

Resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruros metálicos depositados sobre acero AISI M2

Corrosion resistance of transition metal nitride films deposited on AISI M2 steel

Jhon Jairo Olaya Florez*

Yuri Lizbeth Chipatecua Godoy**

Universidad Nacional de Colombia

Sandra Elizabeth Rodil Posada***

Universidad Nacional Autónoma de México

* Ph.D. en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Profesor Asociado, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia. *jjolaya@unal.edu.co*

** Ingeniera Química y Magister en Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. *yurilcg@hotmail.com*

*** Ph.D. en Ciencias, University of Cambridge. Investigadora titular, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México. *ser42@iim.unam.mx*

Correspondencia: Jhon Jairo Olaya. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, A.A. 14490, Tel. 3165000 ext. 11208, Bogotá, D.C., Colombia.

Origen de subvenciones: Los autores agradecen el soporte económico de DGAPA a través de los proyectos IN100701, IN100203 y IX108004.

Resumen

En este trabajo se estudia el comportamiento frente a la corrosión de películas de nitruro de zirconio (ZrN), nitruro de titanio (TiN), nitruro de cromo (CrN), nitruro de niobio (NbN) y nitruro de tantalio (TaN) depositadas sobre acero para herramientas AISI M2 mediante la técnica de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (UBM). La resistencia a la corrosión fue evaluada con ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en una solución al 3% de NaCl variando el tiempo de ensayo desde 1 h hasta 7 d. En general, los mejores resultados de resistencia a la corrosión se presentaron en las películas de ZrN y NbN cuando son producidas en la configuración de menor bombardeo iónico en un sistema UBM. Los recubrimientos muestran degradación en el tiempo de ensayo debido a los defectos presentes en su microestructura, que se convierten en canales de difusión por los que la solución corrosiva llega a la superficie del sustrato. Los mecanismos de corrosión para los recubrimientos producidos son discutidos en esta investigación.

Palabras clave: Corrosión, impedancia, nitruro, *sputtering*.

Abstract

In this work the corrosion behavior of zirconium nitride (ZrN), titanium nitride (TiN), chromium nitride (CrN), niobium nitride (NbN) and tantalum nitride (TaN) films deposited on commercial AISI M2 steel using unbalanced magnetron system (UBM) was investigated. The corrosion resistance was evaluated by testing electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on a 3% solution of NaCl, changing the test time from 1 h to 7 d. The higher resistance to corrosion was obtained for NbN and ZrN films when these materials were deposited in the lower unbalanced configuration of UBM system. The coatings show degradation with the immersion time due to the microstructure defects, which become diffusion channels so that the corrosive solution can react with the substrate surface. Corrosion mechanisms in the coatings produced are discussed in this research.

Keywords: Corrosion, impedance, nitride, sputtering.

Fecha de recepción: 09 de noviembre de 2011
Fecha de aceptación: 20 de febrero de 2012

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de nitruros metálicos de transición (NMT) son empleados ampliamente en la industria para mejorar las propiedades tribológicas de aceros para herramientas, lo que les permite ser competitivos frente a las nuevas exigencias del mercado. Estos materiales presentan bajos coeficientes de fricción, elevada dureza, adecuada adhesión, resistencia al desgaste y a la corrosión, y permiten dar tonalidades de colores brillantes y decorativos por lo que son ampliamente usados en la industria de alimentos, metalmecánica, aeronáutica, electrónica, petroquímica y como biomaterial, entre otros. Dentro de los nitruros metálicos binarios con aplicaciones industriales se destacan: TiN, TaN, CrN, ZrN y NbN. A continuación se describen las características más importantes de cada uno de estos.

Las películas de TiN, ampliamente investigadas desde 1970, se caracterizan por su alta dureza, resistencia al desgaste, adherencia en aceros, bajo coeficiente de fricción y coloración dorado oro [1]-[3]. La presencia de enlaces covalente, iónico y metálico le confieren las propiedades de los cerámicos (dureza) y las propiedades de las aleaciones metálicas (ductilidad y conducción eléctrica relativamente buena), de ahí su principal uso como barrera de difusión y en aplicaciones decorativas por su color dorado. También en la industria metalmecánica se emplea para elevar la vida útil de cuchillas de corte con diferentes geometrías. La dureza de estos recubrimientos puede incrementar desde 1000 hasta 4000 kg/mm² según la variación en el contenido de nitrógeno [1]-[3], con un elevado punto de fusión alrededor de 3000 °C; sin embargo, muchas veces su aplicación se ve limitada por la tendencia a oxidarse en aire cuando la temperatura supera los 500°C.

Las películas de TaN pueden presentar la fase FCC (TaN) o HCP (Ta₂N), según las condiciones del depósito, y encuentran gran aplicación en la industria electrónica como barrera de difusión y resistor debido a su alta estabilidad termodinámica y baja conductividad. La dureza del TaN en bloque es únicamente de 1000 kg/mm², sin embargo, en películas delgadas se pueden lograr durezas con valores superiores a 4000 kg/mm², ubicándose entre los recubrimientos ultraduros [4]-[6]. Algunos investigadores han encontrado cambios significativos en la composición química y la

estructura cristalográfica cuando se varía la razón de flujos N_2/Ar [4]-[7]; por ejemplo, con el aumento de la razón N_2/Ar se han observado cambios en la microestructura desde tetragonal $\beta-Ta$ a BCC $\alpha-Ta(N)$ a Ta_2N a FCC-TaN y finalmente a razones muy altas se obtiene una estructura mixta de TaN amorfo y FCC-TaN. Con el incremento del flujo de nitrógeno también se incrementa la resistividad.

El CrN ha venido sustituyendo en muchas aplicaciones al TiN por la similitud en cuanto a propiedades mecánicas, con la ventaja de que las tasas de depósito para el CrN son hasta 3 veces mayores que las del TiN [8]-[10]. Es así que mediante diferentes métodos de deposición y con el incremento en el contenido de nitrógeno se han identificado diferentes fases, tales como: Cr, solución sólida Cr-N, Cr_2N y CrN_x [8]-[12]. Por otro lado, estos recubrimientos se producen con técnicas ambientalmente limpias, obteniendo buenas propiedades en cuanto a densidad, adherencia y dureza en referencia a las capas galvánicas. De esta manera en los últimos años se han reemplazado recubrimientos de cromo duro, los cuales son producidos mediante procesos electrometalúrgicos que se asocian con problemas de contaminación ambiental debido a la presencia de cromo hexavalente conocido por sus efectos cancerígenos [13]-[14].

