

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LAS MULTICAPAS DE [TiN/AlTiN]_n DEPOSITADAS SOBRE ACERO AL CARBONO AISI 1045

CORROSION RESISTANCE OF [TiN/AlTiN]_n MULTILAYERS DEPOSITED ONTO AISI 1045 STEEL

WILLIAM APERADOR

Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada, g.ing.materiales@gmail.com

CESAR AMAYA

Ingeniero de materiales, Laboratorio de Recubrimientos Duros CDT-ASTIN SENA, canmayah@hotmail.com

CLAUDIA ESPAÑA

Ingeniera de Materiales, Pontificia Universidad Javeriana Cali, liliespa@gmail.com

Recibido para revisar abril 20 de 2009, aceptado octubre 20 de 2009, versión final noviembre 3 de 2009

RESUMEN: En este artículo se presenta el mejoramiento frente a la corrosión de los recubrimientos multicapas de [TiN/AlTiN]_n con periodos de 2, 6, 12 y 24 bicapas depositados mediante la técnica de PVD magnetron Sputtering sobre acero al carbono AISI 1045. La evaluación electroquímica se realizó mediante las técnicas espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, en una solución de 0.5M de H₂SO₄ + 3.5% wt. de NaCl. La resistencia a la corrosión aumentó de forma gradual en función del número de bicapas en comparación al sustrato encontrando valores de velocidad de corrosión de 18.51 mpy para el sustrato sin recubrir y de 1x10⁻⁶ mpy para la muestra con 24 bicapas. Los resultados electroquímicos revelan el efecto positivo en cuanto a la protección superficial del acero 1045 con el incremento del periodo en las multicapas de [TiN /AlTiN]_n.

PALABRAS CLAVE: multicapas de [TiN/AlTiN]_n, velocidad de corrosión, EIS, Tafel.

ABSTRACT: In this paper the corrosion resistance improvement of [TiN/AlTiN]_n multilayer coatings with bilayers periods of 2, 6, 12 and 24, deposited by magnetron sputtering technique on AISI 1045 steel coating is presented. The electrochemical behavior was studied by Tafel polarization curves and impedance spectroscopy methods (EIS), under 3.5% NaCl + 0.5 M H₂SO₄ solution. The corrosion resistance increased gradually based of the period increase of the multilayered, finding values of corrosion rate of 18,51 mpy for the substrate without coating and 1x10⁻⁶ mpy for the multilayer coatings with 24 bilayers. The electrochemical measurements evidences the positive effect of the period increase of [TiN /AlTiN]_n multilayer coatings.

KEYWORDS: multilayer [TiN/AlTiN]_n, EIS, rate corrosion, Tafel.

1. INTRODUCCIÓN

En la mayor parte de los procesos industriales se ve involucrado el contacto de fluidos de diferente naturaleza, es así como piezas que están expuestas a la acción de estos fluidos pueden presentar procesos de corrosión 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 [1][2].

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 [3][4]. Sin embargo este material binario mantiene una limitada resistencia a la oxidación a temperaturas por encima de 600°C donde se forma una capa de óxido de titanio (TiO₂) [5]. Debido a la gran diferencia de volúmenes molares entre el TiO₂ y el TiN, se desarrollan tensiones compresivas en la capa de óxido 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 aluminio titanio (AlTiN), 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 [6][7]. 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 [8]. En este trabajo se realizó el estudio electroquímico de los recubrimientos tipo multicapas basados en [TiN/AlTiN]_n expuestos a un medio agresivo en condiciones estáticas, comparando dicho comportamiento con el presentado por el sustrato.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Multicapas de [TiN/AlTiN]_n se depositaron sobre sustratos de acero AISI 1045, los cuales fueron limpiados por ultrasonido en una secuencia de etanol y acetona durante 15 minutos cada una. Los

