

Sinergia entre la corrosión erosión del acero 1045 recubierto por multicapas de TiN/TiAlN

W. Aperador^{a,b}, C. Ramírez-Martin^c y J. Bautista Ruiz^d

^aDepartamento de Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada,
Carrera 11 No. 101-80, Fax: +57(1) 6343200, Bogotá, Colombia.

^bEscuela Colombiana de Ingeniería, Bogotá Colombia.

^cDepartamento de Física, Universidad de Boyacá,
Carrera 2a Este No. 64-169, Tel: +57(8) 7450000, Tunja (Boyacá)-Colombia.

^dDepartamento de Física, Universidad Francisco de Paula Santander,
Avenida Gran Colombia No 12E – 96. B Colsag. Edificio de Laboratorios,
San José de Cúcuta, Norte de Santander, Colombia.

Recibido el 3 de febrero de 2011; aceptado el 18 de mayo de 2011

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión dinámica, la erosión y la corrosión-erosión a un ángulo de impacto de 90°, de las películas delgadas en forma de multicapas de TiN/TiAlN depositadas con periodos de 2, 6, 12 y 24 bicapas sobre sustratos de acero AISI 1045, mediante un sistema magnetron sputtering con r.f reactivo a partir de blancos de Ti y Al de alta pureza (99,99 %) en una atmosfera compuesta de Ar/N. La caracterización electroquímica se realizó mediante la técnica curvas de polarización Tafel y la caracterización microestructural mediante microscopia electrónica de barrido. Se encontró una disminución notablemente en la velocidad de corrosión para las muestras recubiertas en condiciones de corrosión dinámica y corrosión erosión. La muestra recubierta con 24 bicapas fue la de mejor comportamiento en ambas situaciones, corroborando un buen desempeño, de las bicapas, a la resistencia de la corrosión y la corrosión erosión. Los resultados de microscopía electrónica de barrido muestran un buen sellado de las bicapas lo que ratifica el efecto protector al sustrato dado por los recubrimientos.

Descriptores: Nitruro de titanio-aluminio; corrosión dinámica; corrosión erosión; erosión; microscopia electrónica de barrido.

This paper presents the results of the evaluation to the resistance to dynamic corrosion, erosion and corrosion-erosion at an impact angle of 90° of thin films in the form of multilayer TiN / TiAlN deposited with periods of 2, 6, 12 and 24 bilayers on substrates of AISI 1045 steel, through a system with rf reactive magnetron sputtering from Ti and Al targets of high purity (99.99 %) in an atmosphere composed of Ar / N. The electrochemical characterization was carried out by using Tafel polarization curves and microstructural characterization by scanning electron microscopy. There was a significant decrease in the corrosion rate for the coated samples in terms of dynamic corrosion and corrosion-erosion. The sample covered by 24 bilayers had the best behavior in both situations, confirming a good performance of the bilayers to the resistance to corrosion and erosion corrosion. The results of scanning electron microscopy showed a good sealing of the bilayers, which confirms the protective effect given by the substrate coatings.

Keywords: Titanium-aluminum nitride; corrosion dynamics; corrosion erosion; erosion; scanning electron microscopy.

PACS: 82.45.Bb; 68.37.Hk

1. Introducción

En la mayor parte de los procesos industriales se involucra el contacto con fluidos de diferente naturaleza, es así como piezas que están expuestas a la acción de estos fluidos pueden presentar procesos de corrosión por erosión disminuyendo de manera acelerada su vida útil. La corrosión por erosión es una aceleración en la velocidad de corrosión de un metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y la superficie de un metal [1-3], si además el fluido presenta contenido de partículas sólidas en suspensión se tiende a incrementar el efecto erosivo que causa el deterioro del metal. Actualmente los recubrimientos duros 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 [4,5]. Entre los nitruros mencionados está 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 [6,7]. 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) [8]. Debido a la gran diferencia de volúmenes molares entre el tío₂ 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 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 [9,10].

