Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

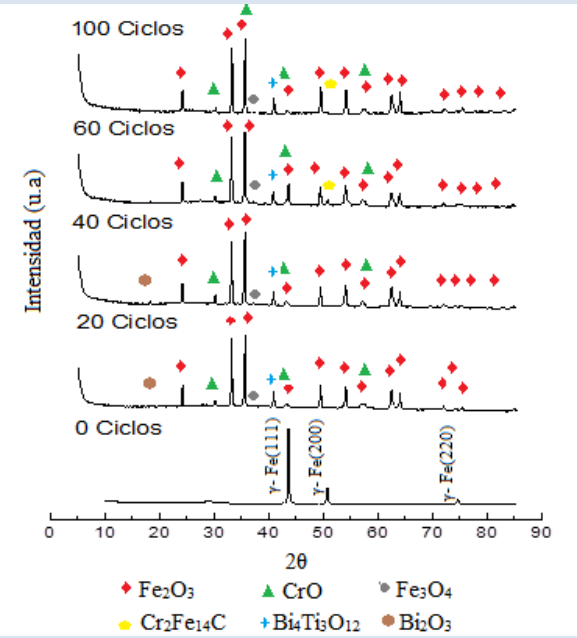
www.rlmm.org

# RESISTENCIA A LA CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA EN PELÍCULAS DELGADAS DE $Bi_xTi_yO_z$ PRODUCIDAS POR SPUTTERING R.F.

*Johanna P. Parra Sua[1*], Oscar E. Piamba Tulcan[1], Jhon J. Olaya Florez[1]*

Universidad Nacional de Colombia, Facultad de ingeniería, Departamento de ingeniería mecánica y mecatrónica, Bogotá Colombia.

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




## RESUMEN

En este trabajo se presenta la evaluación de la resistencia a la corrosión de películas delgadas de titanato de bismuto $Bi_xTi_yO_z$ amorfo depositado por la técnica sputtering r.f. Se sometió los recubrimientos a corrosión cíclica de 100 ciclos en atmosfera aire a 600°C, cada ciclo consta de 1 hora de calentamiento y 1 hora de enfriamiento. Se presenta los resultados de pérdida de masa y caracterización de productos de corrosión por medio de difracción de rayos x (XRD), espectroscopia de electrones Auger (AES) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Los resultados mostraron una buena resistencia a la corrosión térmica hasta los 60 ciclos, en donde se observó una apreciable degradación del recubrimiento.

*Palabras Claves: Corrosión, temperatura, DRX, AES.*

# HIGH-TEMPERATURE CORROSION RESISTANCE OF BIXTIYOZ THIN DEPOSITED BY R.F. SPUTTERING

## ABSTRACT

This study shows the high-temperature corrosion resistance of bismuth titanate ($Bi_xTi_yO_z$) amorphous thin films deposited by rf sputtering technique. The corrosion test at high temperature were made with 100 cycles in air atmosphere at 600 °C, each cycle consisting 1 hour of heating and 1 hour of cooling. The results of mass loss and corrosion products were characterized by x-ray diffraction (XRD), Auger electron spectroscopy (AES) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed a good corrosion resistance up to 60 thermal cycles where a noticeable degradation of the coating was observed.

*Keywords: Corrosion, temperature, XRD, AES.*

## 1. INTRODUCCIÓN

El uso de recubrimientos cerámicos es cada vez mayor en diversos sectores industriales donde se requiere alta resistencia a la temperatura, a ambientes agresivos y al desgaste. Las barreras térmicas, más conocidas por sus siglas en inglés como TBC son recubrimientos que protegen a un material expuesto a elevadas temperaturas; desde los años 70 las TBC han incrementado la temperatura de trabajo en el interior de motores de turbinas de gas y hacen que los metales que conforman estas turbinas incrementen su vida útil y reduzcan el consumo de combustible para generar energía [1].

La tecnología de micro vehículos de aire de siglas en inglés (MAV) se focaliza en pequeños objetos capases de volar para ejecutar tareas simples y ser operados por una persona. Los MAV utilizan microturbinas a gas, donde aleaciones como el acero inoxidable y otros aceros a base de níquel y cromo son usados en la fabricación de hojas y discos de turbinas. Estos componentes muestran perdidas de resistencia al esfuerzo en función del tiempo cuando las temperaturas de combustión están cerca a los 650°C, por corrosión térmica lo cual se convierte en una limitación de la tecnología [2].