Las películas de ZrN tienen usos similares al TiN en herramientas de corte, sin embargo, bajo ciertas condiciones pueden presentar mejor comportamiento mecánico [15]-[17], con coloración dorado de brillo superior [18] y mejor resistencia a la corrosión, especialmente cuando se depositan con pequeños espesores, encontrando amplia aplicación en joyería. No obstante, el ZrN puede presentar baja adherencia generada por la diferencia que existe en el valor del coeficiente de expansión térmica del acero y el ZrN, siendo necesario capas intermedias para mejorarla. Estas películas se caracterizan por un tamaño de grano muy fino [15]-[18] y dentro de los NMT tienen la más baja resistividad (13.6 mWcm).

El NbN fue estudiado inicialmente en el área de superconductores de alta temperatura (temperatura de transición superconductor de aproximadamente 15°K) en 1960. Posteriormente, propiedades como alta conductividad eléctrica, alto punto de fusión e inercia química enfocaron su aplicación como cátodos de emisión de campo y en los últimos años como recubrimiento de protección contra el desgaste sobre superficies metálicas

[19]-[20]. Fue así como Rutherford y colaboradores [21] encontraron que estos recubrimientos depositados por arco sobre aceros rápidos aumentaban la resistencia al desgaste respecto al recubrimiento de TiN, lo que se atribuye a la alta adhesión y dureza del NbN que en función del proceso de síntesis pueden estar en el rango de los recubrimientos ultraduros [22].

En relación con las técnicas de fase vapor, PVD (*Physical Vapor Deposition-Deposición Física en Fase de Vapor*), en los últimos años se ha implementado con éxito el sistema de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (UBM) para obtener estructuras con mayor densidad [22]. Este sistema se fundamenta en el incremento del campo magnético en los magnetos externos del magnetrón; de esta forma, algunas de sus líneas magnéticas se dirigen hacia el sustrato y cierto número de electrones siguen las líneas de campo magnético en esta misma dirección. Estos electrones, a su vez, arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción columbiana, lo que incrementa la densidad de corriente iónica sobre el sustrato. Este mayor bombardeo iónico ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad; así, en un sistema UBM con campos magnéticos variables se puede estimar cuantitativamente el grado de desbalance de las líneas del campo magnético mediante el coeficiente de desbalance geométrico K_G [23], que determina el nivel de desbalanceo de un magnetrón por medio de la siguiente relación:

$$K_G = \frac{B_{z=0}}{2R} \quad (1)$$

Donde R es el radio promedio de la zona erosionada y $B_{z=0}$ (se conoce como el punto de campo cero en un magnetrón) es la distancia donde la componente B_z toma el valor de cero, el cual se determina desde la superficie del blanco y en el eje central del mismo. K_G está directamente relacionado con el punto de campo cero del magnetrón, es decir, el magnetrón adquiere una configuración menos desbalanceada cuando mayor es el valor K_G .

Actualmente este proceso es una alternativa ambientalmente limpia para sustituir recubrimientos decorativos, duros y de adecuada resistencia a la corrosión obtenidos por procesos electroquímicos. El desarrollo de tecno-

logías “limpias” en los procesos de manufactura es hoy una tarea esencial requerida por las leyes y los programas de los países industrializados.

Ahora bien, a pesar del incremento comercial de los recubrimientos duros, y un gran volumen de literatura científica disponible, existe aún un pobre entendimiento de la relación entre los parámetros de depósito con la composición química, microestructura y resistencia a la corrosión de estas películas depositadas sobre aceros para herramientas. Esto se debe a un gran enfoque de los procesos de depósito con la caracterización mecánica o la resistencia al desgaste y en muchos de los casos a una pobre caracterización de las películas.

El objetivo de este trabajo es estudiar la resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruros metálicos (TiN, TaN, NbN, CrN y TiN) depositados sobre acero para herramientas AISI M2. Para ello se empleó un sistema UBM que permitió variar sistemáticamente la configuración del campo magnético (K_C) para posteriormente poder relacionar la resistencia a la corrosión sobre algunas propiedades de los recubrimientos producidos.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas de CrN, NbN, TaN, TiN y ZrN se depositaron con un sistema de *sputtering* con magnetrón desbalanceado bajo dos configuraciones de campo magnético, $K_C = 1.3$ y $K_C = 0.825$. Se eligieron estos dos valores como resultado de que en la caracterización previa del campo magnético se observaron los mayores cambios. En todos los casos se ubicó una película de ~ 100 nm del metal de transición entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. El tiempo de depósito fue ajustado para obtener espesores de ~ 1.8 μm medido mediante un perfilómetro DEKTAK IIA. Este equipo también fue usado para medir los esfuerzos residuales usando el método de Stoney, para lo cual se midió la curvatura del sistema recubrimiento depositado sobre obleas de Silicio (111) y con 200 nm de espesor. La identificación de las fases cristalinas y su orientación fue determinada con difracción de rayos X (DRX), empleando un sistema Siemens D500 en el modo Bragg-Brentano con radiación de un monocromador $\text{CuK}\alpha$. La dureza fue determinada con un microdurómetro tipo tester MXTBO-UL con carga de 0.025 N. Las condiciones para cada depósito se optimizaron hasta obtener la fase cristalina FCC, con elevada dureza y adheridos sobre los

sustratos. Se empleó un microscopio electrónico de barrido, marca Hitachi S-4700, de emisión de campo para observar la superficie del recubrimiento después de los ensayos de corrosión. En general, los recubrimientos presentaron una estructura columnar compacta que puede corresponder a las zonas T ó 2 del modelo de zonas [24]. En la tabla 1 se resumen las condiciones de depósito y las propiedades microestructurales más importantes.

Tabla 1

Resumen de las condiciones de depósito los valores de
KG = 0.85 y KG = 1.3 utilizando el sistema UBM.