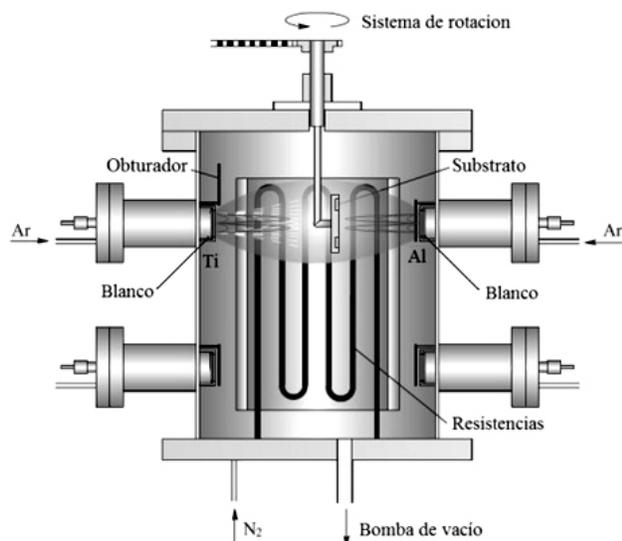


FIGURA 1. Diagrama esquemático del sistema magnetron sputtering multi-blanco r.f.

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 [11-13].

En este trabajo se estudió de la sinergia entre la corrosión dinámica, erosión y corrosión erosión, de los recubrimientos tipo multicapas basados en $[\text{TiN}/\text{TiAln}]_n$ expuestos a un medio agresivo en condiciones estáticas.

2. Desarrollo experimental

Multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAln}]_n$ se depositaron sobre sustratos de acero AISI 1045 y Si (100), los cuales fueron desengrasados por ultrasonido en una secuencia de 15 minutos de etanol y acetona. Los recubrimientos se obtuvieron mediante la técnica del magnetron sputtering multi-blanco en r.f. (13.56 MHz) en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle (Colombia). 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 $7,0 \times 10^{-6}$ 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 -400 V en r.f. Durante el crecimiento, los gases de trabajo fueron una mezcla de Ar (93 %) y N_2 (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 -70 V. Para la deposición de las multicapas el blanco de aluminio fue

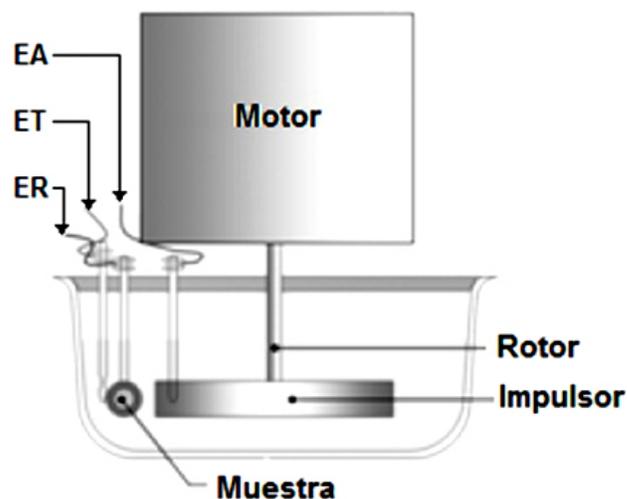


FIGURA 2. Esquema de dispositivo empleado en las pruebas de desgaste por corrosión-erosión, EA: Electrodo auxiliar, ET: Electrodo de trabajo, ER: Electrodo de referencia.

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 magnetron sputtering multi-blanco utilizado en este trabajo es mostrado en la Fig. 1.

Con el fin de estudiar la influencia de la sinergia entre la corrosión dinámica, erosión y corrosión erosión, de recubrimientos tipo multicapas, se depositaron sistemas de $[\text{TiN}/\text{TiAln}]_n$ 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 $12 \pm 0,04 \mu\text{m}$ a una longitud de barrido entre 1000 – 1200 μm . Para la muestra de 2 bicapas, el espesor fue de $3,22 \pm 0,04 \mu\text{m}$, 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.

En cuanto a la evaluación de la resistencia a la corrosión erosión se utilizó un equipo tipo cilindro rotatorio que consta de un recipiente de vidrio en el cual va contenida la solución, una tapa de acrílico en la cual se disponen el electrodo de referencia (Ag/AgCl), el contraelectrodo (grafito) y el portamuestras con una área de exposición de la muestra de 1 cm^2 . Este portamuestras se ubicó a un ángulo de impacto del fluido de 90° . Además, el equipo consta de un impulsor de HUMWPE (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular) ajustado al eje de un motor que genera el movimiento de la solución y el impacto sobre la muestra (Fig. 2). [11] La velocidad de giro utilizada fue de 1930 rpm, proporcionando una velocidad lineal máxima de la partícula de $11, 12 \text{ ms}^{-1}$.

