



Caracterización Electroquímica de Bicapas de Ti/TiN Depositadas Sobre Acero RUS-3 por el Método de Magnetron Sputtering

L. Ipaz^{1,2}, W. Aperador¹, J. C. Caicedo¹, L. Yate¹, G. Zambrano¹, M. E. Gómez¹

¹Grupo de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad del Valle, Cali.

²Escuela de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Cali.

Recibido 22 de Oct. 2007; Aceptado 3 de Mar. 2008; Publicado en línea 15 de Abr. 2008

Resumen

Se depositaron bicapas del sistema Ti/TiN sobre sustratos de silicio [100] y acero RUS-3 usando la técnica de magnetron sputtering d.c. a una temperatura del sustrato de 400°C, una potencia d.c. de 80W y aplicando al sustrato un voltaje de polarización de -50V. Con el fin de estudiar el efecto del contenido de nitrógeno de la mezcla de gases en la velocidad de corrosión del acero recubierto con las bicapas de Ti/TiN, se utilizaron tres concentraciones de nitrógeno en la mezcla de gases Ar/N₂. Los enlaces químicos presentes en las bicapas fueron estudiados mediante Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), la estructura cristalina fue examinada mediante difracción de rayos-X (XRD) y el comportamiento frente a la corrosión de las bicapas depositadas sobre los aceros RUS-3, se estudio mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización potenciodinámicas (Tafel), encontrándose un incremento de 6.8 KΩ a 60.3 KΩ en la resistencia a la polarización y una disminución del 95% en la velocidad de corrosión cuando se utilizo la menor concentración de N₂ en la mezcla de gases de trabajo

Palabras claves: Nitruro de titanio, Caracterización Electroquímica, Magnetron Sputtering.

Abstract

Ti/TiN bilayers were deposited onto silicon [100] and RUS-3 steel substrates by using the d.c. magnetron sputtering at substrate temperature of 400°C, a d.c. power of 80W and applying a bias voltage of -50V. With the aim to study the effect of the nitrogen content in the Ar/N₂ gas mixture of the discharge gases on the corrosion velocity of the steel coated with the Ti/TiN bilayers, three nitrogen concentrations were used. RUS-3 samples with and without coating were characterized. The chemical bonding presents in the bilayeres was study by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The crystal structural was examined by x-ray diffraction and corrosion behavior was studied by potentiodynamic polarization test (Tafel curves) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It was found a decrease of 95% in the corrosion velocity and an increase in the polarization resistance (from 6.8 KΩ to 60.3 KΩ) when was used the minor nitrogen content in the Ar/N₂ gas mixture.

Key Words: Titanium Nitride, Electrochemical Characterization, Magnetron Sputtering.

© 2008 Revista Colombiana de Física. Todos los derechos reservados.

1. Introducción

Los nitruros basados en metales de transición tales como TiN, CrN, TiAlN [1], han mostrado excelente respuesta frente a la corrosión y resistencia al desgaste a diversos sustratos de acero. Estos recubrimientos son obtenidos por distintos procesos de deposición física de vapor (PVD) y han mostrado ser estables térmicamente y químicamente

inertes [2]. El desempeño en medios corrosivos en particular para el TiN ha sido estudiado previamente usando curvas de polarización potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) [3] con el fin de ampliar la aplicabilidad de este recubrimiento particularmente en medios corrosivos, tales como implantes dentales [4], ortopédicos y cardiovasculares [5]. En este trabajo se estudia la

influencia de la concentración de N₂ en la mezcla de gases de trabajo sobre las propiedades electroquímicas de bicapas de Ti/TiN, encontrando los respectivos valores de resistencia a la polarización y velocidad de corrosión para cada una de las bicapas.

