capa de óxido de aluminio se produce encendiendo el plasma sobre el magnetron de aluminio aplicando una potencia de 55W, colocar la muestra sobre el plasma e incorporar el O_2 de manera gradual hasta cumplir el tiempo determinado del experimento.

Muestra	Capa de adhesión	Capa de Óxido de Aluminio						
	Cr (min)	Flujo Ar (sccm)	Flujo O_2 (sccm)	Velocidad de alimentación (sccm/min)	Presión (Pa)	Tiempo (min)	Voltaje bias (V)	Limpieza iónica (min)
M1	5	20	20	1/5	1.8	100	-300	10
M2								5
M3								0
M4								-100

Figura 1. Parámetros de deposición de muestras.

Se realizaron pruebas de termogravimetría a muestras recubiertas y sin recubrir por medio de una termobalanza SETARAM Setsys Evolution, en un ambiente altamente corrosivo que simula el "metal dusting" con la finalidad de analizar su comportamiento protector. Las pruebas de termogravimetría fueron realizadas por 20 horas consecutivas a una temperatura de 800°C .

Para determinar la adherencia de las películas delgadas al sustrato se realizaron pruebas de rayado con un equipo ST-30 marca Miba. La caracterización de los recubrimientos antes y después de las pruebas de termogravimetría y de las huellas provocadas por los ensayos de rayado, fue realizada por medio de microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido, utilizando los equipos Olympus PG30 y JEOL (JSM-6360LV) respectivamente.

3. RESULTADOS

Las propiedades estructurales y mecánicas de los recubrimientos cumplen una función de gran importancia en su desempeño en ambientes corrosivos. Específicamente la adhesión de la película al sustrato es una característica determinante para su funcionalidad en como capa protectora. El análisis de adherencia se realizó mediante ensayos de rayado. Se evaluó el efecto de la variación de los parámetros de deposición en la adhesión de los recubrimientos. Los parámetros analizados fueron el tiempo de limpieza iónica y la cantidad de voltaje *bias* aplicado.

Las imágenes de microscopía óptica y electrónica de barrido para cada muestra se detallan en la figura 2.