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión dinámica y corrosión erosión se utilizó un potencióstato – galvanostato Gamry modelo PCI-4 mediante la técnica de curvas potenciodinámicas Tafel. Se ubicaron las probetas bajo inmersión en una solución $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,5 \%$ en peso de

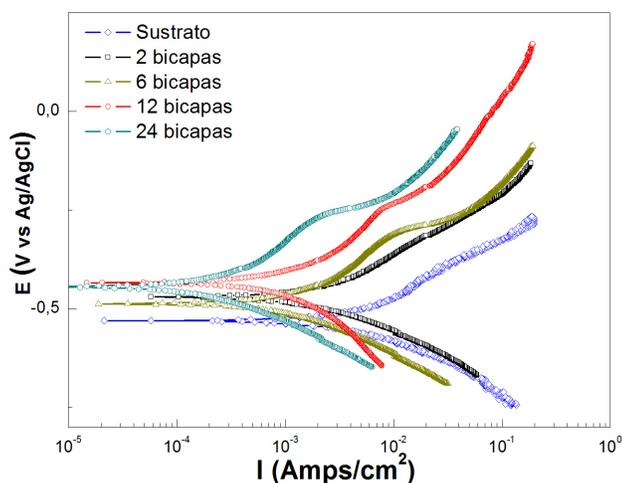


FIGURA 3. Curvas de polarización de la corrosión dinámica en un medio de 0,5 MH_2SO_4 + 3,5 % en peso de NaCl.

NaCl preparada con agua destilada y partículas de sílice (SiO_2) con tamaño de partícula entre 210 μm y 300 μm bajo una proporción del 20 % wt con respecto al medio. La celda compuesta por un contraelectrodo (grafito), 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 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 cm^2 , las normas utilizadas en los criterios de medición y cálculos corresponden a las ASTM G5 y G59 [14-15]. Las muestras fueron sometidas a desgaste por erosión durante un tiempo total de 240 minutos de exposición (tiempo que dura el ensayo mediante Tafel) a una temperatura de 25°C. Durante la prueba de inmersión en 0,5 M H_2SO_4 + 3,5 % en peso de NaCl con la presencia de partículas de sílice (SiO_2), las muestras se retiran de la solución en un cierto intervalo de tiempo (15 minutos), se limpiaron con un chorro de agua, se secaron con aire caliente, y se pesaron con una balanza con una precisión de 0,1 mg; con el propósito de determinar la pérdida de peso debido a la erosión. La observación microestructural se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Philips XL 30 FEG) equipado con un elemento sensitivo de luz (EDX system) y con una resolución de 1 nm en 30 kV.

3. Resultados y discusión

3.1. Corrosión dinámica

En la Fig. 3 se observan las curvas potenciodinámicas Tafel. Se resalta que los potenciales de corrosión de las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$ se desplazan hacia zonas anódicas (protección), sin embargo no existe una relación directa en el aumento del número de bicapas (Tabla I). Las curvas obtenidas en la Fig. 3 generan un comportamiento de disolución general en la zona anódica, siendo más prominente para el sustrato y 2 bicapas, las bicapas 6, 12 y 24 generan zonas de menor

TABLA I. Parámetros electroquímicos obtenidos por curvas de polarización para el sustrato y las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$.

MUESTRA	Potencial (mV)	Corriente de corrosión (A/cm^2)	Velocidad de corrosión (mpy)
Sustrato	-530	$5,7 * 10^{-3}$	415,34
2 bicapas	-461	$2,2 * 10^{-3}$	228,95
6 bicapas	-482	$1,5 * 10^{-3}$	195,17
12 bicapas	-430	$0,97 * 10^{-3}$	80,54
24 bicapas	-446	$0,284 * 10^{-3}$	11,08

disolución en un rango de -120 a -140 mV respecto al comienzo de la disolución (-250 mV vs Ecorr), posteriormente se aumenta la disolución de las bicapas debido al aumento de la densidad de corrosión.

Del estudio se obtuvo que el acero recubierto con $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]$ el cual contiene 2 bicapas muestra un amplio desplazamiento hacia menores densidades de corriente de corrosión indicando menor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada. Este comportamiento puede atribuirse al grado de porosidades presentes las cuales pueden producirse en el recubrimiento por fenómenos de nucleación durante el crecimiento del recubrimiento generando trayectorias de menor resistencia para el paso del ion Cl.

El desplazamiento de las curvas Tafel hacia potenciales positivos conforme se incrementa el número de capas aplicadas, 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 TiAlN. Como las interfaces son zonas donde se presentan desordenes estructurales generan un cambio en la orientación cristalográfica, actúan como puntos de dispersión, dificultando la migración del ión Cl desde la superficie hacia el sustrato metálico y retrasan el inicio de los procesos corrosivos [8]. 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 la disminución de la densidad de corriente de corrosión y la velocidad a la corrosión (Tabla I) [9].

