ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PARANANOESTRUCTURAS DE [TIN/TIALN]N EN CONDICIONES DE CORROSIÓN DINÁMICA

Claudia España 1, William Aperador 1,3, César Cocuy 1. Cesar Amaya 2,3, Julio C. Caicedo 3*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (3): 949-953

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA PARANANOESTRUCTURAS DE [TIN/TIALN]N EN CONDICIONES DE CORROSIÓN DINÁMICA

Claudia España 1, William Aperador 1,3, César Cocuy 1. Cesar Amaya 2,3, Julio C. Caicedo 3*

1: Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle. Cali, Colombia.
2: Laboratorio de Recubrimientos Duros CDT ASTIN SENA, Cali-Colombia
3: Laboratorio de Películas Delgadas Universidad del Valle, Cali-Colombia

** E-mail: liliespa@gmail.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008
Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Se depositaron películas delgadas en forma de multicapas de Nitruro de Titanio y Nitruro de Titanio Aluminio $[TiN/TiAlN]_n$ sobre sustratos de silicio (100) y de acero AISI 1045 con periodos de 2, 6, 12, y 24 bicapas mediante un sistema magnetrón sputtering con r.f. reactivo, con el fin de estudiar el efecto del incremento del número de bicapas en la estructura, el comportamiento electroquímico y corrosivo de estas películas. Mediante difracción de rayos X (XRD) se estudio la cristalinidad de las películas y mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) se analizó su morfología. Se caracterizaron muestras de acero AISI 1045, con y sin recubrimiento de $[TiN/TiAlN]_n$, mediante curvas de polarización Tafel en medios corrosivos para ángulos de incidencia de 30° y 90°. Se encontró que la velocidad de corrosión, disminuyó en el acero recubierto en comparación al acero sin recubrir para los dos ángulos de exposición. Este fenómeno es asociado al incremento de las interfaces cuando se incrementa el periodo de las multicapas, mejorando así las propiedades corrosivas del sustrato. También se evidenció la influencia del ángulo de incidencia como variable crítica en el incremento de la velocidad de corrosión obteniendo menores valores para el ángulo de 30°, para todas las muestras recubiertas. Los resultados electroquímicos revelan el efecto positivo en cuanto a la protección superficial del acero 1045 con del incremento del periodo en las multicapas de $[TiN /TiAlN]_n$.

Palabras Claves: *multicapas de $[TiN/TiAlN]_n$, corrosión dinámica, ángulo de incidencia, velocidad de corrosión.*

Abstract

Titanium nitride and titanium nitride Aluminum $[TiN/TiAlN]_n$ multilayers thin films were deposited onto (100) silicon substrates and AISI 1045 steel with 2, 6, 12 and 24 periods for bilayers systems via magnetron sputtering with reactive r.f. In order to study the effect of increasing the number in bilayer on conduct structural, and electrochemical corrosion for these films. Through X-ray diffraction (XRD) will study the crystallinity of films and by scanning electron microscopy (SEM) was analysed their morphology. The AISI 1045 steel samples were characterized, with and without $[TiN/TiAlN]_n$ coating via Tafel polarization curves under corrosive means with incident angles of 30 and 90. It was found that the corrosion rate in steel coated decreased compared to steel without coating for the two exposure angles. This phenomenon is associated with increased interfaces with increasing the multilayer numbers, thereby improving the corrosive properties of the substrate. It also showed the influence of the angle of incidence as a critical variable in increasing the corrosion speed getting lower values for the angle of 30 degrees, for all coated samples. The results reveal the electrochemical positive effect on the protection of 1045 steel surface with the increase in the period of multilayer $[TiN/TiAlN]_n$.

