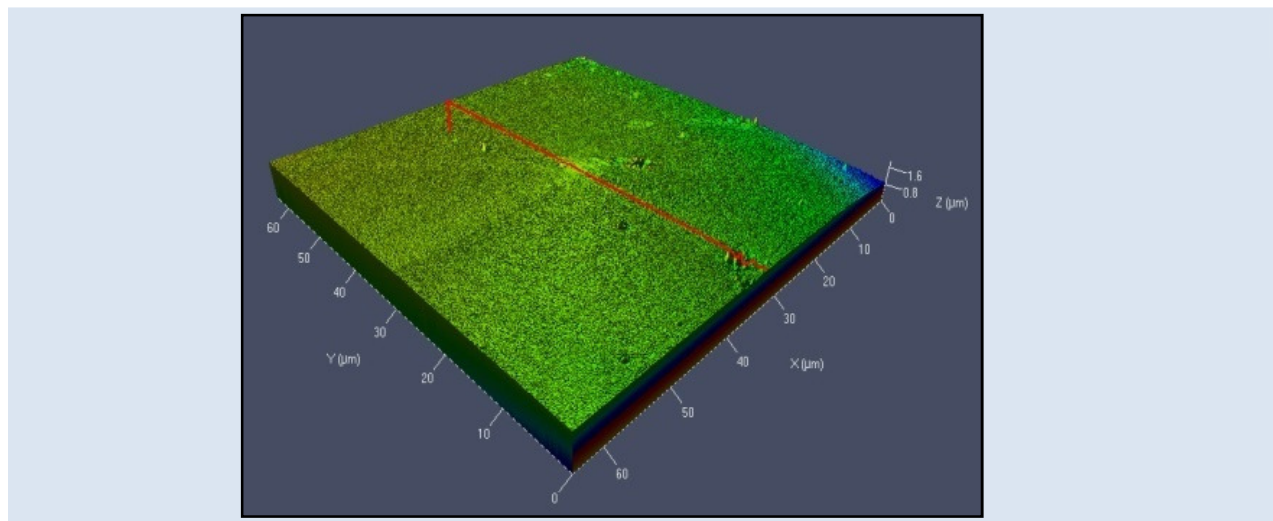


PRODUCCIÓN Y RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS DE NITRURO DE NIOBIO-NIOBIO

Jhon J. Olaya F.^{1*} y Wilson Hernández M.¹

1: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

*e-mail: jjolayaf@unal.edu.co



RESUMEN

Mediante esta investigación se evaluó la resistencia a la corrosión de recubrimientos multicapas de NbN/Nb producidos por el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado (MD). El espesor total de los recubrimientos depositados sobre un sustrato AISI 304 y silicio (100) fue de aproximadamente 1 μm y se varió el número de bicapas entre 1 y 30. Se determinó la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y el potencial de corrosión (E_{corr}) usando la técnica electroquímica de polarización potenciodinámica empleando una solución de NaCl al 3%. Con el objetivo de determinar los posibles mecanismos de corrosión en los recubrimientos producidos, se utilizaron técnicas de caracterización estructural, como difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía confocal laser (MCL). Los recubrimientos producidos con períodos en el orden de los nanómetros presentaron la mejor resistencia a la corrosión y su mecanismo de corrosión se discute en esta investigación.

Palabras Claves: multicapas, nitruro de niobio, polarización potenciodinámica

PRODUCTION AND CORROSION RESISTANCE OF NIOBIUM NITRIDE-NIOBIUM MULTILAYERS

ABSTRACT

Through this research was evaluated the corrosion resistance of the NbN/Nb multilayers produced by unbalanced magnetron sputtering (UMB). The total thickness of the coatings deposited on steel AISI 304 and silice (100) was 1 μm , and the bilayer number was varied between 1 and 30. Potentiodynamic polarization electrochemical techniques will be used with the purpose of obtaining information on corrosion current density and corrosion potential using a 3% NaCl solution. The microstructure of the coatings was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), confocal laser scanning microscopy (CLSM) and the crystalline phases with X-ray diffraction (XRD). The coatings with smaller period of bilayer presented the better corrosion resistance and its corrosion mechanism is discussed in this study.