3.2. Erosión

En la Fig. 4 se presenta la pérdida de material asociado a impactos repetidos de partículas sólidas luego de los 240 minutos de ensayo. Se observa mayor pérdida de masa con el tiempo en el sustrato debido a su baja ductilidad, sufriendo mayor desgaste cuando está expuesto a ángulos de impacto de 90°. Los recubrimientos multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$ generan una disminución en la pérdida de masa. La muestra con 2 bicapas reduce la pérdida de masa en un 50 % respecto al sustrato sin recubrir, mostrando el efecto benéfico de la aplicación de las películas al acero 1045. La muestra recubierta por 24 bicapas presentó el menor valor de pérdida de masa.

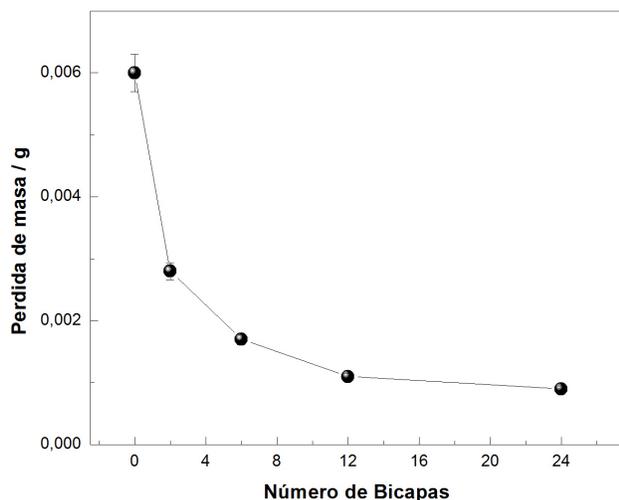


FIGURA 4. Pérdida de masa en función de las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$ sin efecto corrosivo.

TABLA II. Parámetros electroquímicos obtenidos por curvas de polarización en el sistema corrosión-erosión para el sustrato y las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$.

MUESTRA	Potencial de corrosión (mV)	Corriente de corrosión (A/cm^2)	Velocidad de corrosión (mpy)
Sustrato	-421	$6.84 \cdot 10^{-3}$	512,28
2 bicapas	-442	$3.01 \cdot 10^{-3}$	297,01
6 bicapas	-412	$1.88 \cdot 10^{-3}$	260,09
12 bicapas	-424	$1.26 \cdot 10^{-3}$	129,17
24 bicapas	-410	$0.438 \cdot 10^{-3}$	76,91

Este comportamiento puede atribuirse a la aplicación de las multicapas generado mejoras en las propiedades mecánicas entre ellas la dureza. Las multicapas absorben y distribuyen mejor la energía de impacto generadas por las partículas abrasivas. Adicionalmente, el aumento en el número de bicapas proporciona una disminución en la pérdida de masa mejorando la resistencia al desgaste al aumentar el número de interfases. También se mejoran las propiedades mecánicas como: dureza y módulo de elasticidad [16-18].

3.3. Corrosión erosión

De acuerdo con las curvas de polarización anódica mostradas en la Fig. 5 el sustrato en un medio corrosivo erosivo presenta un cambio en el comportamiento en la rama anódica a potencial cercano a $-60 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ aproximadamente. Este cambio se puede distinguir como el inicio de la formación de corrosión por picadura sobre una leve capa pasiva cuya estabilidad es baja ya que se extiende hasta el final del ensayo. Las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$ muestran una disolución del material de forma moderada, este fenómeno se encuentra en todos los recubrimientos a $120 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ indicando la regeneración de capas de productos de corrosión que permi-

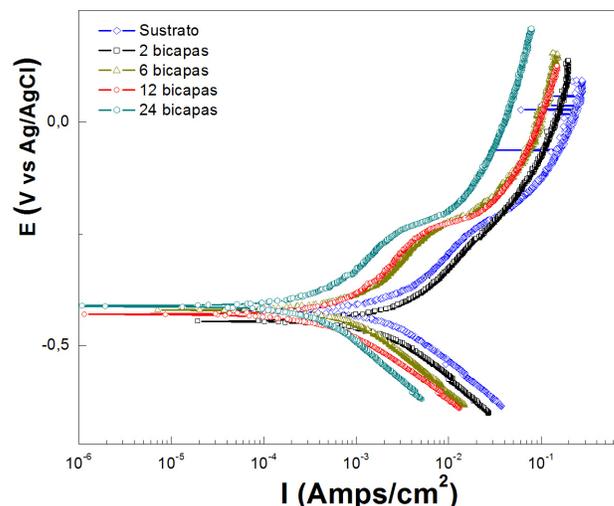


FIGURA 5. Curvas de polarización de la corrosión –erosión del sustrato y las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$ en un medio de $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,5 \%$ en peso de NaCl .