Las perosquitas son un tipo de estructura cristalina la cual hace muy atractivos a los materiales que la poseen, gracias a su baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y bajo costo [3]. Debido a esto se propuso el estudio de la resistencia a la corrosión de titanato de bismuto $Bi_xTi_yO_z$, la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ cumple con la característica de ser tipo perosquita del tipo cubica seria la fase a obtener pero este tipo de recubrimientos por lo general se producen polimórficos [4]. En este trabajo se produjeron recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ amorfo sobre aceros inoxidables AISI 316 L mediante la técnica de sputtring reactivo r.f. y se evaluó la resistencia a la corrosión dando como principal resultado el alargamiento del tiempo de vida útil del sustrato.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Recubiertos con titanato de bismuto fueron depositados sobre sustratos de acero 316L y silicio (100) con un sistema de sputtering r.f. La temperatura de depósito fue de 350°C evitando superar los 380°C, temperatura a la cual el acero 316L empieza a corroerse. El material de aporte fue un blanco de BTI de 99.8% de pureza. Se utilizó una potencia de descarga de 150W y una atmosfera de gas Ar con una presión de trabajo de 5x10-3mbar.

El espesor de los recubrimientos depositados se determinó mediante un perfilómetro Veeco DEKTAK 150. Las mediciones se realizaron sobre los sustratos de silicio con un desplazamiento horizontal de 20 µm y una fuerza normal de 1mg en el modo de crestas. En general se produjeron recubrimientos con un espesor promedio de 300 nm con un tiempo de depósito de 45 min.

El ensayo de corrosión se realizó en un horno de ensayos cíclicos en ambiente a 600°C, cada ciclo duro 60 min de calentamiento y 60 min de enfriamiento. El tiempo total de las pruebas fue de 100 ciclos, se midió la pérdida de masa cada 10 ciclos, y las observaciones de evolución morfológica se realizaron cada 20 ciclos en los recubrimientos sometidos a 600 ° C colocando sustratos de acero 316 L como testigos.

Para el análisis de difracción de rayos x (XRD) se utilizó un difractometro Bragg Brentano (Philips X'pert-Pro), los datos de XRD son tomados a 2θ en orden de 0,001 grados de 5° a 90° usando radiación CuKα con una longitud de onda de 1.54 Å y un detector RTMS (Real Time Multiple Strip).

La composición química de las películas se obtuvo utilizando el equipo AES-LD de marca Omicron Nano Tech, utilizando un paso de 0.2 en modo análogo, en una atmosfera de ultra-alto vacío. Se realizó una limpieza previa con un cañón sputtering a la superficie de los recubrimientos para eliminar residuos de manipulación.

Para el análisis superficial de los productos de corrosión se utilizó un microscopio electrónico de barrido de la marca HITACHI, utilizando un filamento de tungsteno. Las micrografías tomadas se realizaron en modo electrones retro-dispersados (BSE) y secundarios (SE) con un voltaje de 5KV y 15KV.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSSIÓN

En la figura 1 se presenta los resultados del ensayo de corrosión a altas temperaturas del sustrato de acero AISI 316L y el recubrimiento de titanato de bismuto. Los cálculos del cambio de masa se realizaron de acuerdo a las recomendaciones de la norma ASTM G1 [5]. El ensayo se realizó con un ensayo de oxidación cíclica a 600°C de temperatura, durante 100 ciclos de ensayo, cada ciclo de 2 horas, una hora de calentamiento una hora de enfriamiento.

©2016 Universidad Simón Bolívar

En estos resultados se observa que el acero inoxidable en los primeros 20 ciclos obtiene el mayor cambio de masa posiblemente por la formación y degradación de una capa delgada de óxido formada en la superficie del acero. La tendencia de estos resultados puede ser de tipo logarítmico, lo que se explica con la disminución de la variación de la masa, esta ley explica que la capa que se forma en la superficie ocurren procesos de transporte cercanos a la película [6].