2. Detalles Experimentales

Bicapas de Ti/TiN fueron depositadas sobre sustratos de silicio [100] y acero RUS-3 mediante un sistema magnetrón sputtering d.c con una mezcla de Ar/N₂ como gas de trabajo. Se utilizó un blanco de Titanio (99.995% de pureza) de una pulgada de diámetro. La relación de concentraciones Ar/ N₂ en la mezcla de gases fue variada (93/7, 95/5, 97/3), con el fin de estudiar el efecto de dicha concentración en las propiedades electroquímicas de las bicapas. La cámara se evacuó hasta una presión base de 10⁻⁵ mbar antes de la deposición por medio de una bomba turbomolecular, durante el proceso de deposición la presión fue de 4x10⁻³ mbar aplicando una potencia d.c de 80 W (15.8 W/cm²) sobre el blanco, un voltaje de polarización de -50V sobre el sustrato calentado a 400°C. Inicialmente se utilizó un flujo de 20 sccm de Ar para depositar la capa intermedia de Ti durante 5 minutos y posteriormente se aplicó el mismo flujo total para la relación de Ar/N₂ con el objeto de depositar la capa de TiN. El tiempo total de deposición de las bicapas de Ti/TiN fue de 30 minutos. Los análisis de las bicapas por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu 8000 (600 – 3500 cm⁻¹), el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst. La estructura de las películas se estudió usando difracción de rayos-X (XRD) usando un difractómetro PANANALYTICAL PW3072 con radiación Cu K α ($\lambda=1.5406$), 40 mA y voltaje de 40 KV. La caracterización electroquímica se realizó mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización (Tafel), usando un espectrómetro de impedancia electroquímica Gamry modelo PC-14, a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el 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. Los diagramas de Nyquist fueron obtenidos al realizar barridos de frecuencia en el rango de 100KHz 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 -0.25V a 0.25V.

3. Resultados y Discusión

3.1 Análisis de FTIR

Para poder realizar los análisis de FTIR, los recubrimientos de Ti/TiN fueron depositados sobre sustratos de Si [100] debido a su transparencia al infrarrojo. Los espectros de

FTIR fueron tomados en el modo de transmisión del espectrómetro. La Fig. 1 muestra un espectro en el rango de 1700 a 2800 cm⁻¹ para un recubrimiento depositado usando una relación Ar/N₂ de 97/3, en el cual se observa principalmente una banda ancha centrada bajo los 2152 cm⁻¹ que corresponde a las vibraciones Ti-N (stretching) de los enlaces sencillos de Ti-N, así como también la presencia de dos bandas alrededor de los 1920 cm⁻¹ y 2732 cm⁻¹, asociadas a los enlaces Ti-O₂ y Ti-N-O respectivamente [6].

3.2 Análisis de Rayos-X

La estructura cristalográfica de las películas de Ti/TiN fue obtenida por difracción de rayos-X. La fig. 2 muestra el difractograma obtenido para una recubrimiento depositado usando una relación Ar/N₂ de 97/3. Aquí se observa una fuerte orientación preferencial en el pico (200) para 2 $\theta=42.62^\circ$, como es comúnmente reportado para este material. En el difractograma se observa además la presencia de picos en 2 $\theta=38.27^\circ$, 51.49 $^\circ$ correspondientes a las reflexiones del TiN en (111), (220) respectivamente [5-9] y dos picos de menor intensidad situados en 47.84 $^\circ$ y 36.01 $^\circ$ correspondientes al Fe [10] y al Ti en (100) [5] respectivamente.

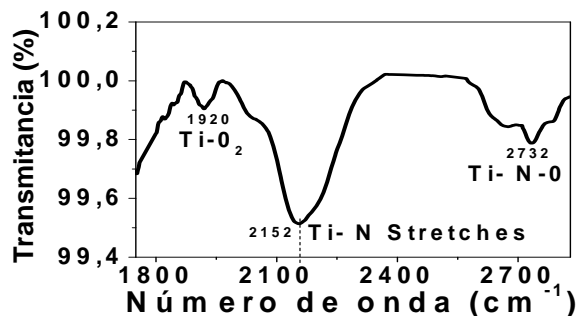


Fig. 1. Espectro de FTIR para una bicapa de Ti/TiN depositada con una relación Ar/N₂ de 97/3.

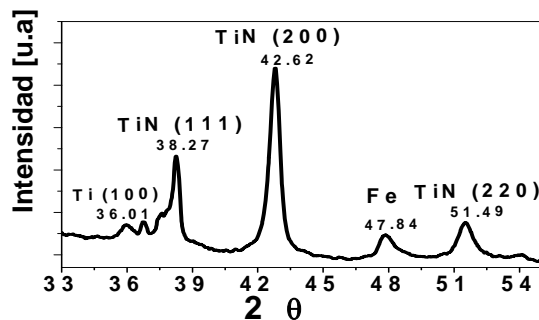


Fig. 2. Difractograma de Rayos-X para una bicapa de Ti/TiN depositada con una relación Ar/N₂ de 97/3.