Muestra	K _G	N ₂ /Ar	P (mtorr)	W (Watts)	T (°C)	T _H	HK _{0.025} (Kg.mm ⁻²)	σ (GPa)
TiN-0V	1.3	1.8	7	265	380	0,128	1625	-1.6
TiN-4V	0.85	1.8	7	265	380	0,128	1860	-1.7
TaN-0V	1.3	0.14	9	130	380	0,12	2115	-2.82
TaN-4V	0.85	0.14	9	130	380	0,12	2523	-4.01
CrN-0V	1.3	1	4	170	380	0,36	1564	-0.3
CrN-4V	0.85	1	4	170	380	0,36	2002	-1
ZrN-0V	1.3	0.14	7	130	380	0,127	2093	-2.18
ZrN-4V	0.85	0.14	7	130	380	0,127	2394	-2.52
NbN-0V	1.3	0.14	7	200	380	0,158	1812	-1.63
NbN-4V	0.85	0.14	7	200	380	0,158	2386	-2.49

*T es la temperatura de depósito y T_H es la temperatura homogénea. N₂/Ar es la razón de flujos, W es la potencia de descarga, P la presión, HK_{0.025} es la microdureza compuesta y σ son los esfuerzos residuales.

Los recubrimientos fueron depositados sobre aceros rápidos M2 adquiridos en estado recocido a la empresa de Aceros FORTUNA S.A. Del acero AISI M2 se obtuvieron probetas de 20 mm de diámetro y 1.5 mm de espesor, a las que se les realizó temple calentando a 1200 °C con enfriamiento en aire, y dos revenidos a 520 °C en la empresa INDUS S.A. Estos sustratos

fueron pulidos con lijas de malla 80, 220, 320, 400, 600, 1200, 1500 y 2000, posteriormente pasadas al paño con solución acuosa de diamante de 1mm y finalmente secadas con corriente de aire a presión.

Las mediciones con la técnica de EIS se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos; se utilizó un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia y grafito como contraelectrodo; el área de exposición de la muestra fue de 0.15 cm². Se aplicó una perturbación sinusoidal de 10 mV (rms) de amplitud con respecto al potencial de circuito abierto en un rango de frecuencias desde 10⁻² a 10³ Hz.

La medición se realizó después de 45 minutos de estar inmersa en la solución, de manera que el potencial se estabilizara. Los espectros de impedancia fueron obtenidos respecto al tiempo de exposición en rangos de 1h, 1d, 2d, 3d y 1 semana, en una solución al 3% de NaCl. La adquisición de los datos se realizó con el software EIS300 del equipo de medición y el estudio de circuitos equivalentes se llevó a cabo con el software de GAMRY Instruments ECHEM ANALYST; las gráficas se obtuvieron con el software ORIGIN 6.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1a muestra la microestructura del sustrato AISI M2 en estado bonificado, constituida por partículas de carburo en una matriz de martensita revenida. El porcentaje de carburos es de 15%, con tamaño promedio de 5 mm, aunque se observan aglomerados de carburos algunos de los cuales pueden llegar a medir entre 10 y 15 mm de longitud.

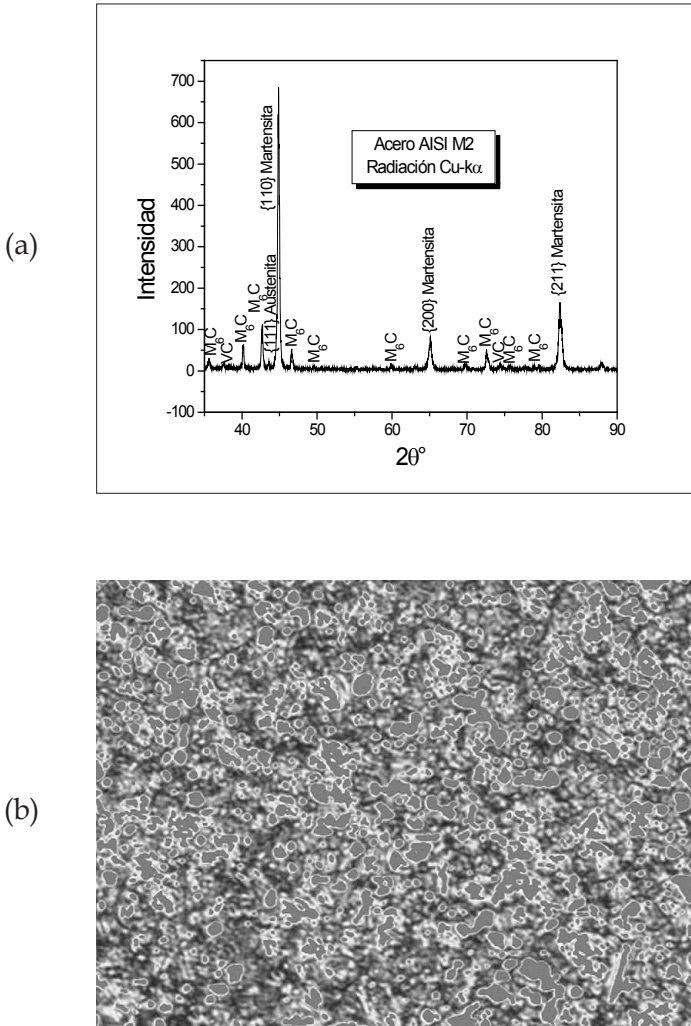


Figura 1

a) Microestructura del acero AISI en estado bonificado a 2000X, atacado con nital al 3%. La microestructura presenta partículas de carburos en una matriz de martensita revenida. b) Difractograma para el acero AISI M2 en estado bonificado.

El valor medio de los promedios de microdureza obtenidos en las muestras del acero recocido y bonificado son de 305 HV_{0.05} y 787 HV_{0.05}, respectivamente. En el espectro de difracción de Rayos X (ver figura 1b) del sustrato de AISI M2 en estado bonificado se identificaron las siguientes fases:

Fase Fe-a (martensita), fase VC, carburos tipo M_6C y la fase Fe-g (austenita). La martensita del acero AISI M2 presentó un parámetro de red de 2.87 Å, que difiere un poco de la ferrita (parámetro de red 2.86 Å), debido al alto contenido de carbono (1%) y de partículas de carburos.

Los nitruros metálicos de transición que se fabricaron con la técnica UBM se caracterizaron por presentar la fase FCC del NaCl. En la configuración $K_G = 1.3$ predominó la orientación preferencial [200], mientras que en la configuración $K_G = 0.85$ la orientación es mixta. Las películas de ZrN y TiN no se vieron afectadas y se obtuvo la misma orientación [200], mientras que en los recubrimientos de CrN, TaN y NbN la orientación cambió de manera total o parcial hacia la dirección [111].