Keywords: multilayers, niobium nitride, potentiodynamic polarization

1. INTRODUCCIÓN

El acero AISI 304 es usado ampliamente debido a su buena resistencia a la corrosión y a su bajo precio. En la industria de procesamiento de alimentos se requieren materiales que no reaccionen con su entorno para no generar productos tóxicos o que cambien las propiedades organolépticas de éstos, igualmente deben ser capaces de resistir la corrosión generada por: (1) el contacto con los alimentos, (2) el ambiente de las plantas procesadoras y (3) durante los procesos de desinfección de los equipos. Ahora bien, aunque los alimentos en general poseen un rango de pH entre 3 y 8 en el cual el comportamiento de dicho acero es muy satisfactorio; los procesos de esterilización de la maquinaria y contenedores son llevados a cabo con agentes desinfectantes, uno de los más empleados es el hipoclorito de sodio que contiene iones Cl^- , éstos pueden generar corrosión por picadura en estos aceros inoxidables [1].

En entornos corrosivos donde está presente el cloro se recomienda mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. Para ello, una alternativa eficiente y de bajo impacto ambiental es el uso de recubrimientos que sean inertes a estos ambientes. Es posible formar películas delgadas de distintos compuestos como óxidos o nitruros, estos últimos poseen una excelente combinación de propiedades debido a su alta dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión; estas características los hacen ideales para proteger el acero AISI 304.

En los últimos años se han investigado las propiedades del nitruro de niobio (NbN) [2-5]. Este nitruro metálico despertó interés por sus propiedades superconductoras, pero recientemente se han descubierto nuevas características como su dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión. En cuanto a ésta última cabe mencionar como distintos investigadores han mostrado que estos nitruros en forma de multicapa con otro cerámico mejoran la protección de los aceros como el AISI 4140 [6], el AISI 304L [7] y AISI 304 [8]. Estas y otras investigaciones al respecto han mostrado que las películas de NbN en forma de multicapa con otros nitruros mejoran notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros; pero una vez revisada la información científica y las bases de datos se encuentra que no hay investigaciones acerca de las multicapas a base de nitruro de niobio y niobio (NbN/Nb), existe así un vacío al respecto y se

presenta una oportunidad de investigar sobre el particular.

Las multicapas son recubrimientos que consisten en dos o más materiales diferentes que tienen capas con espesor individual para cada componente; el espesor para el cual se repite la composición de la multicapa es denominado período. Este tipo de estructura y en especial las del tipo metal/nitruro metálico ha sido aplicada durante varios años en campos como el óptico, el magnético y el electrónico [9-12]. En los últimos años se han desarrollado las multicapas constituidas por capas con espesores en el orden de los nanómetros [13-15]. En general, se conoce que en dichas multicapas sus interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones y crean caminos intrincados que le dificultan al medio corrosivo alcanzar el sustrato. Asimismo, bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos [14] y se disminuye el número de defectos e imperfecciones debido a que se forma el proceso de renucleación entre capas [16].

Las multicapas se pueden producir con buena adherencia mediante la técnica MD. En este sistema es posible mantener un buen sputtering del blanco y al mismo tiempo aumentar la densidad de corriente iónica en la región del sustrato. La diferencia principal entre un magnetrón convencional (MB) y el desbalanceado, es el grado de confinamiento al cual se encuentra sometido el plasma. En el sistema convencional solo una pequeña región en frente del blanco contiene un plasma denso. Por lo tanto solo esta parte recibe un alto bombardeo iónico. Mientras que en el modo desbalanceado algunas de sus líneas magnéticas se dirigen hacia el sustrato, permitiendo de esta forma que un número de electrones que se encuentran confinados en el blanco pueden seguir en forma de trayectorias helicoidales las líneas de campo magnético, en dirección al sustrato. Estos electrones, arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción coulombiana, logrando así una mayor densidad de corriente iónica sobre el sustrato, lo cual ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad. Estudios del efecto del mayor bombardeo iónico sobre la microestructura de las películas, utilizando el magnetrón desbalanceado han demostrado mejoras en la adherencia y la resistencia de los depósitos [17]. Este desarrollo permite obtener estructuras densas a

bajas temperaturas, las cuales pueden incrementar la vida útil del conjunto recubrimiento/sustrato al estar sometido a altas tasas de desgaste, fatiga y corrosión [8,18].