Por otro lado el recubrimiento muestra una relación exponencial entre la pérdida de masa y el tiempo de ensayo, que puede estar explicado por el contacto de la muestra con el aire a altas temperatura, produciendo así la formación de óxidos. Sobre los 20 primeros ciclos del experimento, se puede observar que la pérdida de masa empieza a estabilizarse posiblemente por la formación de una capa de óxido con cierto comportamiento protector ya que su crecimiento es lento. Estos resultados fueron ajustados con una regresión de tipo exponencial decreciente de segundo orden dando como resultado la siguiente ecuación,

$$y=-0,1exp(-x/7,7) - 0,23exp(-x/134,1) + 0,33,$$

la cual tiene un grado de correlación de 0,9926 con los datos obtenidos.

Ahora bien se pudo observar en los sustratos de acero 316L el crecimiento de la costra de óxido tiene un comportamiento diferente en el cambio en la masa durante los 100 ciclos de corrosión a 600°, comparado con los resultados obtenidos con el recubrimiento, debido a esto se puede pensar que los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ protegen el sustrato y disminuye la difusión de especies hacia el interior de complejo sustrato /recubrimiento.

En la figura 2 se muestra los patrones de difracción de rayos x para los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ producidos sobre sustratos de acero 316L después del ensayo de corrosión en función del número de ciclos. Se puede observar la aparición de óxidos que componen los productos de corrosión como CrO, $Fe_3O_4$, $Fe_2O_3$ y $Cr_2Fe_{14}C$, los cuales aumentan su intensidad a medida que aumenta el tiempo de corrosión. En el patrón resultante se observa que a 600°C hubo una reorganización del recubrimiento formando la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$ y $Bi_2O_3$. La fase $Fe_3O_4$ fue identificada según la carta JCPDS 01-087-2334 indicando que es una estructura cubica cuyos parámetros de red son a=8,3980 Å, la carta JCPDS 00-006-0532 indica la presencia de CrO de estructura cubica, la fase $Cr_2Fe_{14}C$ se identificó según la carta JCPDS 01-089-7245 indicando que la fase se presenta como una estructura cubica cuyos parámetros de red son a=7,20 Å. Finalmente se evidencia la presencia de picos muy pequeños de la fase de titanato de bismuto $Bi_4Ti_3O_{12}$ los cuales se identificaron según la carta JCPDS 35-0795 indicando que esta fase se presenta en estructura cristalina ortorrómbica cuyos parámetros de red son a=5,4489 Å , b=32,815 Å y c=5,41 Å; en los primeros 40 ciclos de corrosión térmica aún se evidencia la presencia de óxido de bismuto ($Bi_2O_3$) el cual se identificó según la carta JCPDS 41-1449, estas dos fases de contenido de bismuto desaparecen de la superficie de las probetas esto es debido probablemente al proceso de difusión que tiene el oxígeno para formar productos de corrosión con el hierro y cromo produciéndose una capa de óxido protector.

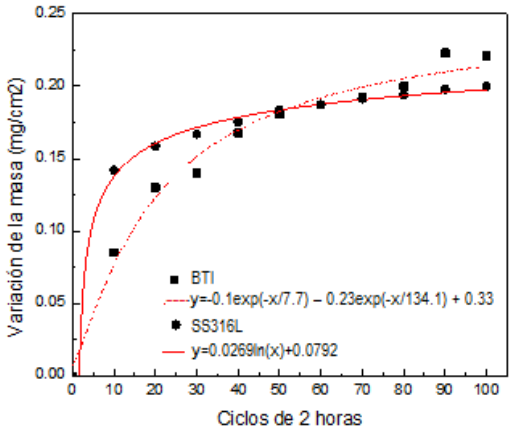



**Figura 1.** Resultados obtenidos de variación de la masa en sustratos de acero 316L (SS316L) y en recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ (BTI) a 600°C.

Los planos cristalinos y distancias interplanares se muestran en la tabla 1 para cada una de las fases presentes en la muestra, según las cartas de identificación JCPDS 01-079-1741 para $Fe_2O_3$ de estructura romboédrica cuyos parámetros de red son a=b=5,0342 Å y c=13,7460, se evidencia en los difractogramas que la presencia de esta fase es mayor a medida que aumenta el tiempo de corrosión, lo cual se puede comprobar con la microestructura en las imágenes de microscopia electrónica donde se observan pequeños cristales característicos de esta fase [7].