Los esfuerzos de compresión y la dureza aumentan como consecuencia del incremento del bombardeo iónico (configuración $K_G = 0.85$), tal como se observa en la tabla 1. Es decir, aumentando el bombardeo iónico en la superficie de crecimiento se consigue aumentar las tasas de formación de defectos, los cuales deforman la estructura y, en consecuencia, aumentan la dureza. Los resultados mostraron que la masa atómica del metal de transición influye en el incremento de la dureza cuando se aumenta el bombardeo iónico. El mayor incremento de dureza se presenta en los nitruros que tienen el valor más alto de la masa atómica (NbN y ZrN), mientras que se observó un incremento pequeño de dureza en las películas más ligeras (TiN y CrN).

La resistencia a la corrosión de los recubrimientos fue caracterizada con las técnicas de espectroscopía de impedancias para identificar bajo cuáles configuraciones del campo magnético se obtienen los recubrimientos con menos defectos y mayor resistencia a la corrosión. La figura 2 presenta el modelo del circuito equivalente aplicado para analizar los datos de EIS para el nitruro depositado sobre el acero AISI M2 (sistema NMT/M2). Este circuito está propuesto para representar las dos interfaces electroquímicas que se presentan en estos recubrimientos. Se utilizaron un par de elementos de CPE_c (c es el recubrimiento) y R_{poro} en paralelo que reemplazan las propiedades dieléctricas del recubrimiento. El otro par de CPE_s y R_s (s significa el sustrato) en paralelo fue adaptado para describir el proceso de transferencia de carga en la interface recubrimiento-sustrato debido a la presencia de microporos. R_{poro} en el circuito es la resistencia al flujo de

corriente a través de los poros, mientras que R_e representa la resistencia del electrolito entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia y, R_s es la resistencia a la transferencia de carga. Ahora bien, el empleo de elementos de fase constante (CPE) en estas superficies puede representar condensadores no ideales que permiten que el circuito equivalente se aproxime más a lo que se obtiene en los experimentos electroquímicos, es decir, facilita la interpretación de los procesos de transferencia de carga y de difusión de masa en el recubrimiento [25]-[27]. La impedancia de un CPE puede ser expresada por:

$$Z = Y_0^{-1} (j\omega)^{-\alpha} \quad (2)$$

Donde Y_0 es equivalente a C , la capacitancia de un capacitor ideal y α es una constante empírica que físicamente puede indicar lo siguiente [27]:

para $\alpha = 1$, el CPE se comportará como un capacitor ideal

para $\alpha = 0$, el CPE se comparará como una resistencia

para $\alpha = 0.5$, el CPE es una impedancia de Warburg

para $\alpha = -1$, el CPE es un inductor

A manera de ejemplo, en la figura 3 se muestran los resultados del ajuste de los espectros de Bode y Nyquist obtenidos en el recubrimiento de NbN con el circuito propuesto en la figura 2. Note que con este circuito se logra un excelente ajuste, cuyos errores son menores a 10%, lo cual concuerda bien con los resultados reportados en otras investigaciones [26]-[27].

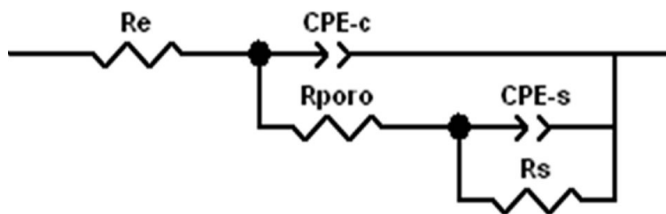


Figura 2. Modelo general del circuito equivalente para el sistema NMT/M2

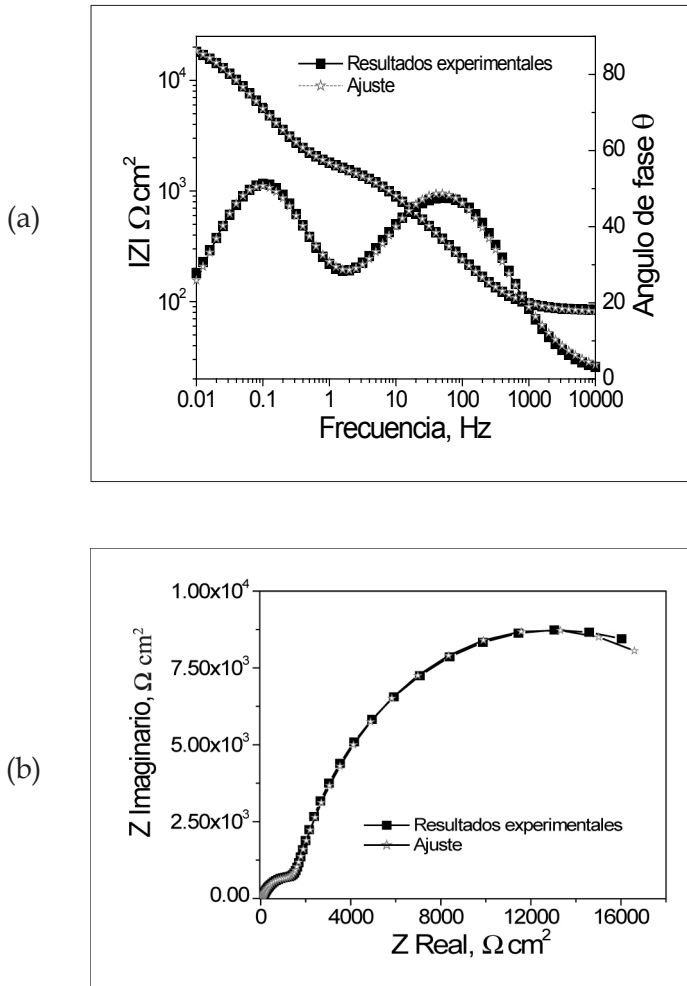


Figura 3

(a) Diagramas de Bode y (b) Nyquist para una película de NbN sumergido 2 días en la solución corrosiva y el respectivo ajuste con circuitos equivalentes.