El objetivo del presente estudio es evaluar el comportamiento a la corrosión de nuevos materiales a partir del diseño de multicapas de NbN/Nb depositadas mediante el sistema MD, y correlacionando los resultados con el número de bicapas y un acero inoxidable de buena resistencia a la corrosión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las multicapas de NbN/Nb fueron producidas mediante el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado, empleando un blanco de niobio (99,99 % de pureza) de 10 cm de diámetro y una distancia blanco-sustrato de 5 cm. En el depósito de películas de Nb se empleó un flujo de argón de 9 sccm y para la producción de NbN se activó el nitrógeno con flujo de 3 sccm. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente y con corriente de descarga de 170 mA y potencia de descarga de ~340W.

Se depositaron ocho tipos de multicapas con 1 μm de espesor total y se fue variando el número de bicapas desde 1 hasta 30 como se detalla en la Tabla 1. Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100) con 99,99 % de pureza. Previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener acabado especular, posteriormente fueron limpiados en un ultrasonido con baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 2 minutos cada uno.

Tabla 1. Cantidad y período de las multicapas de NbN-Nb depositadas

#	Número de bicapas	Período multicapa (nm)
1	1	1000
2	2	500
3	5	200
5	10	100
6	15	66,6
7	20	50
8	30	33,3

La resistencia a la corrosión de las multicapas de NbN/Nb se evaluó mediante ensayos de polarización potenciodinámica basados en las recomendaciones de la norma ASTM G5 (ASTM G5, 2004). Un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo de grafito de alta pureza se emplearon como electrodo de referencia y contra electrodo, respectivamente. Para reducir la caída de diferencia óhmica los electrodos fueron ubicados en posiciones fijas en la celda. El área de exposición de la muestra fue de $0,1 \text{ cm}^2$. Las pruebas se realizaron variando el potencial entre 0,4 V y -0,3 V con velocidad de barrido de 1 mV/s después de 45 minutos de inmersión en un electrolito de NaCl al 3% cuyo pH fue de 6,5. Las densidades y los potenciales de corrosión se obtuvieron mediante extrapolación Tafel usando un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments referencia 600. El equipo tiene una resolución de voltaje de 20 V y de corriente de 1 fA; esta resolución es recomendada para las pruebas a realizar.

La estructura de las multicapas de NbN/Nb se estudió mediante DRX en un equipo X-pert Pro Panalytical en el modo de Bragg-Brentano con línea monocromática $\text{K}\alpha$ del cobre ($1,540998 \text{ \AA}$) trabajando a 40 kV y 30 mA, con un tiempo por paso de 0,50 s y un tamaño de paso de $0,020^\circ (2\theta)$ en modo continuo y usando la configuración geométrica Bragg-Brentano. El estudio morfológico superficial de los recubrimientos depositados sobre el acero AISI 304 y la sección transversal sobre sustratos de silicio se observaron mediante MEB, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y un voltaje de 30 kV. Los espesores de las películas fueron medidos con un perfilómetro DEKTAK 150. De modo complementario se realizaron estudios de la morfología de las muestras empleando un microscopio confocal laser LSM 700 que posee un láser de estado sólido de 455 nm y 550 nm, con una potencia máxima de 2 mW, resolución horizontal de 667 nm y resolución vertical de 290 nm. Con dicho equipo se calculó el parámetro RSc que corresponde a la altura promedio de todos los picos de la superficie examinada por el láser.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el difractograma de rayos X de la película de NbN depositada sobre el sustrato de acero AISI 304. La indexación de los picos,

empleando la tarjeta JCPDS No. 010882404, muestra la fase FCC del nitruro de niobio tipo NaCl orientado en las direcciones: (111) en $34,68^\circ$, (200) en $41,07^\circ$ y (220) en $58,7^\circ$. En el difractograma se observa también una señal en $36,9^\circ$ que corresponde a la dirección (111) de la fase cúbica del niobio y las señales en $43,6^\circ$, $50,7^\circ$ y $74,7^\circ$ que corresponde a la austenita del acero. La película de niobio depositada entre el recubrimiento y el sustrato se depositó con un espesor de ~ 100 nm para mejorar la adherencia del sistema [19, 20].

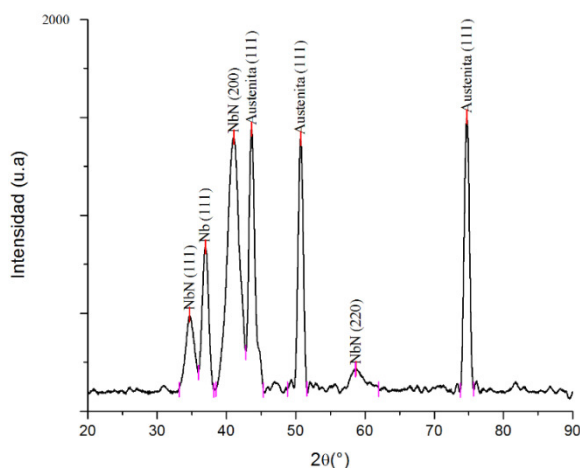


Figura 1. Espectro DRX para el recubrimiento de NbN.

