

Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio

Corrosion resistance improvement of steel AISI 4140 by using a titanium/titanium nitride multilayer coating system

Faber Correa¹, Julio César Caicedo^{2,3}, William Aperador², Carlos Alberto Rincón⁴, Gilberto Bejarano^{5,6}.*

¹Universidad Autónoma de Occidente, Grupo de Ciencias e Ingeniería de Materiales. Calle 25 N.º. 115-85. Cali, Colombia.

²Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Apartado Aéreo 25360, Cali – Colombia.

³Grupo GIDEM, CDT-ASTIN SENA, Apartado Aéreo 25360, Cali – Colombia.

⁴Universidad del Cauca, Departamento de Física. Calle 5 N.º. 4-70, Popayán, Colombia.

⁵Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226, Medellín, Colombia.

⁶Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales Compuestos, Universidad de Antioquia. Apartado Aéreo 1226, Medellín, Colombia.

(Recibido el 28 de enero de 2008. Aceptado el 30 de junio de 2008)

Resumen

El acero 4140 se utiliza ampliamente en la fabricación de partes de máquinas con durezas entre 25-35 Rockwell C. Sin embargo, su vida útil se ve limitada por su baja resistencia al desgaste y a la corrosión. Con el fin de mejorar su comportamiento frente a la corrosión se depositaron multicapas de Titanio/Nitruro de Titanio (Ti/TiN) sobre sustratos de acero 4140 mediante un sistema multi-blanco d.c. magnetron sputtering a partir de un blanco de Ti de alta pureza (99,99%) en una atmósfera de Ar/N₂. Con el objeto de estudiar el efecto del número de capas sobre la velocidad de corrosión de las películas

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 4 + 210 55 44, fax: + 57 + 4 211 05 07, correo electrónico: gbejarano@udea.edu.co (G. Bejarano).

depositadas, se crecieron multicapas con 1, 5, 10, 15, y 20 bicapas de [Ti / TiN], manteniendo un espesor total constante de 3 µm en todas ellas. Las fases existentes y composición química de los recubrimientos fueron analizados mediante espectroscopía de difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) respectivamente. Las muestras de acero sin y con recubrimiento se caracterizaron además por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. Se encontró que la velocidad de corrosión tuvo una disminución alrededor del 87% en el acero recubierto con 20 bicapas de Ti/TiN en comparación al acero sin recubrir y del 25% respecto a la muestra recubierta con 1 bicapa, lo cual evidencia el efecto positivo del incremento del período en las películas delgadas basadas en multicapas de Ti/TiN.

----- *Palabras clave:* multicapas, pulverización catódica, nitruro de titanio, corrosión.

Abstract

Steel 4140 is widely used for fabrication of machines components with hardness between 25 and 35 Rockwell C (HRC). However, life time of this steel is limited by its low wear and corrosion resistance. In order to enhance its corrosion behavior, multilayer of Ti/TiN were deposited onto 4140 steel samples by d.c. reactive magnetron sputtering using a high purity titanium target (99.9) in an Ar/N₂ atmosphere. With the purpose to study the influence of the layer number on the rate of corrosion of deposited films, multilayer of [Ti /TiN] were growth with 1, 5, 10, 15 and 20 bilayers and a 3 µm constant thickness for all samples. The grown phases and chemical composition were analyzed by x-ray diffraction spectroscopy (XRD), and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) respectively. Additionally, the uncoated and coated steel samples were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel's polarisation curves. A corrosion rate reduction of approximately 87% was found for the steel sample coated with 20 bilayers of Ti/TiN compared with the uncoated, and of 25% related to the sample coated with 1 bilayer. This evidences the positive effect of the period increase of the multilayered Ti/TiN thin films on their corrosion resistance.

----- *Keywords:* multilayer, magnetron sputtering, titanium nitride, corrosion

Introducción

El acero AISI 4140 ha sido utilizado en un gran número de aplicaciones en la fabricación de maquinaria con durezas entre 28 y 38 Rockwell C (HRC). Este acero de baja aleación es económico comparado con los aceros costosos de media y alta aleación, incluyendo los aceros inoxidable, y posee además una alta resistencia a la tracción combinada con una buena tenacidad. Sin embargo su resistencia a la corrosión y al desgaste es muy pobre, sobre todo cuando es sometido a ambientes de trabajo agresivos. Para mejorar el comportamiento frente a los fenómenos de la oxidación y la corrosión, este tipo de aceros pueden ser recubiertos con diferentes nitruros metálicos mediante técnicas de deposición como por ejemplo la Deposición Física en Fase Vapor PVD.