En los recubrimientos depositados sobre acero AISI-M2 se observaron en los diagramas de Bode dos tiempos de relajamiento, los cuales fueron más nítidos cuando el recubrimiento estuvo sumergido por 7 días; el tiempo de relajación a altas frecuencias representa el comportamiento dieléctrico del recubrimiento (CPE_c y n_c) y el tiempo de relajación a bajas frecuencias representa las propiedades de la interface sustrato/recubrimiento (CPE_s y n_s).

La figura 4 presenta los espectros de Bode en las películas de NbN depositadas sobre el acero M2, a un $K_G = 0.85$ y variando el tiempo de inmersión. En estos resultados se observó que la posición del tiempo de relajamiento del recubrimiento no se modifica, lo cual indica que no se presentó una degradación considerable del recubrimiento al aumentar el tiempo del ensayo. También es importante notar que la altura disminuye con el tiempo de exposición, lo que indica que el recubrimiento es menos capacitivo con el aumento del tiempo de ensayo.

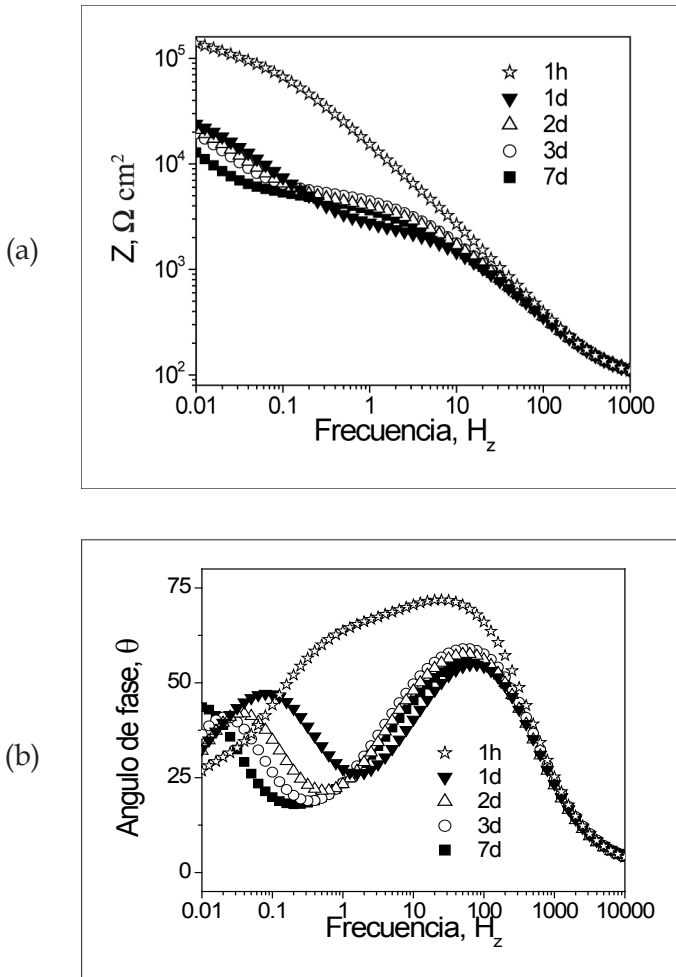


Figura 4
Diagramas de bode de las películas de NbN depositadas con un $k_g = 0.85$ sobre el acero AISI M2 variando el tiempo del ensayo.

Tabla 2

Resultado del ajuste de los espectros de EIS para el recubrimiento de NbN depositado sobre acero AISI M2 en una solución al 3% de NaCl variando el tiempo de inmersión. En la última columna se presentan los resultados para el acero AISI M2 para 3 días.

Muestra	T_{imm}	E_{corr} mV	R_e Ωcm^2	CPE_c $\mu cm^{-2} s^{-n} \Omega$	n_c	R_{poro} Ωcm^2	CPE_s $\mu cm^{-2} s^{-n} \Omega$	n_s	R_s $K \Omega cm^2$
NbN	1h	-453	91.2	$12,6 \times 10^{-6}$	0,85	88990	55×10^{-6}	0,77	135
NbN	1d	-550	89	$14,7 \times 10^{-6}$	0,83	2393	210×10^{-6}	0,76	24.5
NbN	2d	-560	93	$34,7 \times 10^{-6}$	0,81	4469	226×10^{-6}	0,63	16.3
NbN	3d	-577	91	$1,3 \times 10^{-6}$	0,81	2593	249×10^{-6}	0,51	19.3
NbN	7d	-575	90	$1,3 \times 10^{-6}$	0,79	3771	560×10^{-6}	0,56	12.1
Acero M2	3d	-657	89	$412,3 \times 10^{-6}$	0,73	62.5	2338×10^{-6}	0,89	11

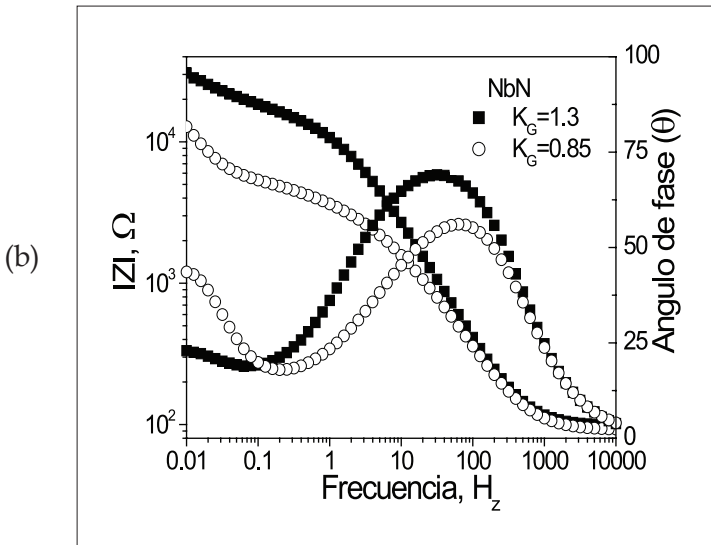
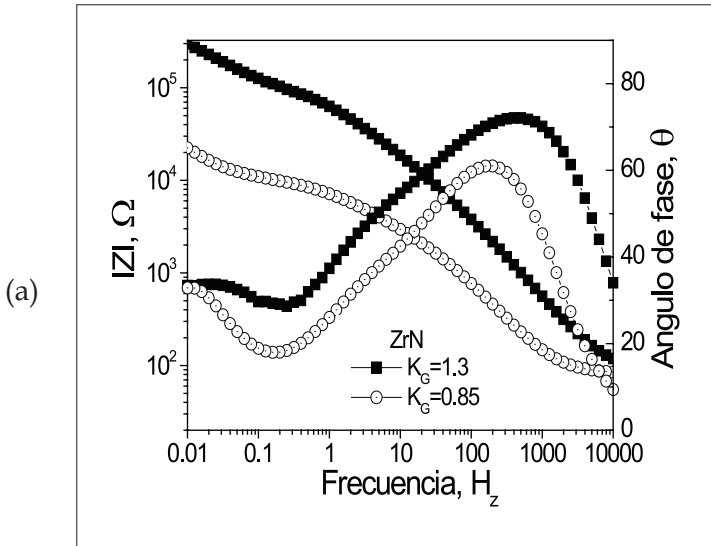
En la tabla 2 se muestra el resumen de resultados para los ajustes de los espectros de EIS presentados en la figura 5. El E_{corr} de las películas se hace más negativo con el aumento del tiempo de ensayo y se aproxima al E_{corr} del acero (-610 mV medido a una hora de inmersión), lo cual indica que el sistema es menos noble. Note también que el CPE_c se aumenta debido seguramente al incremento de área por la porosidad con el tiempo de inmersión. Los resultados están de acuerdo con el comportamiento de R_s , el cual tiene los mayores valores en las etapas iniciales de inmersión y posteriormente disminuye hasta 7 días. Con el aumento del tiempo de inmersión se incrementa el área de los poros de manera que hay mayor difusión de la solución corrosiva hacia el acero que produce la corrosión localizada [24]-[28].