ten estabilizar la densidad de corriente en torno a este potencial y prevenir el incremento de la velocidad de disolución del metal. A partir de 350 mV , se observa que la cinética del proceso está dominada por difusión motivo por el cual se modifica la forma de las curvas; esta característica se puede apreciar para todo el conjunto de curvas potenciodinámicas y concuerda con el efecto a observar cuando la densidad de corriente aumenta en función del potencial.

Al comparar el comportamiento de las multicapas de $[\text{TiN}/\text{TiAlN}]_n$ en un medio $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3,5 \%$ en peso de NaCl con la presencia de partículas de sílice (SiO_2), se encuentra que prácticamente los materiales de estudio presentan tanto potenciales de corrosión como densidades de corrosión muy similares entre sí. Además, se puede observar un fenómeno de corrosión generalizada. Sin embargo la cinética de la reacción depende del número de bicapas siendo más rápida para el recubrimiento con 2 bicapas y disminuyendo para las de 6, 12 y 24 bicapas.

Los datos registrados en la Tabla II indican efectivamente un desempeño electroquímico bajo frente a la corrosión dinámica (Tabla I), debido a que la corrosión – erosión, genera disminución en los potenciales y densidad de corrosión. La Figs. 3 y 5 indican que el metal se remueve de la superficie ya que las partículas abrasivas de sílice generan un tipo de desgaste que posteriormente se remueve parte del material debido al efecto corrosivo en forma iónica o forma productos de corrosión sólidos. En general, los datos (tabla I) muestran un buen comportamiento de todos los recubrimientos analizados en comparación al material base cuando se someten a fenómenos corrosivos. Sin embargo cuando se someten al flujo corrosivo-erosivo la película pasiva formada normalmente en la superficie es eliminada y removida por la acción de partículas duras, llevando a la pérdida de la protección a la corrosión, la corrosión por su parte reduce la resistencia de estos recubrimientos en la superficie para el ataque de las

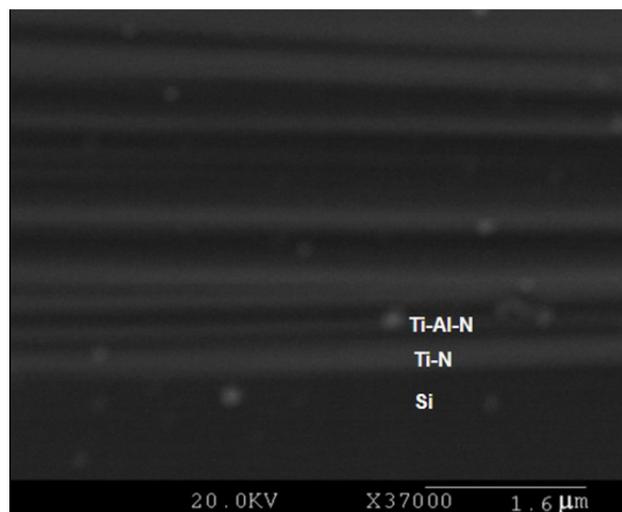


FIGURA 6. Micrografía de SEM de la multicapa TiN/TiAlN con $n=24$.

partículas que favorecen por lo tanto el aumento en la velocidad de corrosión en comparación con la corrosión dinámica (Fig. 3).

3.4. Microscopía electrónica de barrido

En la Fig. 6 se muestra una micrografía en sección transversal de la multicapa TiN / TiAlN con $n = 24$. Las zonas más oscura corresponde a capas de TiAlN, las demás zonas son TiN. Se observa que los recubrimientos TiN / TiAlN presentan una alternación de capas TiN y TiAlN bien definidas y uniformes, el valor de espesor medido obtenido mediante la micrografía SEM es similar al valor diseñado. La única desviación ligera observada por imágenes SEM fue el relativo espesor nanométrico, estas desviaciones son difíciles de evaluar debido a la baja resolución de las interfases de TiN / TiAlN obtenidas mediante esta técnica.