Materiales como los nitruros metálicos (TiN), han mostrado una excelente respuesta frente a la corrosión, elevada resistencia mecánica y buena resistencia al desgaste, cuando son depositados sobre diversos sustratos de acero. Dentro de estos materiales se cuentan también los recubrimientos basados en multicapas de Ti/TiN, las cuales son químicamente inertes y poseen alta estabilidad térmica [1]. Por lo tanto el TiN es un buen candidato para mejorar la resistencia a la corrosión de los metales, sin embargo, si una película delgada de TiN presenta microgotas, inhomogeneidades o poros, puede conllevar a una disminución de su efecto protector en entornos líquidos agresivos. Kao et. al. [2] depositaron películas de TiN en soportes dentales de acero AISI 316L, encontrando que estas películas no disponen de buena protección cuando se presenta el fenómeno de porosidad. No obstante nuevos estudios han confirmado que el incremento en la resistencia a la corrosión se refleja en el rendimiento de los aceros recubiertos con capas alternadas de Ti-TiN cuando son sometidos a ácidos y soluciones neutras de sal, que contienen iones de cloruro [3, 4].

Por ende, algunas investigaciones recientes a nivel mundial, se han enfocado en la obtención y caracterización de multicapas nanométricas, dan-

do como resultado un incremento considerable en algunas propiedades tales como dureza, adherencia, tenacidad a la fractura y resistencia al desgaste y a la corrosión [5, 6].

La literatura presenta resultados del desempeño de TiN en medios corrosivos usando curvas de polarización potenciodinámicas (curvas Tafel) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [7]. El objeto de esta investigación se basa en determinar la influencia del número de bicapas sobre las propiedades electroquímicas del recubrimiento tipo multicapa de Ti/TiN depositado sobre muestras de acero AISI 4140, por la técnica de magnetron sputtering reactivo, manteniendo un espesor total aproximado del recubrimiento de 3 μm .

Experimentación

Se depositaron multicapas de Ti/TiN utilizando la técnica del magnetron sputtering reactivo en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA, empleando una fuente r.f. (13.56 MHz) a 350 W y un voltaje de polarización r.f. del sustrato de -100 V. Se utilizó un blanco de Ti con un diámetro 10 cm. y una pureza de 99,9%. Mediante la combinación de una bomba mecánica y una turbomolecular se llegó a una presión base de 6×10^{-6} mbar, mientras que la presión de trabajo fue de 6×10^{-3} mbar. Los gases de trabajo utilizados fueron Argón y Nitrógeno cada uno con una pureza de (99,99%). Las multicapas de Ti/TiN fueron obtenidas variando periódicamente el flujo de nitrógeno dentro de la cámara entre valores de 0 y 3,7 sccm correspondientes al crecimiento de Ti y TiN respectivamente. Una capa inicial de Ti fue creada para darle a los recubrimientos una mejor adherencia. La temperatura de los sustratos se mantuvo constante a 200 °C, y estos fueron sometidos a un proceso de limpieza en un baño con ultrasonido en una solución de alcohol isopropílico y acetona. Los sustratos de acero fueron pulidos tipo espejo. El proceso final de limpieza, tanto del blanco como del sustrato, se llevo a cabo al interior de la cámara de deposición mediante bombardeo iónico durante 20 minutos.

La caracterización estructural de las multicapas se realizó mediante difracción de rayos (XRD) utilizando un difractómetro D8 Advance (Bruker AXS) y la radiación $K\alpha$ del Cu ($\lambda=0,154$ nm). El análisis de composición química de las películas de Ti/TiN fue realizada 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. El estudio electroquímico se realizó en un equipo *Gamry PC-14* mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, el cual empleó una celda compuesta por un electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como contra-electrodo en una solución de NaCl al 3,5% preparada con agua destilada. Para obtener los diagramas de Nyquist se realizaron barridos de frecuencia en el rango de 100 kHz hasta 0,001 Hz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de curvas de polarización Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s en un rango de voltajes de -0,25 a 0,25 V.