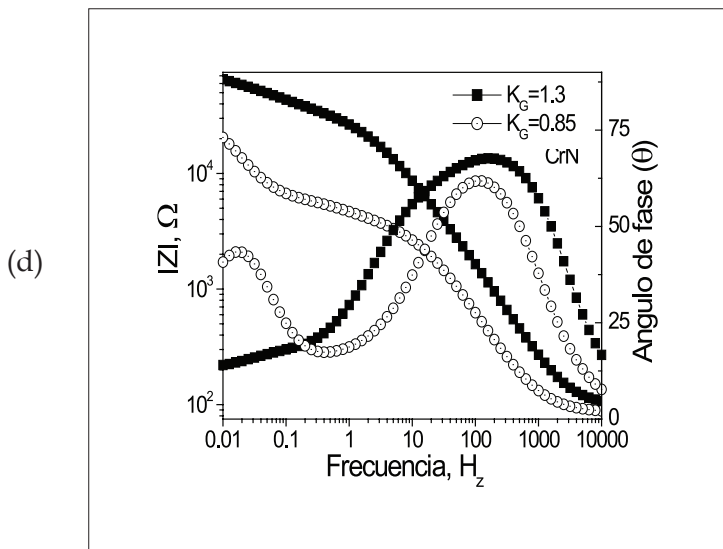
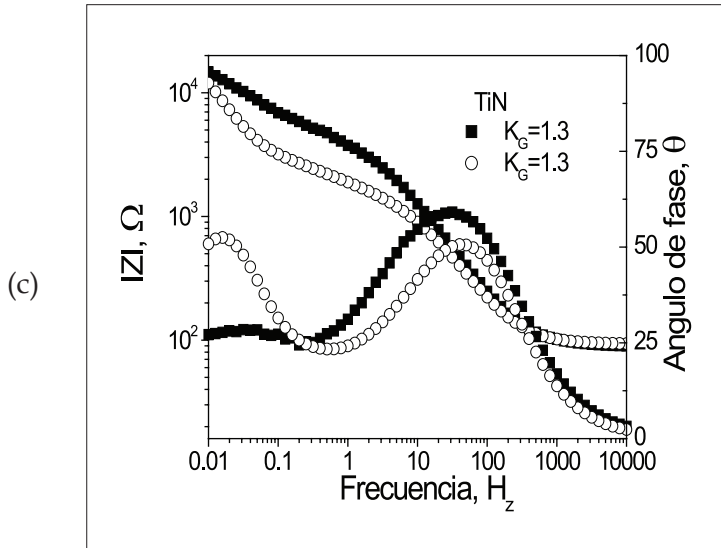
Los resultados de EIS para los recubrimientos de TaN, TiN, CrN y ZrN en función del tiempo de inmersión mostraron tendencias similares a las evidenciadas en las películas de NbN que coinciden con lo obtenido por otros investigadores que han estudiado películas de CrN, TiN y TiAlN depositados con sistemas de magnetron convencional y arco continuo [54]-[58]. En las figuras 5 a-d se presentan los diagramas de Bode de CrN, TiN, TaN, NbN y ZrN depositados sobre aceros AISI M2 en función de las configuraciones del campo magnético usadas en este trabajo ($K_G = 1.3$ y $K_G = 0.85$). Con el objetivo de observar mejor las tendencias en los espectros

de EIS se presentan los resultados obtenidos a 7 días de ensayo donde se revelan mejor los dos tiempos de relajación. Los resultados muestran una disminución en la altura del pico de relajación en todos los recubrimientos cuando K_G tiene el valor de 0.85, lo que indica que cada recubrimiento es menos capacitivo cuando se aumenta el bombardeo iónico durante el crecimiento de la película. Esto se corrobora muy bien con los resultados del ajuste de los datos de EIS que se muestran en la tabla 3. Note que el CPE_C aumenta mientras que R_{poro} y R_S disminuyen cuando K_G tiene el valor de 0.85, que podría ser consecuencia directa de la disminución del tamaño de grano y la microestructura columnar, la cual el electrolito corrosivo utiliza como camino de difusión del oxígeno hacia la superficie del sustrato [26]-[28]. Entre columnas se generan defectos, como micro o nano porosidades que se convierten en canales para que la solución corrosiva se transporte desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato. Por otro lado, es conocido que los propios límites de grano generan corrosión localizada debido a que son químicamente más activos, es decir, los límites de grano son más reactivos que el grano [29].