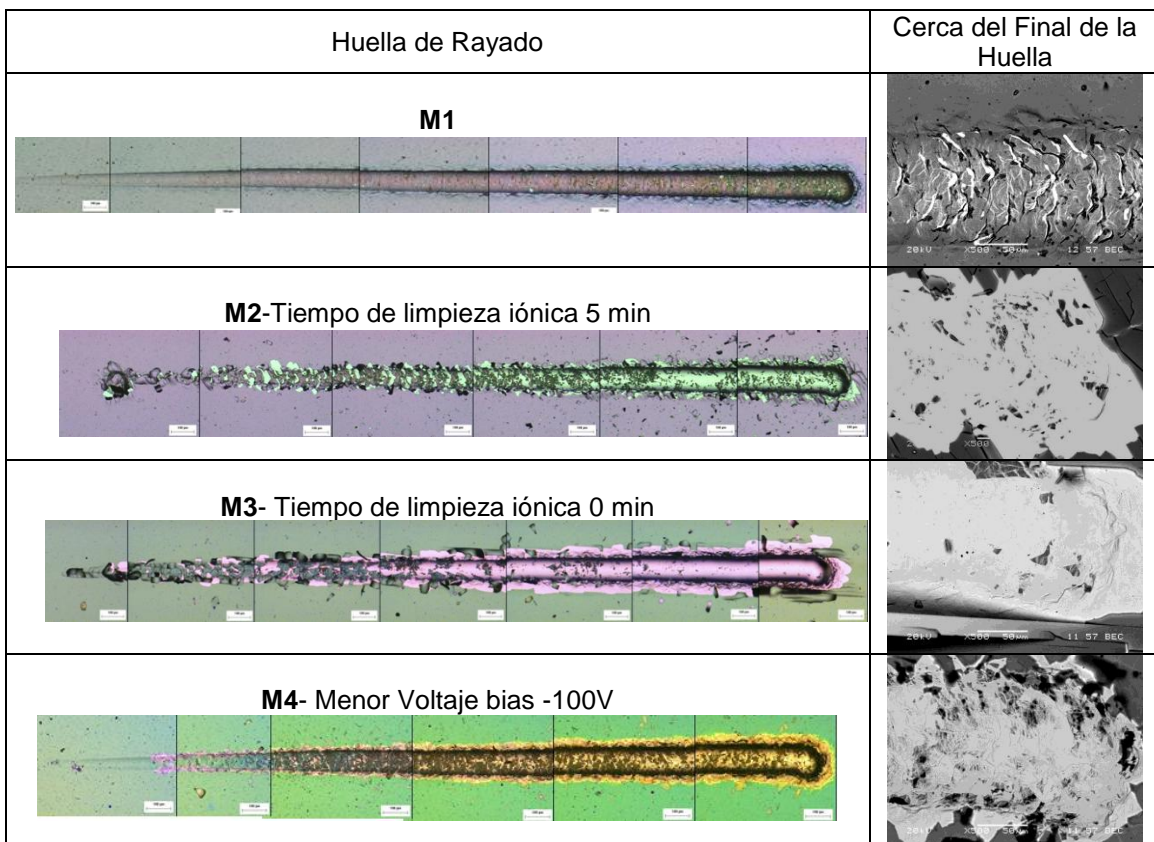


Figura 2. Imágenes de MO y MEB de huellas de rayado y desprendimientos al final de la huella

En los resultados de la muestra M1, M2 y M3 de la figura 2 se puede observar el efecto del tiempo de limpieza iónica en las propiedades de adhesión de la película, las muestras fueron producidas con 10, 5 y 0 min de limpieza iónica respectivamente. La película M3 sin limpieza iónica, presenta delaminación masiva desde el inicio de la huella, asociada a un mecanismo de falla de tipo espalación masiva (*gross spallation*). Para la muestra M2 elaborada con 5 minutos de limpieza iónica, se pueden observar grandes secciones de película desprendidas por el paso del indentador, el tipo de falla también corresponde a espalación masiva. Éste tipo de falla refleja pobre adhesión y altos esfuerzos residuales [9]. Sin embargo la película producida con 10 minutos de limpieza iónica M1 presenta excelente adhesión al sustrato. Su tipo de falla es fracturas por pandeo y no presenta delaminación severa en ninguna zona.



La aplicación de voltaje *bias* durante la deposición permite producir películas con menor cantidad de esfuerzos residuales de tensión, lo que se traduce en recubrimientos con menos grietas y mejores propiedades. La figura 2 presenta los resultados para las muestras M1 y M4 depositadas con un voltaje *bias* de -100V y -300V respectivamente.

M4 presenta baja adhesión al sustrato, es posible observar grandes bloques de película desprendida a los lados del sustrato y dentro de la huella. Su tipo de falla es por espalación por recuperación elástica que se caracteriza por zonas desprendidas a lo largo de uno o ambos lados de la huella y son producto de la recuperación elástica del recubrimiento después del paso del indentador. Sin embargo, M5 presenta una excelente adhesión al sustrato. El mecanismo de falla es fracturas por pandeo y no se observa delaminación masiva de la película. Este tipo de falla se debe al paso del indentador por la muestra y se infiere un recubrimiento dúctil y denso [9].

El análisis termogravimétrico de muestras recubiertas y sin recubrir fue realizado para determinar la eficiencia de las películas producidas como capas protectoras. Las gráficas de ganancia en peso versus el tiempo de pruebas para todas las muestras se presenta en la figura 3.

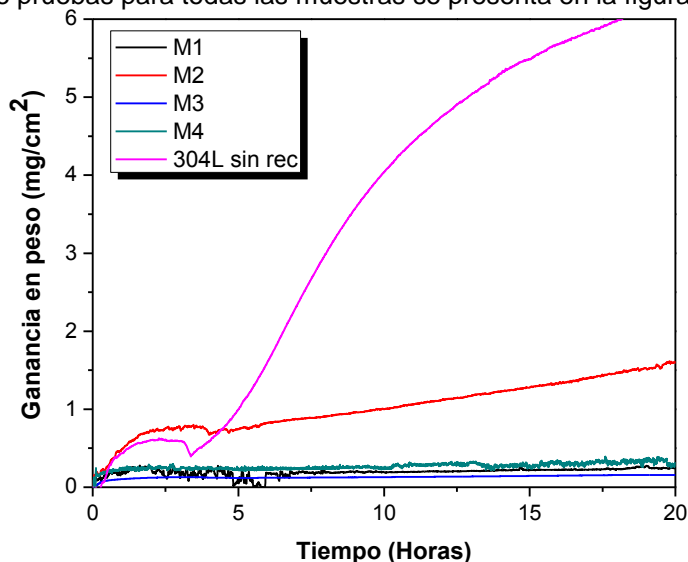


Figura 3. Curvas de ganancia en peso contra el tiempo de muestras recubiertas y sin recubrir después de pruebas de termogravimetría por 20hrs a 800°C.