Resultados y Discusión

Con el fin de determinar la influencia del periodo sobre la resistencia a la corrosión de las películas de Ti/TiN, se crecieron multicapas con espesores de 3 μm y periodos de 1, 5, 10, 15 y 20 bicapas, dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

Análisis de DRX

En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos X (DRX) obtenido para las películas de Ti/TiN con 5 bicapas que fueron depositadas a -100 V. Se puede ver claramente que la muestra está constituida esencialmente por la fase TiN con orientación preferencial (111) para $2\theta = 36,85^\circ$ el cual presenta un leve corrimiento hacia menores

valores del ángulo de difracción, lo cual significa que la película presenta una cierta tensión de compresión inducida por el bombardeo iónico con argón [8]. También se aprecian las orientaciones (220) y (311) del TiN para $2\theta = 61,80^\circ$ y $2\theta = 75,55^\circ$ respectivamente. Con respecto al patrón internacional ICSD 001547 de identificación de estructuras, el TiN presenta una fase cúbica FCC con el grupo espacial $fm-3m$ [9]. Además se puede apreciar un pico asociado al titanio con orientación (010) para $2\theta = 34,85^\circ$ y otro pico intenso debido al substrato de silicio para $2\theta = 44,76^\circ$, lo cual se relaciona con lo presentado anteriormente por Xu Xuan et. al. [10]

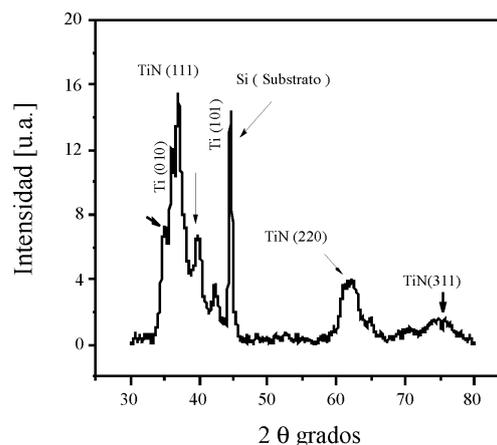


Figura 1 Difractograma DRX de una multicapa de Ti/TiN con 5 bicapas depositadas sobre silicio (100)

Análisis de EDX

En la figura 2 se presenta el análisis composicional utilizando la técnica de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX) donde se determinó la estequiometría de las películas de TiN presentando así composiciones de Ti con 53%, N con 47 % y el excedente asociado al Cr y Fe provenientes del substrato. Con base en ello se encuentra una relación casi estequiométrica de $(\text{Ti}/\text{N}) = 1,12$, resultados éstos que guardan relación con lo presentado en la literatura. [11, 12].

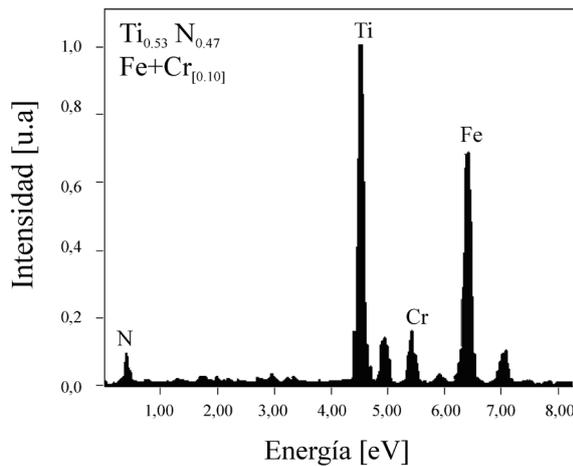


Figura 2 Espectro EDX para una película de TiN depositada sobre un sustrato de acero AISI 4140

Análisis de EIS y Curvas de Polarización Tafel

Se observa el diagrama de Nyquist en la figura 3 correspondiente al sustrato y los recubrimientos tipo multicapa de Ti/TiN. Para simular y comprender lo que ocurre en la interfaz de todos los

recubrimientos obtenidos, se emplea un circuito que corresponde a la celda de Randles [13], el cual predice que la capacitancia de la doble capa estará en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [14]. Los valores de resistencia a la polarización (R_p) van aumentando conforme se aumenta el número de bicapas. Estos valores, al igual que los de velocidad de corrosión, se observan en la tabla 1. Los valores de R_p se encontraron con los diagramas de espectroscopía de impedancias y las curvas de polarización Tafel registradas en la figura 4, y que se usaron para calcular las velocidades de corrosión, cuando los sustratos de acero recubiertos con multicapas de Ti/TiN son sometidos a ácidos y soluciones neutras de sal que contienen iones cloruro.