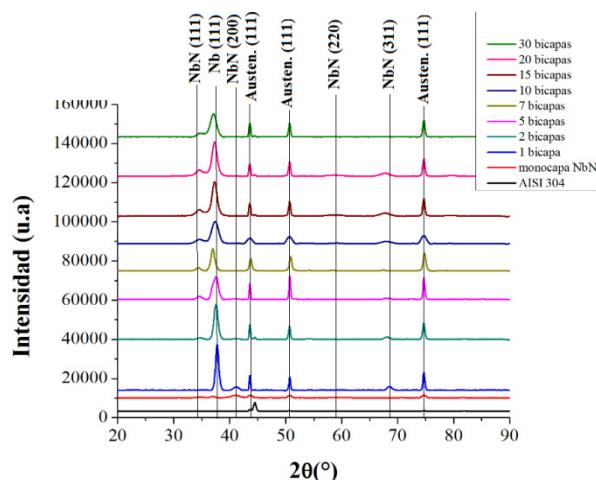


Figura 2. Espectros de DRX de las multicapas de NbN/Nb en función del número de bicapas.

En la Figura 2 se presentan los espectros de DRX para las multicapas de NbN/Nb producidas. Se puede observar una mayor intensidad en los picos del niobio en la dirección (111) y la presencia de la fase cúbica del NbN en las orientaciones antes mencionadas y con la aparición de una nueva

ubicada en $67,9^\circ$ correspondiente a la orientación (311). Nótese que la altura del pico de la orientación (111) es mayor con el incremento del número de interfases. Esto puede ser explicado por los mecanismos cinéticos que se presentan en los recubrimientos depositados a baja temperatura ($<450^\circ\text{C}$) [8]. Esta teoría está fundamentada en la anisotropía de la difusión superficial y la energía potencial de los átomos adsorbidos. En este modelo, el tiempo de residencia promedio de los átomos adsorbidos es mayor en los sitios de la red con menor difusividad (baja energía potencial) en relación a las superficies de mayor difusividad (alta energía potencial) [8]. Ahora bien, la geometría de la estructura FCC del NaCl tiene sobre la superficie (111) la menor difusividad por que el catión tiene tres ligaduras, mientras que la superficie (200) presenta la mayor difusividad debido a que el catión tiene sólo una ligadura. Esto significa que hay una evolución de la textura [111] debido a la alta difusión de los átomos adsorbidos de Nb en la superficie (200).

La Figura 3 presenta la sección transversal de la película de NbN. Se observa una estructura densa, compacta, con un crecimiento columnar y sin defectos visibles, que probablemente corresponde a la denominada zona T del modelo de zonas de estructuras [18]. Este tipo de estructura se forma debido al bombardeo intenso de partículas energéticas (iones y neutras) que son generadas al interior del plasma, dichas partículas incrementan la movilidad superficial de los átomos absorbidos en la capa en crecimiento, logrando así una disminución significativa de la cantidad de defectos en el recubrimiento [18, 21].

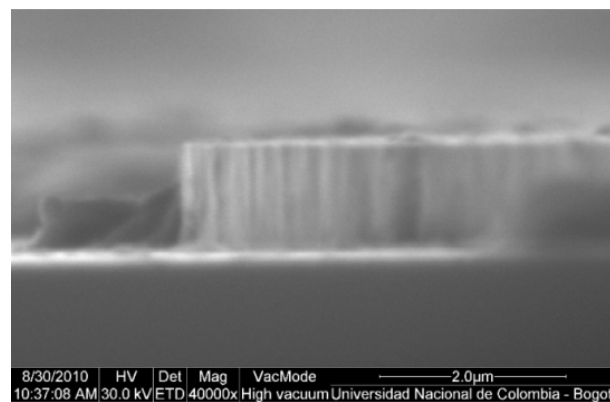


Figura 3. Sección transversal por MEB de la monocapa de nitruro de niobio a 40000X.