recubrimientos fueron obtenidos mediante la técnica del magnetrón sputtering multi-blanco en r.f (13.56 MHz) en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle. Para la deposición de los recubrimientos, se utilizaron blancos de 4 pulgadas de diámetro de Ti y Al con una pureza del 99.9%. La presión base al interior de la cámara de vacío fue de 7.0×10^{-6} mbar. Antes de iniciar la deposición, los sustratos fueron sometidos a una limpieza por plasma durante 20 minutos en atmósfera de Ar a un bias de -400V en r.f. Durante el crecimiento, los gases de trabajo fueron una mezcla de Ar (93%) y N₂ (7%) con una presión total de trabajo de 6×10^{-3} mbar, a una temperatura del sustrato de 300°C y un bias r.f del sustrato de -70V. Para la deposición de las multicapas, el blanco de aluminio fue periódicamente cubierto por el obturador, mientras el sustrato se mantenía bajo rotación circular en frente de los blancos para facilitar la formación de los recubrimientos. Un esquema del sistema magnetrón sputtering multi-blanco utilizado en este trabajo es mostrado en la Figura. 1.

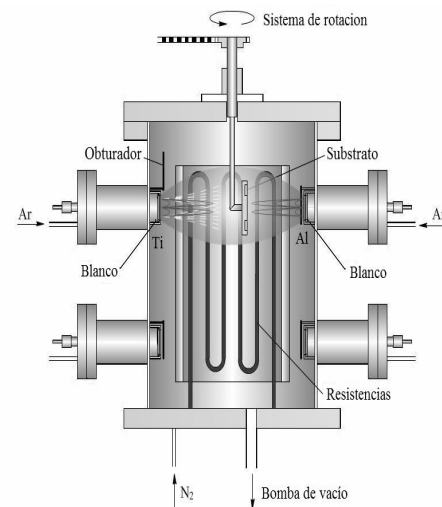


Figura 1. Diagrama esquemático del sistema magnetrón sputtering multi-blanco r.f
Figure 1. Schematic diagram of the multitarget r.f. magnetron sputtering system

Con el fin de estudiar la influencia sobre el comportamiento electroquímico de recubrimientos tipo multicapas, se depositaron sistemas de [TiN/AlTiN]_n con

periodos de 2, 6, 12, y 24 bicapas controlando los tiempos de apertura y cierre del obturador. El espesor de los recubrimientos fue obtenido mediante un perfilómetro DEKTAK 8000 con un diámetro de punta de 12 μm a una longitud de barrido entre 1000 – 1200 μm. Para la muestra de 2 bicapas, el espesor fue de 3,22 ± 0,04 μm, y dado que los recubrimientos fueron obtenidos bajo los mismos parámetros de crecimiento y tiempo total de depósito, es posible afirmar que los sistemas multicapas tienen un espesor alrededor de este valor.

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión estática se utilizó un potenciostato – galvanostato, Gamry modelo PCI-4; mediante las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, a temperatura ambiente, se colocaron las probetas bajo inmersión en una solución 0.5 M H₂SO₄ + 3.5% en peso de NaCl preparada con agua destilada, empleando una celda compuesta por un contraelectrodo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo se utilizó el acero AISI 1045 con y sin recubrimiento en forma de multicapas, Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 0,001 Hz hasta 100 KHz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s en un rango de voltajes de -0,25V a 1V empleando un área expuesta de 1 cm².

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Modelamiento matemático de los circuitos equivalentes

En este trabajo se obtuvieron dos circuitos equivalentes un circuito equivalente tipo Randles (Figura 1) para el acero AISI 1045 sin recubrir y otro con 2 elementos de fase constante para las multicapas de [TiN/AlTiN]_n con periodos de 2,6, 12, y 24 bicapas, este circuito es el observado en la Figura 2.

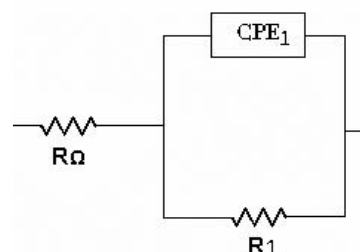


Figura 1. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia del sustrato.
Figure 1. Electrical equivalent circuit used to fit impedance data of steel

La impedancia total del circuito de la Figura 1, es calculada con la combinación de circuitos en serie y en paralelo. Lo primero que se realizó fue el cálculo de la impedancia para la resistencia a la solución y una a la polarización ($R_p=R_1$) y la capacitancia de la doble capa ($C_f=CPE_1$), lo correspondiente a un circuito en paralelo.