Se pudo observar que todas las películas de Ti/TiN depositadas con bicapas entre 1 y 20, tienen un comportamiento característico que se desplaza hacia arriba con respecto al acero AISI 4140, indicando de esta manera que se ha generado un potencial de corrosión más protector que el sustrato [14].

Tabla 1 Parámetros electroquímicos del sustrato y las multicapas de Ti/TiN

| | Acero 4140 | [Ti/TiN]₁ | [Ti/TiN]₅ | [Ti/TiN]₁₀ | [Ti/TiN]₁₅ | [Ti/TiN]₂₀ |
|------------------------------------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Velocidad de Corrosión (mpy) | 36,87 | 18,84 | 16,22 | 13,91 | 7,03 | 4,81 |
| Resistencia a la Polarización (KΩ) | 0,67 | 1,27 | 1,76 | 2,18 | 2,49 | 3,13 |

Por otra parte se observó que el acero recubierto con [Ti/TiN]₁, el cual contiene una bicapa, muestra un amplio desplazamiento hacia abajo indicando así una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada. Lo anterior es probablemente debido al grado de porosidades en las monocapas o bicapas con bajo período. Dichas porosidades pueden producirse en el recubrimiento por fenómenos de nucleación; sin embargo, los recubrimientos tipo multicapa se pasivan generando una capa protectora que hace que se comporten mejor frente a fenómenos corrosivos a diferencia del

acero AISI 4140. La razón de este resultado radica en la naturaleza de las estructuras tipo multicapa, puesto que al aumentar el número de bicapas se incrementa la densidad de la película como resultado del aumento del número de capas alternadas de Ti metálico y TiN, para un espesor total constante de la multicapa [15]. Esto conlleva a que la energía requerida para que los iones Cl migren libremente desde la superficie hacia la interfaz película/sustrato sea mayor, lo cual se refleja en la reducción de la migración de iones debido al incremento de dicho número de interfaces [16, 17].

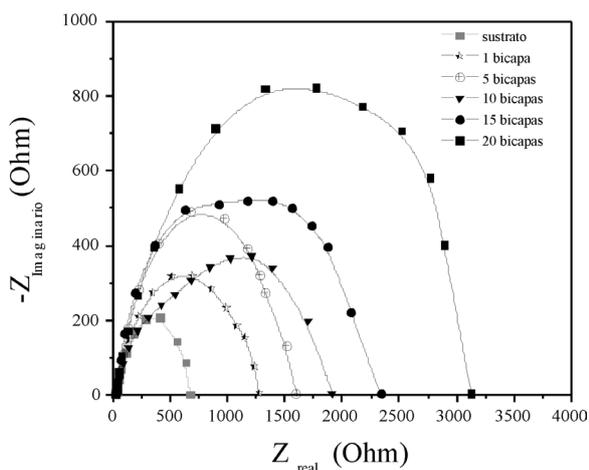


Figura 3 Curvas de EIS para acero 4140 sin recubrimiento y recubierto con $[Ti/TiN]_n$ para diferente número de bicapas

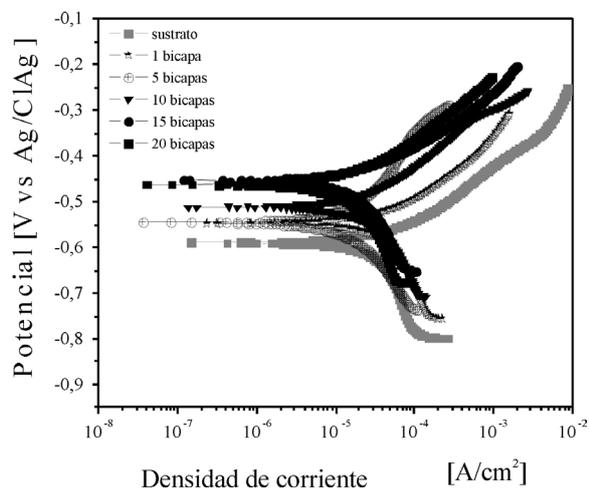


Figura 4 Curvas de polarización Tafel para acero 4140 sin recubrimiento y recubierto con $[Ti/TiN]_n$ para diferente número de bicapas