La Figura 4 muestra la sección transversal de las multicapas con número de bicapas de 2, 5, 7 y 10. Las capas claras corresponden al niobio y las oscuras al NbN. Se puede apreciar que las películas tienen un espesor constante y homogéneo, y en general son compactas y densas. El crecimiento columnar fue interrumpido por el proceso de renucleación durante la formación de las interfases que componen las multicapas. Por otro lado, no se logró observar la estructura multicapa en los sistemas con períodos inferiores a 35 nm debido a la resolución del microscopio electrónico utilizado.

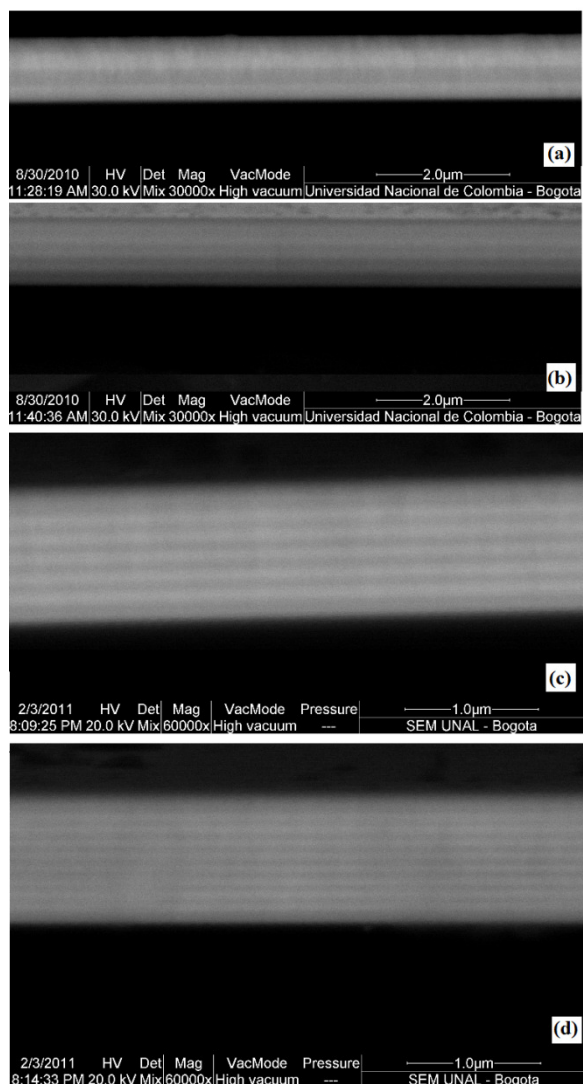


Figura 4. Sección transversal de las multicapas de (a) 2 bicapas, (b) 5 bicapas, (c) 7 bicapas y (d) 10 bicapas.

En la Figura 5 se muestra una imagen por MEB de la superficie de la multicapa de NbN/Nb de 5

bicapas. Se observa una superficie lisa, con poca porosidad cuyo tamaño es menor a $\sim 10 \mu\text{m}$.

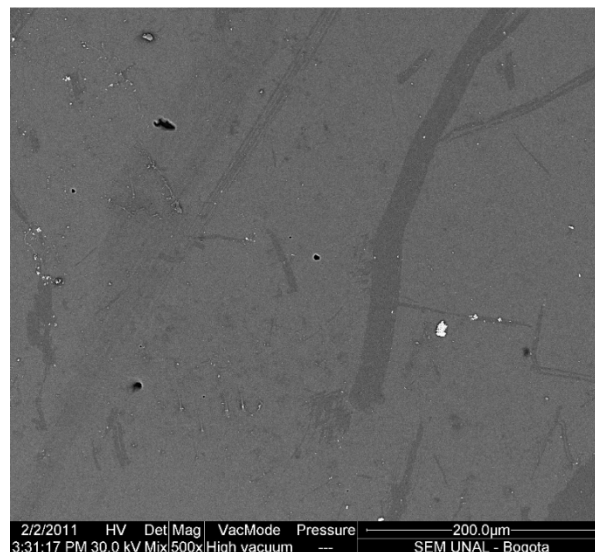


Figura 5. Imagen a 500X tomada mediante MEB de la superficie de la multicapa de 5 bicapas.