Keywords*: $[TiN/TiAlN]_n$ multilayer, corrosion dinamic, incidence angles, corrosion speed.*

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión se define como un proceso destructivo que ocasiona un deterioro en el material como resultado de un ataque químico provocado por el medio al que está expuesto. La forma más común en la que se presenta la corrosión en los metales es por medio de un ataque electroquímico [1]. En la mayor parte de los procesos industriales se ve involucrado el transporte de fluidos de diferente naturaleza, es así como piezas que están expuestas a la acción de

estos fluidos pueden presentar procesos de corrosión dinámica disminuyendo de manera acelerada su vida útil. Actualmente los recubrimientos duros tales como los nitruros basados en metales de transición depositados mediante técnicas como la deposición física de vapor y sobre diversos sustratos de acero, se están convirtiendo en la solución de muchos problemas de ingeniería y entre ellos la corrosión, debido a su inercia química. Entre los nitruros mencionados tenemos el nitruro de titanio (TiN) que depositado como monocapa mantiene una posición dominante en el campo de los recubrimientos duros para mejorar la resistencia al desgaste de herramientas de corte en mecanizado de alta velocidad [2]. Sin embargo este material binario mantiene una limitada resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de 600ºC donde se forma una capa de Oxido de Titanio (TiO_2). Debido a la gran diferencia de volúmenes molares entre el TiO_2 y el TiN, se desarrollan tensiones compresivas en la capa de oxido lo que resulta en delaminación y en la exposición del nitruro no oxidado para nueva oxidación. El mejor ejemplo conocido de mejoramiento de las propiedades por la inclusión de un tercer componente es el llamado Nitruro de Titanio Aluminio (TiAlN), la incorporación de átomos de Aluminio (Al) dentro de la estructura cristalina del Nitruro de Titanio (TiN) no solo incrementa la resistencia a la oxidación por medio de la formación de una capa estable y compacta en la superficie sino que también contribuye a un significativo incremento en la dureza en comparación con el Nitruro binario simple [3]. En los últimos años, se han realizado considerables esfuerzos para desarrollar recubrimientos multicomponentes como heteroestructuras en multicapas con el fin de mejorar la resistencia al desgaste y la oxidación de los componentes recubiertos. Las mejoras se presentan en la deposición alternada de dos (o más) capas químicas y/o mecánicamente diferentes, de tal forma que la concentración de tensiones y las condiciones para la propagación de nano-grietas pueda ser controlada. Por lo tanto la estructura de multicapas puede actuar como inhibidor de nano-grietas, además incrementar la resistencia a la fractura [4]. En este trabajo se pretende estudiar el comportamiento de los recubrimientos tipo multicapas basados en $[TiN/TiAlN]_n$ expuestos a un medio agresivo en condiciones dinámicas, comparando dicho comportamiento con el presentado por el sustrato.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los sistemas multicapas de $[TiN/TiAlN]_n$ con periodos de 2, 6, 12, y 24 bicapas fueron depositados sobre substratos de silicio (100) y de acero AISI 1045 mediante la técnica del magnetrón sputtering r.f (13.56 MHz) en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle en una atmósfera de Ar/N_2 (pureza 99.99%) a una potencia de 350W y un bias r.f del substrato de -70V. Para la obtención de los recubrimientos se utilizaron blancos de Ti y Al (99.99% pureza) de 4 pulgadas de diámetro. Durante el crecimiento, la presión al interior de la cámara fue mantenida a $7x10^{-3}$ mbar, temperatura del substrato de 300°C y una presión parcial de nitrógeno de 3.7 sccm. Los substratos fueron limpiados mediante ultrasonido en una secuencia de etanol y acetona durante 15 minutos cada una. Antes de iniciar la deposición al interior de la cámara, los substratos fueron sometidos a una limpieza por plasma durante 20 minutos a un bias de -400V con una potencia de 60W. Las medidas de difracción se llevaron a cabo con un Difractómetro Siemens D5000 de geometría estándar $\theta/2\theta$ y con radiación Cu Kα (λ= 1.5405Å). El difractómetro posee un monocromador secundario para eliminar la radiación Kβ y la radiación de fluorescencia de fondo. En la caracterización morfológica se uso un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 FEG de alta resolución y equipado con sistema de EDAX EDX con una resolución de 1-nm a 30 kV.

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión dinámica se utilizó un equipo adecuado en el laboratorio, que consta de un recipiente de vidrio que contiene la solución, la tapa del recipiente donde se ubica el portamuestras hecho en UHMWPE, este se ubica a dos ángulos diferentes de exposición de la muestra a la acción del fluido corrosivo de 30 y 90 grados, el electrodo de referencia y el contra-electrodo, el movimiento del fluido es causado por un impulsor que esta acoplado al eje de un motor, en la figura 1 se muestra un diagrama del montaje realizado. La velocidad del motor es de 1930 rpm, para una velocidad tangencial de 11.12 m/s aplicada al fluido, se trabajó velocidad constante.