©2016 Universidad Simón Bolívar

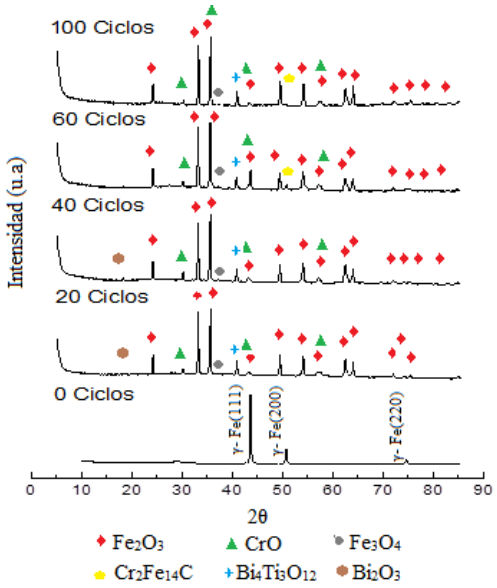



**Figura 2.** Resultados de DRX para los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ sometidos a corrosión cíclica a 600°C, durante 20, 40, 60 y 100 ciclos.

**Tabla 1.** Planos cristalinos de los difractogramas de la figura 3.

| *Fase* | *2θ* | *d(Å)* | *(h,k,l)* |
|---|---|---|---|
| $Fe_2O_3$ | 24,32 | 3,6569 | (0,1,2) |
| | 33,170 | 2,7000 | (1,0,4) |
| | 35,624 | 2,5203 | (1,1,0) |
| | 43,603 | 2,0758 | (2,0,2) |
| | 49,482 | 1,8421 | (0,2,4) |
| | 54,102 | 1,6952 | (1,1,6) |
| | 62,454 | 1,4871 | (2,1,4) |
| | 64,007 | 1,4547 | (3,0,0) |
| | 71,993 | 1,3171 | (1,0,10) |
| | 75,373 | 1,2611 | (2,2,0) |
| | 80,675 | 1,1910 | (3,1,2) |
| | 82,906 | 1,1645 | (0,2,10) |
| | 84,780 | 1,1435 | (0,0,12) |
| | 88,432 | 1,1046 | (2,2,6) |
| $Fe_3O_4$ | 37,235 | 2,4149 | (2,2,2) |
| CrO | 30,211 | 2,9584 | (2,2,0) |
| | 35,624 | 2,5203 | (3,1,1) |
| | 43,254 | 2,0900 | (4,0,0) |
| | 57,139 | 1,6121 | (5,1,1) |
| $Cr_2Fe_{14}C$ | 50,766 | 1,7985 | (4,0,0) |
| $Bi_4Ti_3O_{12}$ | 52,297 | 1,7716 | (1,13,2) |
| $Bi_2O_3$ | 21,722 | 4,0880 | (0,2,0) |

En la figura 3 se evidencian los picos característicos de espectroscopia de electrones Auger para los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ sobre sustratos de acero inoxidable 316L sometidos a 20, 40 y 100 ciclos de corrosión térmica. Se observa la desaparición de picos característicos de elementos como el bismuto y la disminución de intensidad de picos como el titanio en la superficie de la probeta a medida que aumenta los ciclos de corrosión. Aparecen picos cuyos valores de energía pertenecen a elementos como Ni, Cr, Mo, C, Mn y Fe los cuales hacen parte de la composición química del sustrato. El pico de Ni ($M_{2,3}VV$) a 59,7 eV [8] y Bi del recubrimiento ($N_6O_{4,5}O_{4,5}$) a 125 eV este corrimiento de pico inicial de bismuto mostrado por Powell J.C. el cual se encontró en 103,7 eV [8]es probable debido a la posible interacción química con los elementos que migran del sustrato hacia la superficie del recubrimiento y la posible ruptura de enlaces químicos con el oxígeno. Se observa dos picos continuos de Mo cuyas transiciones electrónicas son a187,2 eV ($M_{4,5}N_{2,3}V$) [8] y 210 eV ($M_5VV$) [9]. Se evidencia la aparición de picos de C en 244 eV (KVV) y 266,8 Ev (KVV) [8], esta aparición de carbono es del sustrato y posiblemente por el contacto de la muestra con el entorno. En 387 eV se evidencia la presencia de un pico de Ti ($L_2M_{2,3}M_{2,3}$) [10] del recubrimiento, la disminución de la intensidad de los picos en función del número de ciclos comparados con el patrón obtenido inicialmente [7] puede ser debida a la producción de otros compuestos comprometidos con los procesos de corrosión térmica, es una propiedad del titanio en presencia de altas temperaturas formar compuestos como TiO más estables [11] debido a sus propiedades electronegativas y producir la reorganización de las estructuras inicialmente amorfas. La aparición de un pico de Cr del sustrato en 528,3 eV ($L_3M_{2,3}V$) [8] es debido a la propiedad del acero 316L a producir óxidos protectores como el óxido de cromo, los picos siguientes corresponden a Mn del sustrato ($L_3M_{23}V$) a 586 eV [8] y Mn ($L_3VV$) a 636,6 eV [12] es probable que se haya formado MnO debido a la temperatura ya que estos picos son constantes a medida que aumentan los ciclos de corrosión térmica. Finalmente se evidencia un pico el cual es constante en todos los tres espectros y de una intensidad considerable y es el Fe del sustrato (L3VV) en 702,9 eV [8].