Los resultados de la figura 3 muestran una considerable ganancia en peso registrada para para la muestra sin recubrir congruente con la cantidad de productos de corrosión que se observa en las imágenes de la figura 4. Sin embargo, es posible observar una reducción considerable de ganancia en peso para las muestras recubiertas M1,M2 y M3, siendo la M1 la que presenta una menor ganancia en peso, congruente con la excelente adhesión demostrada en los ensayos de rayado. Los resultados de la figura 4 muestran la cantidad de productos de corrosión formados sobre la superficie de las muestras durante la prueba de termogravimetría. Este tipo de productos de corrosión son ricos en carbono y hierro y son consecuencia de la acción del medio simulado durante la prueba.

Es posible observar que a la misma magnificación 1000X la muestra sin recubrir presenta una mayor cantidad de productos de corrosión mientras que en las muestras recubiertas este factor disminuye. Sin embargo para M2 Y M3 se presenta una cantidad alta de productos de corrosión congruente con su baja adhesión al sustrato. La muestra con mejor características tanto estructurales, de adhesión, mejor comportamiento en pruebas de termogravimetría y menor cantidad de productos de corrosión fue M5, lo que afirma su eficiencia como capa protectora.

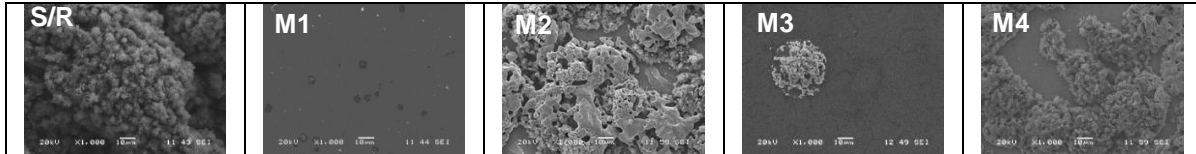


Figura 4. Imágenes de superficies de las muestras recubiertas y sin recubrir después de pruebas de termogravimetría por 20hrs a 800°C.

4. CONCLUSIONES

- De los resultados analizados se determinó que la limpieza iónica del sustrato, previa a la deposición, es un parámetro primordial para la adhesión de películas delgadas. Este resultado se debe a que el bombardeo iónico remueve las capas contaminantes y activa la superficie del sustrato lo que a su vez fomenta la adhesión de la película depositada [9].
- La aplicación de un voltaje bias alto de -300V favorece a la adhesión de los recubrimientos ya que el bombardeo energético, puede dominar el proceso de crecimiento a bajas temperaturas generando una estructura compacta, lo que mejora las propiedades de los recubrimientos [10].
- Las muestras recubiertas obtuvieron una ganancia en peso y acumulación de productos de corrosión mucho menor a la presentada para la muestra sin recubrir en las mismas condiciones.
- En conclusión se produjo una película delgada de Cr/óxido de aluminio bien adherida al sustrato y que provee de alta protección al acero 304L en ambientes carburizantes y que es una alternativa de solución al problema industrial del metal dusting.

BIBLIOGRAFÍA

1. Zhang, J. Q. and Young, D. J. "Metal Dusting Mechanisms and preventions". Sidney, Australia : Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2009. Vol. 29.
2. Szákalos, P. "Mechanisms of Metal Dusting". Estocolmo : Royal Institute of Technology, 2004. ISBN 91-7283-713-6.
3. Abdulaziz I. Al-Meshari. "Oxidation of Commercial Heat-Resistant Alloys". Tesis Doctoral. Cambridge : ProQuest Science Journals, 2008. Vol. 47.
4. Álvarez, María de los Angeles. "Mecanismo de corrosión en el crossover central 20B del horno de gas reductor tren 1 de la planta Orinoco Iron S.C.S". Puerto Ordaz : Universidad Nacional Experimental Politécnica, 2010.
5. Grabke, H. J. and Wolf, I. "A study on the solubility and distribution of carbon in oxides". Solid State Communications. s.l. : Elsevier, 1985. Vol. 54, 1.
6. Mattox, M. Donald. "Physical vapor deposition (PVD) processes". Handbook of Physical vapor deposition (pvd) processing. Nuevo México : Noyes Publications, 1998.
7. Koski, K., Hölsä, J. and Juliet, P. "Déposito de películas delgadas de óxido de aluminio por pulverizado reactivo con magnetrones". Finlandia : Surface and Coatings Technology, 1999. Vol. 116, 119. 716-720.
8. Mattox, D. M. "Atomistic film growth and some growth-related film properties". Handbook of physical vapor deposition (pvd) processing. Albuquerque, Estado de México : Elsevier, 1998. Vol. 2ed.
9. ASTM, "Internacional. Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing". [book auth.] ASTM Internacional. ASTM Internacional. Pennsylvania : ASTM Internacional, 2005, pp. 3-10.
10. Kelly, P. J. and Arnell, R. D. "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications". Vacuum. UK : Elsevier, 1999. Vol. 56.