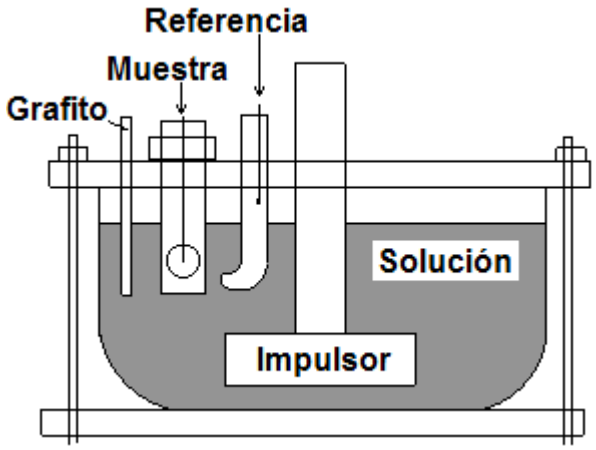


Figura 1. Esquema del montaje empleado para los ensayos de corrosión dinámica.

La caracterización electroquímica se realizó en un equipo de corrosión denominado Tekcorr modelo 4 mediante la técnica de curvas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm^2, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de grafito como contra electrodo en una solución de 0.5 M H_2SO_4 + 3.5% en peso de NaCl preparada con agua destilada, se eligió esta solución debido a que se utiliza para estudiar aceros porque permite la observación de una región anódica definida, y la adición del cloruro garantiza que haya ataque generalizado. De esta manera pueden medirse en un mismo ensayo parámetros como la densidad de corriente crítica, resistencia de polarización y densidad de corriente pasiva. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 5 mV/s en un rango de voltajes de -0.2V a 1,2 V empleando un área expuesta de 1 cm^2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar el estudio de la influencia del número de capas en las películas de $[TiN/TiAlN]_n$ estas se variaron tomando valores de 2, 6, 12 y 24 bicapas, dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

Análisis de DRX.

En la figura 2 se muestran patrones XRD de difracción típicos para $[TiN/TiAlN]_1$ depositado en sustrato silicio aplicando una potencia de 100 W al blanco de Al. En este espectro se evidencian las fases del TiN, AlN y TiAlN como respuesta a la naturaleza policristalina de la película. En esta película se presenta los picos de difracción con la dirección preferencial (111) para el TiN, (200) y (111) para el TiAlN y (220) para el AlN. Se evidencia la formación y la precipitación de la fase (220) del nitruro de aluminio AlN (en un pico aproximado en 56°). Esta fase tiene una gran influencia sobre la dureza de los recubrimientos [5]

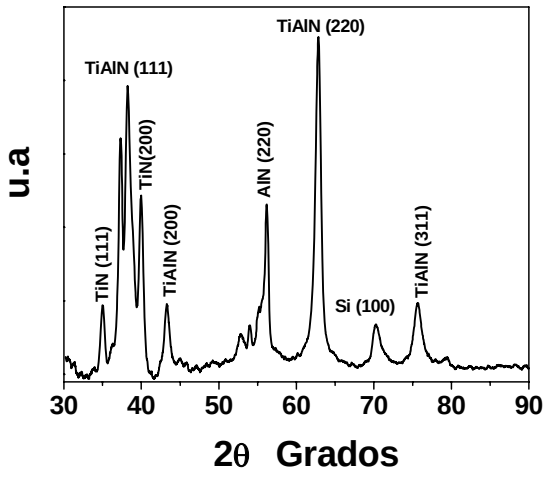


Figura 2. Espectro XRD obtenido para una película tipo bicapas de $[TiN/TiAlN]_n$.

Análisis de SEM

La Figura 3 muestra la micrografía SEM representativa de la sección transversal para 12 bicapas de $[TiN/TiAl]_n$; presentando una estructura columnar homogénea con un espesor total aproximadamente de 3 μm. La alta densidad de la capa depositada es originada principalmente por la alta energía inducida por el bombardeo de iones en la superficie de las películas durante su crecimiento bajo la aplicación de un voltaje bias al sustrato [6].