En la figura 4 a-b se aprecia la superficie de los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ después de ser sometido

©2016 Universidad Simón Bolívar

a 20 ciclos de corrosión térmica. Se pueden observar la aparición algunos productos de corrosión (gris claro) sobre la superficie del recubrimiento, en la figura 4b) que no degradaron de forma importante el material. Esto posiblemente puede ser explicado por la formación cristales tetragonales mediante una reorganización estructural, es decir una transformación de una estructura amorfa a una cristalina en el recubrimiento [13] lo cual se ratifica con los resultados de XRD en donde se evidencia la aparición de la fase $Bi_4Ti_3O_{12}$.

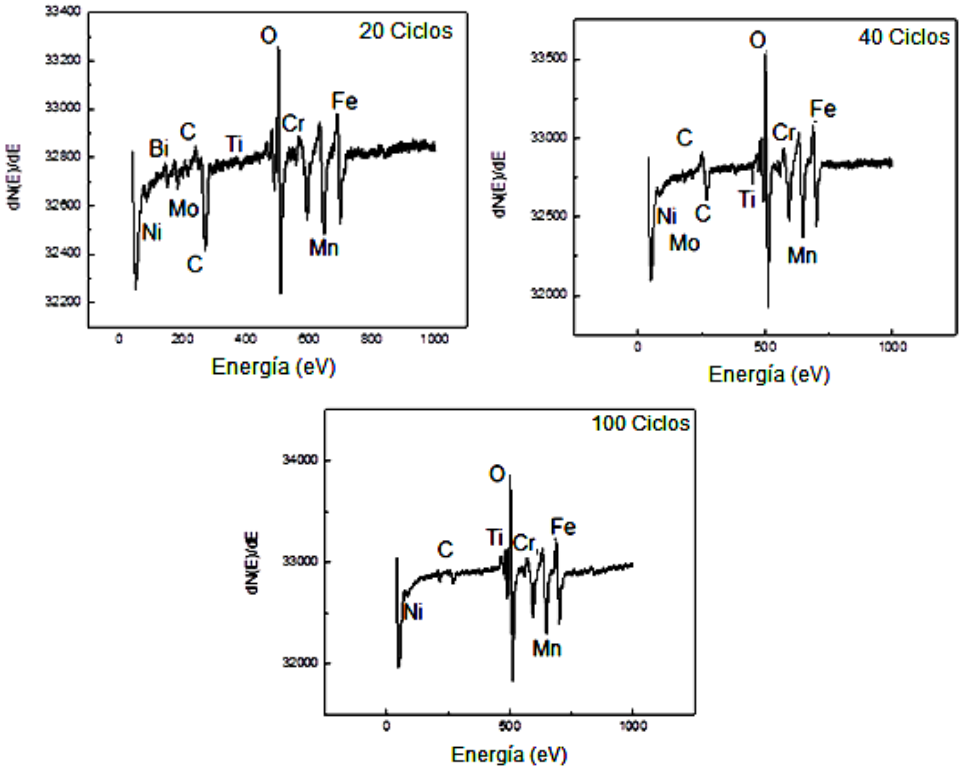



**Figura 3.** Espectros AES para 20, 40 y 100 ciclos de corrosión térmica a 600°C.

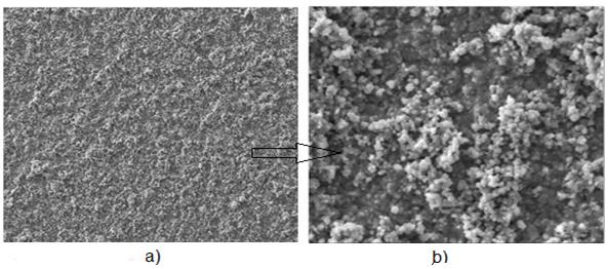



**Figura 4**. Imagen SEM de productos de corrosión térmica a 600°C durante 20 ciclos del experimento. a) 500x y b) 5000x ambos en modo electrones secundarios.

En la figura 5a) se observa un aumento de los productos de corrosión en los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ después de ser sometido a 40 ciclos de corrosión térmica. Se puede ver que no es uniforme y la aparición de pequeñas grietas. En la figura 5b) se evidencia los partículas que pueden ser de magnetita de acuerdo con los resultados de los difractogramas en donde hay una gran cantidad importante de picos de óxido de hierro lo cual permite inferir que existe una difusión de cationes de Fe hacia la superficie y en el proceso de formación de la capa de óxido sobre la superficie.