En la figura 6 se muestra la morfología superficial de un recubrimiento de ZrN depositado sobre el acero AISI M2 después de 7 días de inmersión en la solución. La fotografía muestra productos de corrosión en la película resultando del ensayo de corrosión y se localiza en los defectos del recubrimiento, mientras en las otras zonas no hay evidencia de daño. En general, la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos depende de los límites de grano que unen las columnas porque pueden contener vacancias, microporos y posibles microgrietas que permiten el paso de la solución corrosiva y aumentan la degradación del recubrimiento. El mejoramiento de la resistencia a la corrosión que se genera en la configuración $K_G = 1.3$ puede ser explicado porque estos recubrimientos presentan los menores valores de esfuerzos residuales y mayor tamaño de grano. Con el aumento del tamaño de grano en el recubrimiento se disminuye el volumen total de límites de grano y con ello la tasa de defectos permeables e impermeables que generan el transporte por difusión de la solución corrosiva al acero, es decir, entre mayor es el contenido de límites de grano, mayor es la probabilidad de acelerar un proceso de par galvánico entre el acero y el recubrimiento. La corrosión localizada (o par galvánico) es favorable debido a que la película tiene un valor de E_{corr} más positivo con respecto al acero rápido, lo que produce una diferencia de potencial que permite un ata-

que acelerado en la interface recubrimiento-sustrato. Finalmente, se debe considerar que en esta configuración se reducen los esfuerzos residuales de compresión [24], lo que disminuye la tendencia a la formación de microgrietas y mejora la adherencia del recubrimiento sobre el acero [30]-[31].





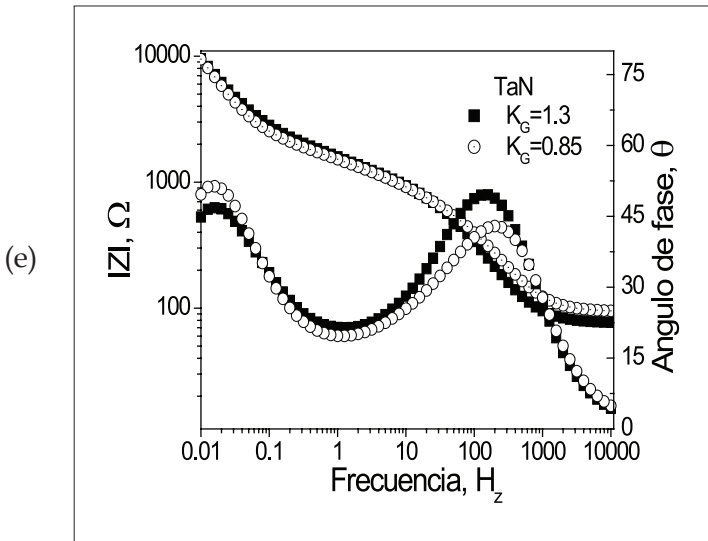


Figura 5

Diagramas de Bode de las películas de (a) ZrN, (b) NbN, (c) TiN, (d) CrN y (e) TaN sobre el acero AISI M2 con campos magnéticos para un K_G de 0.85 y 1.3

Tabla 3

Resultado del ajuste de los espectros de EIS variando K_G para los recubrimientos que se depositaron sobre el acero AISI M2 en una solución de 3% de NaCl y 7 días de ensayo.

Muestra	K_G	E_{corr} mV	R_c Ωcm^2	CPE_c $\mu\text{cm}^2\text{s-n}\Omega$	n_c	R_{poro} Ωcm^2	CPE_s $\mu\text{cm}^2\text{s-n}\Omega$	n_s	R_s $K\Omega\text{cm}^2$
NbN	1.3	-527	91	$10,5 \times 10^{-6}$	0,85	17130	278×10^{-6}	0,75	31
NbN	0.85	-575	87	$1,9 \times 10^{-6}$	0,79	3771	560×10^{-6}	0,56	11
ZrN	1.3	-465	70	$2,1 \times 10^{-6}$	0,77	40130	21×10^{-6}	0,66	306
ZrN	0.85	-544	75	$12,6 \times 10^{-6}$	0,74	9097	422×10^{-6}	0,8	22
TiN	1.3	-559	90	$22,8 \times 10^{-6}$	0,82	3947	286×10^{-5}	0,53	13.5
TiN	0.85	-585	90	$33,7 \times 10^{-6}$	0,8	1924	679×10^{-6}	0,71	11
CrN	1.3	-515	81	$3,8 \times 10^{-6}$	0,82	26240	39×10^{-6}	0,51	61
CrN	0.85	-575	81	$7,5 \times 10^{-6}$	0,82	4279	362×10^{-6}	0,62	18
TaN	1.3	-575	75	$26,4 \times 10^{-6}$	0,78	1484	774×10^{-6}	0,7	9.3
TaN	0.85	-580	80	$29,26 \times 10^{-6}$	0,73	1328	788×10^{-6}	0,7	9.3

Particularmente se observó la mejor resistencia a la corrosión en los recubrimientos de NbN y ZrN, mientras que la menor protección a la corrosión se presentó en el recubrimiento de TaN depositado con $K_G = 0.85$. Este resultado probablemente se debe a la baja adherencia de la película por efecto de los altos esfuerzos residuales.

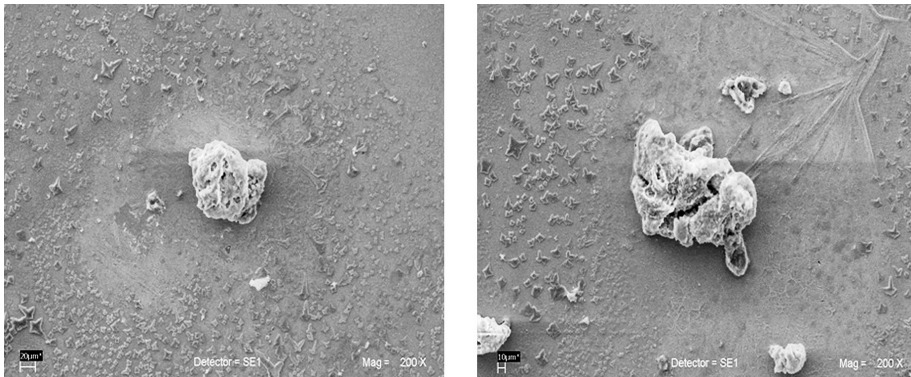


Figura 6

Morfología superficial de una película de ZrN depositado sobre el acero AISI M2 después de 7 días de ensayo.