En la figura 5 se muestra la tendencia de la resistencia a la polarización (R_p) y la velocidad de corrosión (V_c) como función del incremento del número de bicapas en el recubrimiento de $[Ti/TiN]_n$. En esta gráfica se puede observar la dependencia sistemática del número de bicapas frente a la R_p , dado que para el sustrato de acero 4140 sin recubrimiento se percibe muy baja resistencia

a ser polarizada la superficie del mismo a diferencia del acero recubierto con una bicapa; pero si se analiza el recubrimiento con 20 bicapas este presenta mayor R_p por lo anteriormente dicho. Por otra parte la velocidad de corrosión (V_c) presenta un incremento dramático para el sustrato de acero 4140 sin recubrimiento lo cual difiere para el acero recubierto con una bicapa donde encontramos una reducción en la velocidad de corrosión menor; pero si se analiza el recubrimiento con 20 bicapas este presenta menor V_c que todas las muestras del sistema, obedeciendo así a la discusión anterior.

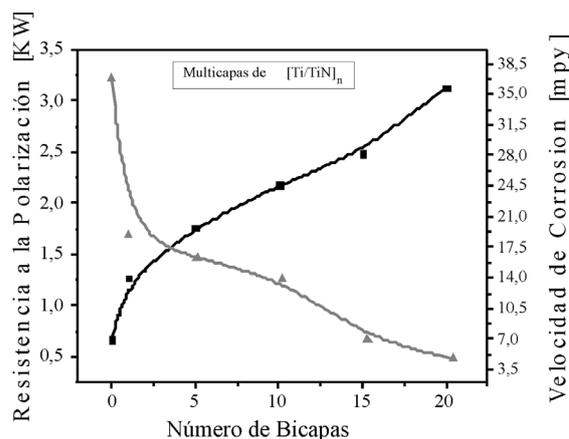


Figura 5 Curvas de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (V_c) del acero 4140 sin recubrimiento y recubierto con multicapas de $[Ti/TiN]_n$

Conclusiones

Se logró producir recubrimientos tipo multicapas de Ti/TiN estequiométricos, con alto grado de cristalinidad presentando las fases características para este material.

Se pudo observar que el sistema $[Ti/TiN]_n$ en forma de película delgada sobre sustratos de acero AISI 4140 presenta buena resistencia frente a la corrosión. De los análisis de EIS y curvas de polarización Tafel, se determinó que los recubrimientos de Ti/TiN depositados con 20 bicapas, incrementaron 4,6 veces la resistencia a la polarización con respecto al sustrato de acero AISI

4140 sin recubrir; mientras que la velocidad de corrosión aumenta en éste en un 87%.

Se analizó de manera independiente el efecto corrosivo en función del número de bicapas, lo cual indicó que las películas de $[\text{Ti}/\text{TiN}]_1$ presentan un aumento de 74 % en la velocidad de corrosión y una reducción alrededor de 2.5 en la resistencia a la polarización comparadas con las películas de $[\text{Ti}/\text{TiN}]_{20}$, evidenciando de esta manera el efecto positivo del incremento del periodo de las multicapas con espesor total constante frente a la respuesta a la corrosión.

El anterior análisis permite vislumbrar una aplicación industrial del acero AISI 4140 recubierto con multicapas de Ti/TiN en ambientes ligeramente agresivos, sin necesidad de utilizar aceros inoxidables o de alta aleación, lo cual conllevaría a una reducción importante de los costos de mantenimiento y por ende de los costos de producción.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo económico de la Dirección de Investigaciones y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Autónoma de Occidente para la realización de este trabajo, el cual fue realizado en el marco del proyecto interinstitucional SENA- ASTIN-Universidad Autónoma de Occidente. También se agradece a la escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad del Valle por sus valiosos aportes.