En el dominio de frecuencia es posible hallar la impedancia real e imaginaria.

$$Z^*(u) = \frac{Z(u)}{R_p + R_s} = \frac{1 + Tiu}{1 + iu} \tag{1}$$

$$u = \tau_p \omega, T = \tau_s / \tau_p = \frac{R_s}{R_s + R_p} < 1 \tag{2}$$

$$\begin{aligned} Re Z^*(u) &= \frac{1 + Tu^2}{1 + u^2} \\ Im Z^*(u) &= \frac{(T-1)u}{1 + u^2} \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned} \lim_{u \rightarrow 0} Re Z^*(u) &= 1 \\ \lim_{u \rightarrow \infty} Re Z^*(u) &= T \end{aligned} \tag{4}$$

Con la ecuación 1, se puede calcular el valor teórico de los valores de la impedancia total, este producto es de gran importancia para trabajar los diagramas de Nyquist, en donde se trabajan la impedancia real correspondiente a los valores de las resistencias involucradas en el proceso y la impedancia imaginaria correspondiente a los valores de la capacitancia a la doble capa. (Tabla 1).

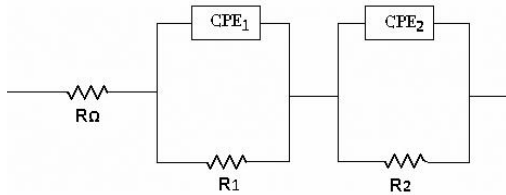


Figura 2. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia de las multicapas

Figure 2. Electrical equivalent circuit used to fit impedance data of multilayers

Para el cálculo de la impedancia total del circuito de la Figura 2, se utilizaron las resistencias R_1 y R_2 , el valor de la resistencia a la solución (R_0) no es tenido en cuenta debido a su bajo valor frente a R_1 y R_2 , el cual es despreciable en este caso, las capacitancias de la interfase solución – multicapa (CPE_1) y capacitancia a la doble capa (CPE_2) son utilizadas para efectos del cálculo de la impedancia total, por lo tanto.

$$Z^*(u) = \frac{Z(u)}{R_1 + R_2}$$

$$Z^*(u) = \frac{1}{iwC_1 + \frac{1}{c_1}} + \frac{1}{iwC_2 + \frac{1}{c_2}} \quad (5)$$

Al desarrollar el circuito en serie planteado en la ecuación 5 obtenemos,

$$Z^*(u) = \frac{(R_1 + R_2)(1 + iw\tau_2)}{(1 + iw\tau_1)(1 + iw\tau_2)} \quad (6)$$

Donde

$$\tau_1 = R_1 C_1, \tau_2 = R_2 C_2, \tau_3 = \frac{\tau_1 R_2 + \tau_2 R_1}{R_1 + R_2}$$

Al igual que en el caso anterior, la ecuación 6, permite calcular el valor teórico de los valores de la impedancia total, la cual es necesaria para diagnosticar el estado de protección de las multicapas investigadas.

3.2 Evaluación electroquímica

En la Figura 3, se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes al sustrato y las multicapas de $[TiN/AlTiN]_n$. Se calcularon teóricamente los valores de la impedancia total (ecuaciones 3 y 4), las cuales son equivalentes con los de la Tabla 1; además se incluyen los parámetros utilizados en la simulación. Los valores de dichos parámetros se han obtenido utilizando un programa no lineal de mínimos cuadrados complejos (CNLS). Los diagramas de Nyquist para las bicapas muestran dos elementos de tiempo, el primero es el semicírculo hallado en la región de altas frecuencias, este corresponde a la capa pasiva y/o a las propiedades dieléctricas del recubrimiento, un segundo semicírculo es asociado a la interfase entre las bicapas y el sustrato, este proceso corrosivo es hallado para las bajas frecuencias.