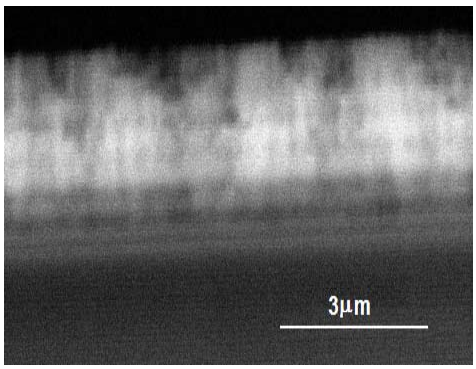


Figura 3. Imagen de SEM obtenida para una película tipo multicapas de $[TiN/TiAlN]_{12}$.

Curvas de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámicas para el caso de corrosión dinámica para un ángulo de exposición de 30º (Figura 4) muestran que los sustratos recubiertos con [TiN/TiAlN]n generan una tendencia de disminución de la densidad de corriente de corrosión a medida que se aumentan el número de bicapas. Esto es debido a que las curvas se desplazan hacia la izquierda en el eje X generando valores de corriente de corrosión más bajos, los valores bajos de corriente de corrosión nos indican que la velocidad de corrosión disminuye con la aplicación de las multicapas de $[TiN/TiAlN]_n$ y con el aumento del número de bicapas, indicando la protección ofrecida por los recubrimientos sobre el sustrato.

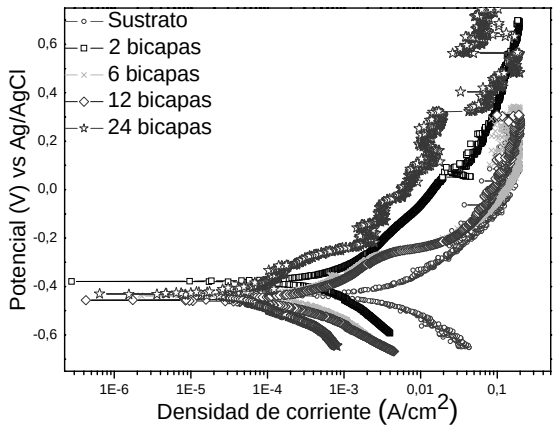


Figura 4. Curvas de pendientes Tafel de corrosión dinámica 30°.

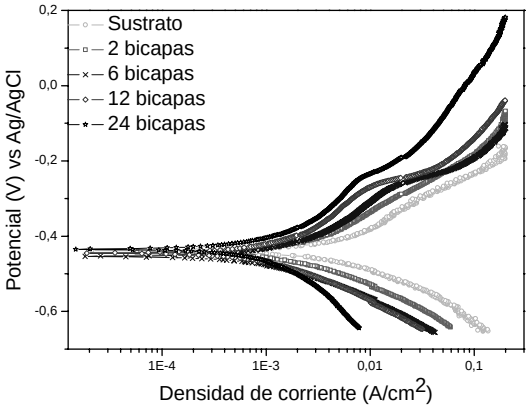


Figura 5. Pendientes Tafel para corrosión dinámica 90°.

La figura 5 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para los ensayos de corrosión dinámica a 90º, mostrando al igual que para un ángulo de 30º el desplazamiento hacia la izquierda de dichas curvas hacia valores de corriente de corrosión menores a medida que aumenta el número de bicapas.