En la Figura 6 se muestran los resultados de corrosión logrados mediante la técnica de polarización potenciodinámica para las multicapas producidas. Para efectos de comparación se incluyó el resultado de la curva del acero AISI 304. Se puede observar que todas las curvas de las multicapas están desplazadas hacia potenciales más positivos con respecto al acero, indicando que estos sistemas son termodinámicamente más estables y tienden a tener una mejor protección contra la corrosión. Se evidencia que el potencial de pasivación del acero AISI 304 fue de aproximadamente 220 mV, mientras que para la monocapa de NbN dicho potencial estuvo alrededor de 320 mV. En relación con las multicapas de NbN/Nb se observa que la gran mayoría de ellas no mostraron evidencia de pasivación en el rango de potencial estudiado. Sin embargo, la multicapa de 1 bicapa mostró un pequeño hombro en aproximadamente 50 mV, este fenómeno probablemente puede atribuirse a que algo del electrolito penetró por los poros de la multicapa.

Al comparar las distintas curvas de polarización potenciodinámica se puede apreciar en la parte catódica de las mismas una tendencia a valores altos de corriente catódica a medida que el número de bicapas disminuye, esto probablemente se debe a la reducción del tamaño de grano [22]. En la zona anódica de las curvas esa tendencia cambia, la

corriente de corrosión es alta para multicapas con una cantidad mayor de bicapas, lo cual indica que la cinética de corrosión domina el proceso [22].

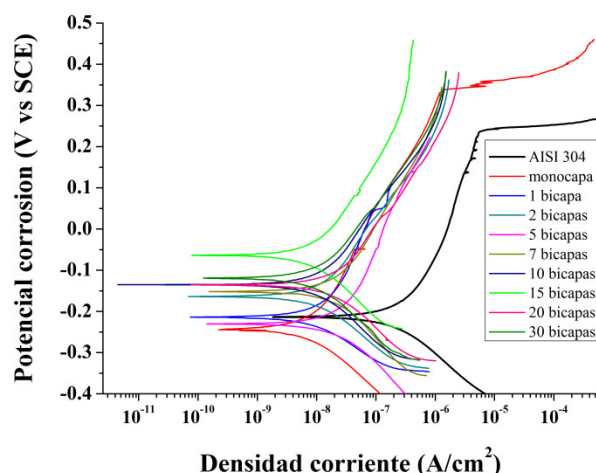


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámica para las multicapas de NbN/Nb y del acero AISI 304.

En la Figura 7 se presentan los resultados de densidad de corriente de corrosión y el potencial de corrosión en función del número de bicapas, calculados mediante extrapolación Tafel. Del análisis de la figura se encuentra que el potencial de corrosión de las multicapas presenta valores más positivos con respecto al acero a medida que la cantidad de bicapas aumenta. Por otro lado, con el aumento del número de bicapas se observa una disminución en la densidad de corriente de corrosión, es decir, se disminuye la velocidad de corrosión. Al aumentar la cantidad de interfases se crea un camino más tortuoso que reduce la penetración de la solución corrosiva hacia la superficie del sustrato, esto sumado a la reducción de la cantidad de poros y defectos, hacen que el electrolito demore más tiempo en alcanzar el sustrato [14].

Los resultados electroquímicos de potencial de corrosión y corriente de corrosión fueron mejores aproximadamente en un orden de magnitud que los obtenidos por otros trabajos que estudiaron monocapas de NbN sobre acero AISI 304 [8].

Esto pudiera atribuirse al proceso de renucleación que se genera en las multicapas, con lo cual se produce una mayor cantidad de interfases que contribuyen a reducir el porcentaje de porosidad y así la disminución en la degradación del recubrimiento. El posible mecanismo de corrosión

de estos materiales que ha sido verificado para otras multicapas [23-25] se puede describir mediante la penetración de la solución a través de los defectos contenidos en el recubrimiento (poros, microgrietas, etc) hasta alcanzar la interfase con el sustrato para formar zonas de óxido de cromo por efecto de la pasivación del acero. También se debe tener en cuenta un aumento de la resistencia a la corrosión posiblemente por la formación de óxido de niobio en las capas de niobio y las características dieléctricas de las películas cerámicas de NbN. De esta forma se logra una estructura más compacta que retarda la degradación del sistema sustrato/recubrimiento. [23-25]