Para el sustrato solamente se tiene un semicírculo y es debido a la capa de óxido que forma el acero con el contacto de la solución agresiva al que está sometido. Los datos de impedancia total mejor conocida como la sumatoria de las resistencias $R_1 + R_2$, se obtiene que van aumentando conforme se aumenta el número de bicapas (Tabla 1), se observa además que son muy superiores al hallado en el sustrato, debido a que el electrolito es bastante agresivo generando una velocidad de reacción mayor sobre el acero sin recubrimiento.

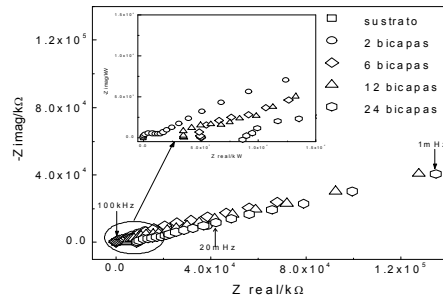


Figura 3. Diagramas de Nyquist de las multicapas de $[TiN/AlTiN]_n$

Figure 3. Nyquist plots experimentation for multilayers $[TiN/AlTiN]_n$

Los curvas de polarización Tafel se muestra en la Figura 4, en donde se observa que los potenciales de corrosión se desplazan hacia zonas catodicas (protección), a medida que se aumenta el número de bicapas, además la densidad de corriente de corrosión disminuye en comparación con la obtenida en el sustrato.

Por otra parte se observó que el acero recubierto con [TiN/AlTiN] el cual contiene 2 bicapas, muestra un amplio desplazamiento hacia menores densidades de corriente de corrosión, indicando así una menor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada, lo cual puede ser atribuido al grado de porosidades presentes, las cuales pueden producirse en el recubrimiento por fenómenos de nucleación, durante el crecimiento generando una trayectoria de menor resistencia para el paso del ion Cl. Recubrimientos de AlTiN, debido a su alto contenido de Al, se pasivan generando una capa protectora que hace que se comporten mejor frente a fenómenos corrosivos a diferencia del acero AISI 1045 [5]. Por otro lado, el desplazamiento de las curvas Tafel conforme se incrementa el periodo, radica en la naturaleza de las estructuras tipo multicapa, puesto que al aumentar el número de bicapas se incrementa el número de interfaces entre las monocapas de TiN y AlTiN, y debido a que las interfaces son zonas donde se presentan desordenes estructurales puesto que se genera un cambio en la orientación cristalográfica, actúan como puntos de dispersión, que dificultan la migración del ión Cl desde la superficie hacia el sustrato metálico, retrasando el inicio de procesos corrosivos. Como resultado del aumento del número de capas alternadas de TiN y AlTiN, para un espesor total constante de la multicapa [5]. Esto conlleva a que la energía requerida para que los iones de la solución migren libremente desde la superficie hacia la interfase película/sustrato sea mayor con el aumento del número de bicapas, lo que se refleja en el aumento en la resistencia a la polarización y la disminución de la velocidad a la corrosión [9].

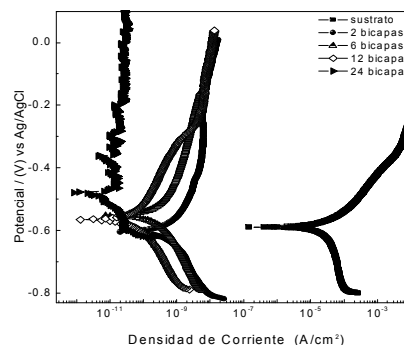


Figura 4. Curvas de Polarización Tafel de las multicapas de [TiN/AlTiN]_n
Figure 4. Polarization curves Tafel for multilayers [TiN/AlTiN]_n

En la Figura 5, se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión y la resistencia a la polarización, en función del número de bicapas, se puede ver claramente que el menor valor de la resistencia al efecto corrosivo se presenta en el sustrato por lo que genera el mayor valor de velocidad a la corrosión (18mpy), a medida que se aumentan el número de bicapas se genera un incremento en la resistencia a la polarización, lo que indica una significativa disminución en la velocidad de corrosión, llegando a valores de $1,016 \times 10^{-6}$ mpy en las 24 bicapas.