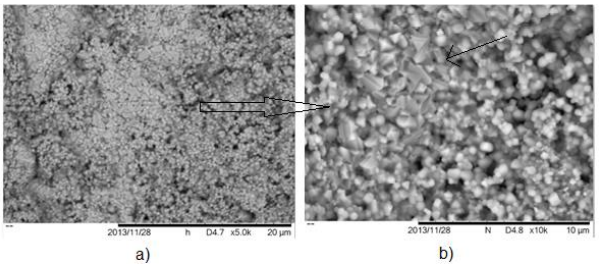



**Figura 5**. Imagen SEM de productos de corrosión térmica a 600°C durante 40 ciclos del experimento

En la figura 6 a-b) se puede apreciar la morfología del recubrimiento después de 60 ciclos de ensayo. Se puede observar que el recubrimiento se delamino de la superficie del sustrato lo cual pudo ser causado por los choques térmicos y por la diferencia de coeficientes de dilatación térmica [14], ya que el recubrimiento es un material cerámico y el sustrato es un metal, además se puede ver que algunos productos de corrosión del acero 316L se generan en los límites de grano posiblemente por fenómenos de sensibilización que se presentan en los aceros inoxidables a altas temperaturas [15].

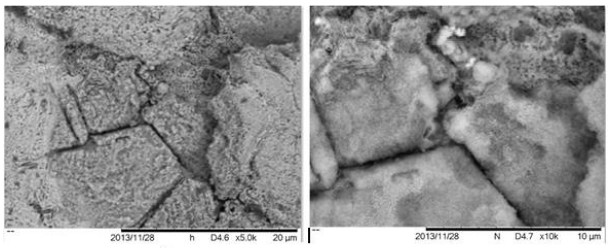



**Figura 6.** Imagen de productos de corrosión térmica a 600°C durante 60 ciclos del experimento.

En la figura 7 se puede ver una descamación después de 100ciclos de corrosión térmica aplicada a los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$, es probable que esta descamación se haya dado al levantarse la capa de productos de corrosión la cual por nucleación se une fuertemente entre las moléculas de óxido que con el sustrato [14]. Según los resultados de DRX y AES no se evidencian presencia importante del recubrimiento a este tiempo de corrosión térmica, es muy probable que el recubrimiento se haya presentado una gran delaminación y los productos de corrosión formados son formados por los elementos que componen el sustrato