De los resultados anteriores se obtuvo que las muestras recubiertas por multicapas de $[TiN/TiAlN]_n$ independientemente del ángulo al que sean expuestos en corrosión dinámica y en el electrolito estudiado siempre van a ejercer protección sobre el sustrato debido a que como se mencionó anteriormente estos recubrimientos poseen alta dureza y debido a la naturaleza de los enlaces que forman los hacen resistentes a la corrosión y aptos para ser aplicados en medios donde van a estar sometidos a un continuo movimiento de fluidos que con el tiempo puedan generar desgaste, además su resistencia a la corrosión se ve favorecida por la formación de la capa uniforme y compacta de Al_2O_3 sobre la superficie, que actúa como barrera ante la acción de un medio corrosivo [2]. A partir de las curvas de polarización potenciodinámica, se puede conocer el valor de las pendientes anódica y catódica con las cuales podemos hallar los valores de velocidad de corrosión representados en la figura 5, que muestra que tal como ya se había mencionado anteriormente, con la aplicación de los recubrimientos se reduce el valor de velocidad de corrosión del sustrato, en un 97 % en la muestra recubierta con 24 bicapas con respecto al sustrato para un ángulo de impacto de 30º, y del 55% para la muestra recubierta con 24 bicapas con respecto al sustrato para un ángulo de 90º. Además para el caso de las muestras recubiertas se presenta valores de velocidad de corrosión menores para un ángulo de impacto del fluido de 30º, esto puede deberse al hecho de que a ángulos de incidencia normal del fluido, éste impacta de manera continua sobre la superficie de la muestra ocasionando un posible rompimiento del recubrimiento por el fenómeno de cavitación en algunas zonas. Además se presentan sitios en los cuales el fenómeno de corrosión se ve favorecido por la agresividad del medio, por otra parte el sustrato presenta un menor valor de velocidad de corrosión para un ángulo de 90º evidenciando el efecto de la variación del ángulo de ataque.

En la figura 6 se presenta la velocidad de corrosión (Vcorr) como función del número de bicapas, donde

se puede observar la tendencia general a reducir la Vcorr a medida que se aumenta la cantidad de las interfaces generadas por el incremento del número de bicapas. Además se puede notar que las curvas que representan el ángulo mayor de ataque (90 grados) exhibe una incremento drástico en la Vcorr, el cual evidencia el efecto nocivo del ángulo de ataque de la solución en las películas de $[TiN/TiAlN]_n$.

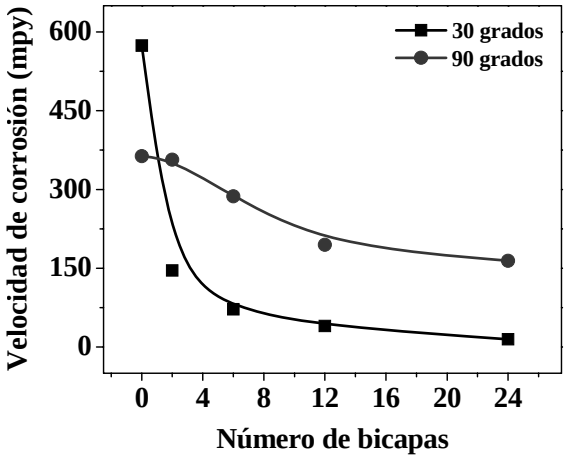


Figura 6. Velocidad de corrosión en función del número de bicapas de $[TiN/TiAlN]_n$.

4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas delgadas en forma de multicapas de $[TiN/TiAlN]_n$, las cuales presentaron una aceptable cristalinidad con un crecimiento columnar típico para este tipo de materiales

Los mecanismos de degradación encontrados en las muestras recubiertas fueron corrosión por picado, ocasionada por el impacto de la solución sobre la superficie, en el caso del sustrato se presento corrosión generalizada, debido a que en este medio es el tipo de corrosión predominante en este material.

El ángulo de 90º presentó los mayores valores de densidad de corriente de corrosión en comparación con el ángulo de 30º debido a que en ángulos de impacto normal el fluido corrosivo entrega su mayor energía ocasionando mayores deterioros en el material.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Desarrollo Tecnológico y Asistencia Técnica a la Industria CDT ASTIN SENA Regional

Valle por el apoyo brindado para la ejecución de este proyecto.

5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]. Evans U.R. *Corrosiones Metálicas*. Londres (Inglaterra): Universidad de Cambridge. Editorial Reverté, 1986

[2]. G. Bejarano, J. C. Caicedo, et. al. *phys. stat. sol. (c)* (2007), **4** , No. 11, 4260–4266

[3]. G. Bejarano, J. C. Caicedo, et. al. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 2008, **44**, 36-42.

[4]. N. J. Carvalho, et al. *Thin Solid Films*. 2003, 429, 179-189.

[5]. G. Bejarano, J. C. Caicedo, et. al. *phys. stat. sol. (c)* (2007), **4** , No. 11, 4260–4266

[6]. G. Bejarano, J. C. Caicedo, et. al. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 2008, **44**, 36-42.

[7]. Z.J. Liu, P.W. Shum, and Y.G. Shen. *Thin Solid Films*. 2004. **468**, 161-167