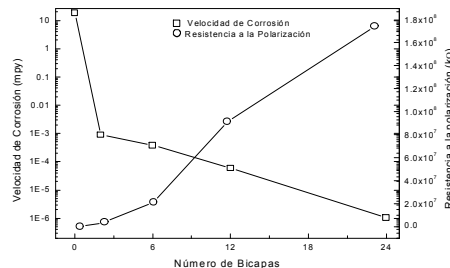


Figura5. Comportamiento de la velocidad de la corrosión y resistencia a la polarización de los recubrimientos multicapas de [TiN/AlTiN]_n
Figure 5. Behavior of the rate corrosion and polarization resistance of multilayer coatings [TiN/AlTiN]_n

Tabla 1. Parámetros electroquímicos usados para ajustar los datos de impedancia para el sustrato AISI 1045 y las multicapas de [TiN/AlTiN]_n

Table 1. Parameters used in the fitting of impedance data for steel AISI 1045 and multilayers

Número de Bicapas	R_{Ω} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE_1 ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha_1)}$)	α_1	R_1 ($k\Omega \text{ cm}^2$)	CP_2 ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-\alpha_2)}$)	α_2	R_2 ($k\Omega \text{ cm}^2$)
Sustrato							
-	6.45	839×10^{-6}	0.86	1.732			
Multicapas de [TiN/AlTiN] _n							
2	1232	681×10^{-12}	0.73	34×10^3	113×10^{-9}	0.89	3.75×10^3
6	1416	152×10^{-12}	0.86	186×10^3	20.31×10^{-9}	0.94	$21,23 \times 10^3$
12	3245	54.47×10^{-12}	0.96	598×10^3	21.73×10^{-9}	0.98	95.27×10^3
24	3992	4.02×10^{-12}	0.99	1567×10^3	0.73×10^{-9}	0.92	174.23×10^3

4. CONCLUSIONES

Se modelaron los comportamientos electroquímicos obtenidos con el sustrato y las multicapas, permitiendo hallar la relación de la impedancia total de los sistemas investigados. Los resultados de la espectroscopia de impedancia electroquímica y las curvas de polarización Tafel indican el buen desempeño de las multicapas, debido a que incrementan su protección frente a fenómenos altamente corrosivos, además se observó que la tendencia es a aumentar su valor protector a medida que se incrementa en número de bicapas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de investigaciones de la escuela colombiana de ingeniería – Julio Garavito y el laboratorio de recubrimientos duros CDT-ASTIN SENA, Cali, por el financiamiento recibido para su ejecución.

REFERENCIAS

- [1] ENDRINO, J.L., FOX-RABINOVICH, J.L. AND GEY, C. Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology.*, 200, 6840–6845, 2006.
- [2] SOUTOA, R.M. AND ALANYALIB. H. Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings, *Corrosion Science.*, 42, 2201-2211, 2000.
- [3] DING X-Z. Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc, *Thin Solid Films.*, 516, 5716–5720, 2008.
- [4] PAYAN. H., APERADOR. W AND VARGAS. A. Estudio De La Sinergia Corrosión-Erosión De Recubrimientos Duros De TiN Y CrN Obtenidos Sobre Acero AISI 1045, *Sciencia et Technica.*, 38, pp.177-180, 2008.

[5] CORREA. F., CAICEDO, J.C., APERADOR W., RINCÓN. C.A AND BEJARANO, G. Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º 46 pp. 7-14.

[7] XUAN-QUIAN. X., HUI. Y AND TONG. Z. Characterization of DC magnetron sputtering deposited thin films of TiN for SBN/MgO/TiN/Si structural waveguide. Univ. Science., 3, 472-476, 2006.

[8] SCHÄFER. H AND STOCK. H-R. Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering. Corrosion Science., 47, 953-960, 2005.

[9] YATE. L, APERADOR., W CAICEDO. J. C., ESPINOZA. F. J. ZAMBRANO. G. AND MUÑOZ. J. Efecto del Voltaje Bias D.C. en las Propiedades Electroquímicas de Películas Delgadas de AlN Obtenidas por Medio de la Técnica Magnetron Sputtering R.F, Revista Colombiana de Física., 40, 576-578, 2008.