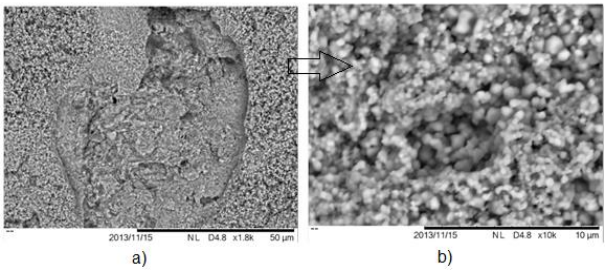



**Figura 7.** Imagen SEM de productos de corrosión térmica a 600°C durante 100 ciclos del experimento.

## 4. CONCLUSIONES

Los resultados de corrosión térmica por pérdida de masa arrojan que el recubrimiento ofrece mejor resistencia a la corrosión térmica a 600°C en comparación con el sustrato utilizado. El análisis morfológico superficial indica que el recubrimiento que inicialmente era amorfo sufrió una reestructuración formando fases cristalinas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ y oxido de bismuto ($Bi_3O_4$), que con el aumento de ciclos de corrosión se fueron desapareciendo de la superficie. Es posible que este material se pueda emplear como barrera térmica para temperaturas inferiores a las utilizadas en este trabajo.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del proyecto European Union FP7-NMP EU-Mexico program under grant agreement N. 263878 y la Dirección de Investigación sede Bogotá (DIB) de la Universidad Nacional de Colombia a través del proyecto No. 201010021364.

## 6. REFERENCIAS

[1]. Gómez García J., Salazar A., Múnez C.J., Utrilla V., Poza P. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio, 2007 [On-Line], 46(5): 232-239. [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0366-3175.

[2]. Amaya C., Aperador W., Caicedo J.C., Espinosa-Beltran F.J., Muñoz Saldaña J., Zambrano G., Prieto P., Corrosion science, 2009[On Line] 51: 2994-2999, [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line): 0010-938X

[3]. Lei G., Hongbo G. Guohui M., Musharaf A.., Shenkai G., Ceramics international, 2012 [On line], 38(5): 4345-4352. . [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0272-8842

[4]. Harjuoja J., Väyrnen S., Putkonen M, Niinistö L., Rauhala E. Journal of Crystal Growth, 2006[On line] 286: 376-383. [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0022-0248

[5]. Norma ASTM G1-03 "Standar practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", Vol. 03.02, 100 Barr Barbor Drive, West Conshohoken, PA 19428-2959 USA: American Society for Testing and Materials, 2011.

[6]. A. Martinez Villafañe, J.G. Chacon Nava, C. Gaona Tiburcio, F.M. Almeraya Calderon, J.G Gonzales Rodriguez, "Oxidacion En Alta Temperatura", Notas de Clase, Facultad de Quimica, Unverisdad Nacional Autonoma de México, 2004.

[7]. Parra Sua J.P., Evaluación de la resistencia a la

©2016 Universidad Simón Bolívar

corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera térmica de BixTiyOz. Tesis de Maestría Bogotá (Colombia): Universidad Nacional de Colombia, 2014.

[8]. Powell C.J., Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2012[on line] 185: 1-3[citado 15-09-2014] ISSN 0368-2048

[9]. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344 (1979)

[10]. C. Jovaleki´c, M. Zduji´c, Lj. Atanasoska, Journal of alloys and compounds, 2009,[on line] 469: 441-444. [citado 15-09-2014] ISSN 0925-8388

[11]. Kemnitz E., Kohne A., Grohmann I., Lippitz A., Unger W. E. S. Journal of Catalysis. 1996,[on line] 159(2): 270-279 [citado 15-09-2014] ISSN 0021-9517

[12]. Vayrynen J. J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1981[on line] 22(1): 27-42, [citado 15-09-2014] ISSN 0368-2048

[13]. Zhang H, Lü M, Liu S, Wang L, Xiu Z, Zhou Y, Qiu Z, Zhang A, Ma Q. Materials chemistry and Physics, 2009 [On line], 114: 716-721. [citado 30-May-2014]. ISSN (on-line):0254-0584

[14]. Parente P., OrtegaY., Savoini B., Monge M.A., Tucci A., Esposito L., Sánchez-Herencia A.J., Anales de mecánica de fracturas 25, 2008[On line], 1:96-101[citado 30-May-2014]. ISSN 0213-3725

[15]. Galvele José R., Duffó Gustavo S., Degradación de materiales-I , Monografía tecnológica N°3,Buenos Aires (Argentina), Jorge Baudino Ediciones: Instituto Sabato, 2006, ISBN 987-9020-65-0

©2016 Universidad Simón Bolívar