Referencias

1. V. K. W. Grip, J. N. Balaraju, V. E. Selvi. "Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni-P based alloys." *Thin Solid Films*. Vol. 514. 2006. pp. 204-211.
2. C. T. Kao, S. J. Ding, Y. C. Chen, T. H. Huang, "The anticorrosion ability of titanium nitride (TiN) plating on an orthodontic metal bracket and its biocompatibility". *Journal of Biomedical Materials Research*. Vol. 63. 2002. pp.786.
3. C. Liu, A. Leyland, Q. Bi, A. Matthews. "Corrosion resistance of multi-layered plasma-assisted physical vapour deposition TiN and CrN coatings". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 141. 2001. pp.164.
4. L. Ying, Q. Li, W. Fuihui. "The electrochemical corrosion behavior of TiN and (Ti,Al)N coatings in acid and salt solution". *Corrosion Science*. Vol. 451. 2003. pp. 367.
5. N. Kikuchi, M. Kitagawa, A. Sato, E. Kusano, H. Nanto, A. Kinbara. "Elastic and plastic energies in sputtered multilayered Ti-TiN films estimated by nanoindentation". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 126. 2000. pp. 131-135.
6. F. Correa, C. A. Rincón, G. Bejarano, J. C. Caicedo, "Mejoramiento de las propiedades mecánicas de los aceros SAE 5160, 4140 y S600 con recubrimientos multicapa de Ti/TiN preparadas por magnetron sputtering". *Revista Colombiana de Fisica*. Vol 39. 2007. pp. 589-592.
7. Q. Zhang, T. Zhang, D. T. Lu, I. A. Maximov, E. L. Sarwe, M. Graczyk, H. J. Whitlow. "Annealing behaviour of foreign atom incorporated Co-silicides formed by MEVVA implantation into SiO_2/Si and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ structures". *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. Vol. 257. 2001. pp. 411-415.
8. T. S. Li, H. Li, F. Pan. "Microstructure and nanoindentation hardness of Ti/TiN multilayered films". *Surface & Coatings Technology*. Vol 137. 2001. pp. 225-229.
9. A. Dück, N. Gamer, W. Gesatzke, M. Griepentrog, W. Österle, M. Sahre, I. Urban. "Ti/TiN multilayer coatings: deposition technique, characterization and mechanical properties". *Surface & Coatings Technology*. Vols.142-144. 2001. pp. 579-584.
10. X. Xuan-Quian, Ye Hui, Z. Tong. "Characterization of DC magnetron sputtering deposited thin films of TiN for SBN/MgO/TiN/Si structural waveguide". *Univ. Science A 7*. Vol. 3. 2006. pp. 472-476.
11. A. Vladescu, C. Cotrut, V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic. "Biocompatible Thin Films Deposited by Cathodic Arc Method". *Romanian Reports in Physics*. Vol 56. 2004. pp. 460 - 465.
12. R. Manory, L. J. Liu, K. Dinesh, Z. Sood, M. Shao, C. Kylner, M. Braun. "Effects of Deposition Parameters on Structure and Composition of Reactively Sputtered TiN.sub.x Films". *Surface Engineering*. Vol. 3. 1987. pp. 233-240.
13. J. E. B. Randles. "Surface tension of dilute acid solutions" *Discuss. Faraday Soc*. Vol.1. 1947. pp. 11.
14. H. Schäfer, H. R. Stock. "Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering ". *Corrosion Science*. Vol. 47. 2005. pp. 953.

15. J. C. Caicedo, P. Prieto J. M. Caicedo, G. Bejarano, G. Adam, G. Balogh, S. Gottschalk. "Deposición de películas de zirconio/ nitruro de zirconio en forma de multicapas por magnetron sputtering reactivo". *Revista Colombiana de Física*. Vol. 37. 2005. pp. 388-292.
16. C. Liu, K. Paul, G. Chu, G. Lin, D. Yang. "Effects of Ti/TiN multilayer on corrosion resistance of nickel–titanium orthodontic brackets in artificial saliva ". *Corrosion Science*. Vol.49. 2007. pp. 3783–3796.
17. X. Zhao, X. Liu, C. Ding, P. K. Chu. "Effects of plasma treatment on bioactivity of TiO₂ coatings ". *Surface & Coatings Technology*. Vol. 201. 2007. pp. 6878-6881.