CONCLUSIONES

La resistencia a la corrosión en los recubrimientos constituidos por nitruros metálicos de transición disminuye cuando son producidas en la configuración de mayor grado de desbalanceo en el sistema de *sputtering* con magnetrón desbalanceado. Esto probablemente se debe a un aumento de defectos y esfuerzos residuales en la película. Los recubrimientos en esta investigación fueron depositados con temperaturas normalizadas bajas, lo que permite algún grado de porosidad inherente (microporosidad) y defectos entre granos. Estos defectos se convierten en canales de difusión por los que la solución corrosiva llega a la superficie del sustrato. Este proceso genera el mecanismo de corrosión basado en la difusión de la solución corrosiva del medio hacia el sustrato, corrosión en la interface película-sustrato y pérdida de adherencia del recubrimiento. Los resultados indican que el área del sustrato expuesta a la solución corrosiva incrementa con el tiempo de ensayo debido al aumento gradual del tamaño de los

poros, es decir, con el mayor tiempo de ensayo se produce una degradación significativa del recubrimiento mediante la difusión del electrolito a través de los defectos de la película. Esto produce una corrosión galvánica y posteriormente la delaminación de los recubrimientos que tienen baja adherencia.

REFERENCIAS

- [1] H.O. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications*. New Jersey: Noyes Publications, 1996, pp. 156-168.
- [2] A. J. Perry, "The structure and colour of some nitride coatings," *Thin Solid Films*, vol. 135, pp. 73-85, 1985.
- [3] M. K. Hibbs, et al., "Effects of substrate temperature and substrate material on the structure of reactively sputtered TiN films," *Thin Solid Films*, vol. 122, pp. 115-129, 1984.
- [4] S. K. Kim, and B.C. Cha, "Deposition of tantalum nitride thin films by D.C. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, vol. 475, pp. 202-207, 2005.
- [5] C.-S. Shin, et al., "Development of preferred orientation of polycrystalline NaCl δ -Ta N_x layers grown by reactive magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 92, pp. 5084, 2002.
- [6] Suguru Noda, et al., "Preferred orientation and film structure of TaN films deposited by reactive magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. A. 22, pp. 332, 2004.
- [7] K. Baba, and R. Hatada, "Synthesis and properties of tantalum nitride films formed by ion beam assisted deposition", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 84, pp. 429-433, 1996.
- [8] A. Darbeida, et al., "Comparative tribological study of chromium coatings with different specific hardness", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 68-69, pp. 582-590, 1994.
- [9] L. H. Chiu, et al., "Effect of contact pressure on wear resistance of AISI H13 tool steels with chromium nitride and hard chromium coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 154, pp. 282-288, 2002.
- [10] C. Nouveau, et al., "Influence of Cr $_x$ N $_y$ coatings deposited by magnetron sputtering on tool service life in wood processing", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 142-144, pp. 94-101, 2001.
- [11] E. Broszeit, et al., "Deposition, properties and applications of PVD Cr $_x$ N coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 115, pp. 9-16, 1999.
- [12] G. Wei, et al., "Composition, structure, and nanomechanical properties of DC-sputtered CrN $_x$ ($0 \leq x \leq 1$) thin films", *Thin Solid Films*, vol. 398-399, pp. 460-464, 2001.

- [13] G. A. Lausmann, "Electrolytically deposited hardchrome", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86-87, pp. 814-820, 1996.
- [14] B. Navinsek, et al., "PVD coatings as an environmentally clean alternative to electroplating and electroless processes", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 116-119, pp. 476-487, 1999.
- [15] D. Pilloud, et al., "Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 174-175, pp. 338-344, 2003.
- [16] C.-H. Ma, et al., "A study of preferred orientation of vanadium nitride and zirconium nitride coatings on silicon prepared by ion beam assisted deposition", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 133-134, pp. 289-294, 2000.
- [17] Wen-Jun Chou, et al., "Optimization of the deposition process of ZrN and TiN thin films on Si(1 0 0) using design of experiment method", *Mat. Chem. Phys.*, vol. 82, pp. 228-236, 2003.
- [18] C. Mitterer, et al., "The influence of the ion bombardment on the optical properties of TiN_x and ZrN_x coatings", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 108-109, pp. 230-235, 1998.
- [19] V. N. Zhitomirsky, et al., "Structure and mechanical properties of vacuum arc-deposited NbN coatings", *Thin Solid Films*, vol. 326, pp. 134-142, 1998.
- [20] K. S. Havey, et al., "The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films", *Thin Solid Films*, vol. 303, pp. 238-245, 1997.
- [21] K.L. Rutherford, et al., "Abrasive wear resistance of TiN/NbN multi-layers: measurement and neural network modelling", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 86-87, pp. 472-479, 1996.
- [22] S.E. Rodil, et al., "The influence of the magnetic field configuration on plasma parameters and microstructure of niobium nitride films", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 6117-6121, 2007.
- [23] I.V. Svadkovski, et al., "Characterisation parameters for unbalanced magnetron sputtering systems", *Vacuum*, vol. 68, pp. 283-290, 2003.
- [24] S. E. Rodil and J. J. Olaya, "Unbalanced magnetic field configuration: plasma and film properties", *J. Phys.: Cond. Matter*, vol. 18, pp. 1703-1720, 2006.
- [25] R.M. Souto, and H. Alanyali, "Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings", *Corros. Sci.*, vol. 42, pp. 2201-2211, 2000.
- [26] C. Liu, et al., "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling", *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 1243-1256, 2003.
- [27] C. Liu, et al., "An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behaviour", *Corros. Sci.*, vol. 45, pp. 1257-1273, 2003.

- [28] S.H. Ahn, *et al.*, "A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method", *Surf. Coat. Technol.*, vol. 150, pp. 319-326, 2002.
- [29] M. G. Fontana, and N. D. Greene, *Corrosion Engineering*, 2nd ed., New York: McGraw - Hill, 1978, pp. 213.
- [30] Hitoshi Uchida, et al., "Electrochemical evaluation of pinhole defects in TiN films prepared by r.f. reactive sputtering", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 234-236, pp. 649-652, 1997.
- [31] K. Tominaga, et al., "TiN films prepared by unbalanced planar magnetron sputtering under control of photoemission of Ti", *Thin Solid Films*, vol. 281/282, pp. 182-285, 1996.