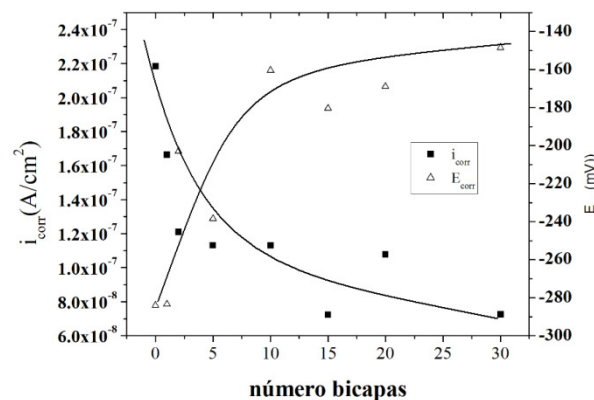


Figura 7. Variación de la corriente y potencial de corrosión con el número de bicapas (las líneas se han dibujado como ayuda visual para mostrar la tendencia)

En la Figura 8 se aprecian las imágenes tomadas con el microscopio confocal de las multicapas después de los ensayos de corrosión. Los resultados muestran una superficie suave, pareja y con pocos defectos.

En general los valores de rugosidad no variaron significativamente con el ensayo de corrosión. Los valores de RSc, determinados con el microscopio confocal, estuvieron en el rango de 1,0 y 1,5 μm .

4. CONCLUSIONES

En general, los recubrimientos pueden mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables, sin embargo, la eficiencia de dicha protección depende en gran medida de los defectos de su microestructura, así como del medio corrosivo. En este estudio se depositaron sobre sustratos de acero AISI 304 multicapas de NbN/Nb con espesores de 1 μm , variando el valor del período de la bicapa entre

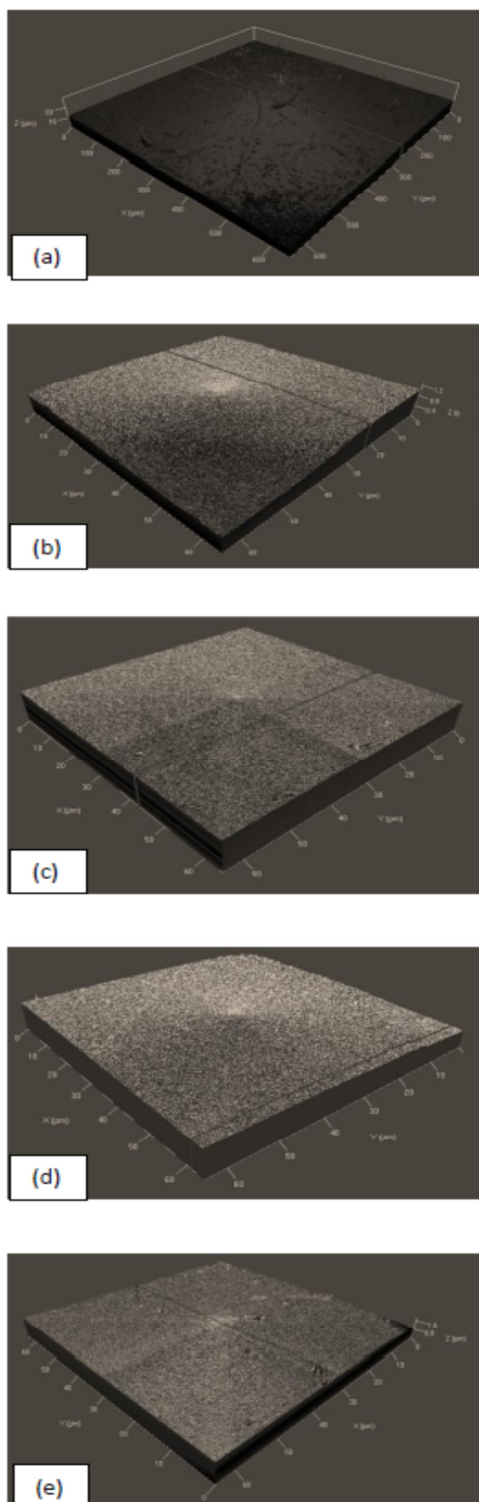


Figura 8. Imágenes tomadas con el microscopio confocal después del ensayo de corrosión que corresponden a: (a) AISI 304 (b) una bicapa (c), 5 bicapas (d), 7 bicapas y (e) 15 bicapas.

17 y 1000 nm. De la caracterización microestructural y la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos se puede concluir lo siguiente:

El número de bicapas de las multicapas depositadas tiene influencia en la resistencia a la corrosión en el medio salino, aunque no se observa una tendencia cuando el período disminuye de valor.