En la Fig. 7 se observan las micrografías de la superficie del sustrato y la multicapa con 24 bicapas luego del proceso de corrosión erosión a un ángulo de impacto de 90° . En la Fig. 7a se observa que parte del sustrato ha sido deteriorado debido al efecto de la corrosión dinámica, adicionalmente se observa como el recubrimiento ha sufrido mecanismos de desgaste por agrietamiento. En la Fig. 7b, se distinguen diferentes zonas: la del centro de la micrografía muestra el efecto nocivo generado por la acción de la corrosión y el agrietamiento del recubrimiento generado por la energía de impacto

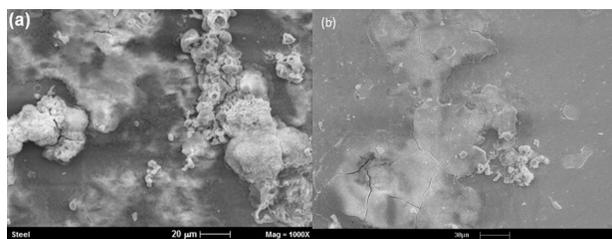


FIGURA 7. Micrografía de SEM para muestras sometidas a corrosión - erosión 90° . a) Sustrato; b) multicapa TiN / TiAlN con $n=24$.

de las partículas abrasivas de sílice, sin embargo se observan zonas grises en los extremos en donde el efecto protector ha generado mecanismos de defensa, produciendo zonas de bajo agrietamiento, estas áreas muestran una superficie sin fractura que presentan la protección otorgada por las multicapas.

4. Conclusiones

Los resultados de las curvas potenciodinámicas Tafel indican un buen desempeño de las multicapas en sistemas de corrosión dinámica y corrosión erosión, debido al incremento su protección frente a fenómenos altamente corrosivos.

Se observó la existencia de una relación proporcional entre el número de bicapas aplicadas al sustrato y la efectividad protectora que proporcionan.

El efecto erosivo en las multicapas permitió observar que las propiedades mecánicas generando una absorción y distribución de la energía de impacto. A medida que aumenta el número de bicapas se disminuye la pérdida de masa.

En el mecanismo de sinergia de corrosión erosión se evidenció que el proceso mecánico de eliminación de material (sustrato y multicapas) a través de la erosión y el proceso de corrosión electroquímica se producen casi simultáneamente.

Por último se observó por la técnica SEM que las multicapas generan un efecto protector cuando están sometidas al efecto de sinergia (corrosión erosión) debido a la disminución de cráteres y grietas superficiales en comparación al sustrato sin recubrir.

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo expresan su agradecimiento a Colciencias, por el apoyo para la ejecución del presente estudio.

1. H. Meng, X. Hu y A. Neville, *Wear* **263** (2007) 355.
2. L. Niu y Y.F. Cheng, *Wear* **265** (2008) 367.
3. J. Smolik y K. Zdunek, *Vacuum* **55** (1999) 147.
4. J.L. Endrino, J.L. Fox-Rabinovich y C. Gey, *Surface & Coatings Technology* **200** (2006) 6840.
5. R.M. Souto y H. Alanyalib, *Corrosion Science* **42** (2000) 2201.
6. X-Z. Ding, *Thin Solid Films* **516** (2008) 5716.
7. H. Payan, W. Aperador y A. Vargas, *Sciencia et Technica* **38** (2008) 177.

8. F. Correa, J.C. Caicedo, W. Aperador, C.A Rincón y G. Bejarano, *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N. **46** (2008) 7.
9. X. Xuan-Quian, Y Hui y Z. Tong, *Univ. Science* **3** (2006) 472.
10. H. Schäfer y H-R. Stock, *Corrosion Science* **47** (2005) 953.
11. L. Yate *et al.*, *Revista Colombiana de Física* **40** (2008) 576.
12. S. Ramalingam y L. Zheng, *Tribol Int* **28** (1995) 145.
13. W. Aperador, J.C. Caicedo, C. España, G. Cabrera y C. Amaya, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71** (2010) 754.
14. ASTM G5 *Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials (2003).
15. ASTM G59-04 *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials (2004).
16. A. Afrasiabi, M. Saremi y A. Kobayashi, *Mater. Sci. Eng. A*. **478** (2008) 264.
17. J.C. Caicedo *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 5898.
18. G. Bejarano, J.C. Caicedo, A.G. Balogh y S. Gottschalk, *Phys. Stat. Sol. c* **4** (2007) 4260.