De acuerdo con los resultados de DRX, se observó en las multicapas de NbN/Nb, la fase FCC para el NbN en las direcciones (111) y (200) y BCC para el Nb en la dirección (111). Por microscopía electrónica de barrido se confirmó la obtención de la estructura en multicapa, siendo densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles. Las multicapas NbN/Nb mejoraron la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 debido a la formación de interfases y la pasivación del sustrato de acero inoxidable en el fondo de los defectos permeables del recubrimiento. Así se generó una capa lo suficientemente compacta que contribuyó a obstruir la penetración del medio corrosivo hacia el sustrato.

El potencial de circuito abierto se hace más noble con el incremento del valor del período, debido posiblemente a las características dieléctricas o aislantes de la película de NbN que ésta tiene al primer contacto con la solución de corrosión.

El valor de RSc no varió significativamente después de los ensayos de corrosión, es decir, las multicapas de NbN/Nb tienen buen desempeño para proteger los aceros inoxidables en un medio salino.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección de Investigación y Bienestar sede Bogotá, y a la Coordinación Curricular por su apoyo económico.

6. REFERENCIAS

- [1]. Talbot D, Corrosion science and technology, David Talbot and James Talbot, CRC Press, 1998, Cap. 8
- [2]. Sandu CS, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F. Surface & Coatings Technology. 2006; 200: 6544–6548
- [3]. Cansever N, Thin Solid Films. 2007; 515: 3670–3674
- [4]. Fenker M, Balzera M, Buchib RV, Jehna HA, Kappla H, Lee J.J. Surface and Coatings Technology. 2003; 163–164:169–175

- [5]. Xin-Kang D, Tian-Min W, Cong W, Bu-Liang C, Long Z. 2007; Chinese Journal of Aeronautics 20: 140-144
- [6]. Correa F, Caicedo J.C, Aperador W, Rev.Fac.Ing.Univ. Antioquia.2008; 46: 7
- [7]. Hovsepianet P. Eh, 12th International Colloquium on plasma processes, June 1999, Antibes-Juan-les-Pins(France), 130.
- [8]. Olaya JJ, Rodil SE, Muhl S, Thin Solid Films.2008; 516:8319-8326
- [9]. Zhang Q, Leng YX, Qi F, Tao T, NIMB. B. 2007; 257: 411-415.
- [10]. Savisalo T, Lewis DB, Luo Q, Bolton M. Surf. Coat. Technol.2008; 202:1661-1667.
- [11]. Balaceanu M, Braic V, Kiss A, Zoita C.N. Surf. Coat. Technol. 2008; 202:2384-2388.
- [12]. [12] Nakayama T, Yamamoto K, Hiroshi S. Materials Science & Engineering.1995; 198:19-24.
- [13]. Yunchang X, Chenglong L, Kaife H, Surf. Coat. Technol. 2009; 203:2554-2557.
- [14]. Flores M, Muhl S, Huerta L. Surf. Coat. Technol. 2005; 200:1315-1319.
- [15]. Nordi M, Herranen M, Hogmark. S, Thin Solid Films.1999; 348:202-209.
- [16]. Was GS, Foecke T. Thin Solid Films.1996; 286:1-31
- [17]. Olaya JJ, Marulanda DM, Rodil SE, Bhushan B, Revista Mexicana de Física. 2009; 55 (6): 425–431
- [18]. Albella JM. Láminas delgadas y recubrimientos preparación, propiedades y aplicaciones, Madrid (España). Ed. C.S.D.I. científicas. 2003, Cap.22.
- [19]. Sandu CS, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F. Surface & Coatings Technology. 2006; 200:6544–6548
- [20]. Barshilia H.C, Rajam S. Surface & Coatings Technology.2004;183:174–183.
- [21]. Recco AA, Deposições reativas por Triodo-Magnetron-Sputtering: efeitos da malha da tela no processo de envenenamento do alvo e nas propriedades de filmes de TiN, Joinville (Brasil): Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de anta Catarina, 2004.
- [22]. Flores M, Muhl S, Huerta L, Andrade E. Surface & Coatings Technology, 2005; 200: 1315–1319.
- [23]. Chia-Lin, Fan-Bean, Jyh-Wei Lee, Yan-Zuo T, Li-Chun C. Surface & Coatings Technology, 2009; 204: 941–946.
- [24]. Ananthakumar R., Subramanian B, Kobayashi A, Jayachandran M. Ceram. Int. 2012; 30: 477-485.
- [25]. Nordin M, Herranen M, Hogmark S. Thin Solid Films; 1999; 348: 202-209.