3.3 Análisis de EIS y Curvas de Polarización Tafel

En la fig. 3 se observa el diagrama de Nyquist correspondiente al sustrato y los recubrimientos de Ti/TiN. Para simular los fenómenos interfaciales del sustrato se utilizó el circuito equivalente que corresponde a la celda de Randles [11], el cual muestra que la capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [12]. Los diagramas de EIS se utilizaron para calcular las resistencias a la polarización y las curvas de polarización Tafel para hallar las velocidades de corrosión en cada una de las muestras. La resistencia a la polarización o resistencia al paso de los iones Cl^- desde la solución hacia el sustrato, presentó un incremento sistemático a medida que se disminuye la concentración de N_2 en la mezcla de gases. Estos valores al igual que los valores de la velocidad de corrosión, se consignan en la Tabla 1. Las velocidades de corrosión encontradas revelan que en el caso del recubrimiento depositado con la menor concentración de N_2 en la mezcla de gases, se alcanza una reducción del 95% en la velocidad de corrosión comparada con el acero sin recubrir.

Tabla No.1 Velocidad de corrosión (V_c) y resistencia a la polarización (R_p) de las bicapas de Ti/TiN.

	Acero Rus 3	Ti/TiN (93/7) Ar/N ₂	Ti/TiN (95/5) Ar/N ₂	Ti/TiN (97/3) Ar/N ₂
V_c (mpy)	33.07	10.37	1.59	1.53
R_p (K Ω)	6.82	18.20	42.00	60.30

Las curvas de polarización Tafel se muestran en la fig. 4. Estas curvas permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica para cada recubrimiento, las cuales son necesarias para calcular un valor confiable de la velocidad de corrosión en cada una de las bicapas. En las curvas de polarización se puede observar un desplazamiento hacia la derecha de estas, a medida que el flujo de N_2 decrece lo cual indica que se ha generado un potencial de corrosión más protector para el sustrato [5,10], reafirmando los resultados arrojados por EIS, donde la bicapa que ofreció mayor resistencia a la polarización fue la que se depositó con una menor concentración de N_2 en la mezcla de gases de trabajo. De otro lado, podemos observar, que el acero recubierto con bicapas depositadas con mayores concentraciones de N_2 presenta un menor potencial de corrosión lo cual indica una mayor susceptibilidad a la corrosión de estos recubrimientos en la solución estudiada, no obstante estas bicapas también ofrecen gran protección al sustrato.

En conclusión, depositamos bicapas de Ti/TiN por de magnetron sputtering sobre sustratos de acero RUS-3 para estudiar el efecto del contenido de nitrógeno del gas de trabajo sobre el comportamiento a la corrosión del recubrimiento crecido. De los análisis de EIS y curvas de polariza-

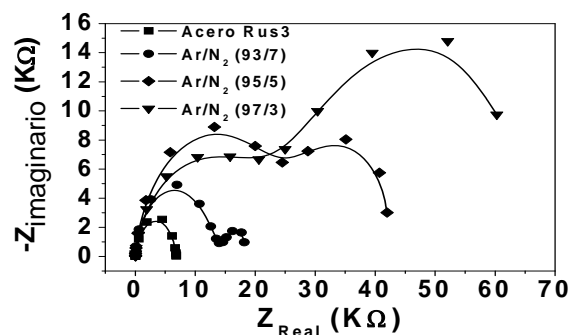


Fig. 3. Curvas de EIS para las bicapas de Ti/TiN depositadas con diferentes relaciones Ar/N₂.

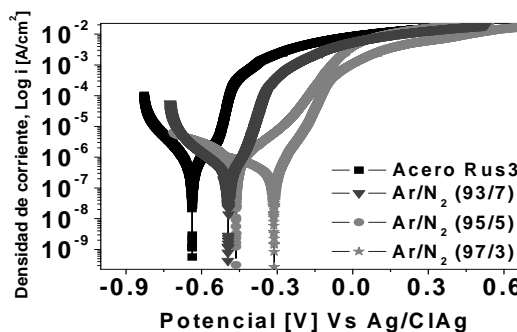


Fig. 4. Curvas Tafel para las bicapas de Ti/TiN depositadas con diferentes relaciones Ar/N₂.

ción Tafel, se determinó que las bicapas de Ti/TiN depositadas con la menor concentración de N_2 en la mezcla de gases Ar/N₂ (97/3), las cuales corresponden al rango donde se obtiene el TiN más estequiométrico [13], alcanzaron los mayores valores de resistencia a la polarización (60.30 K Ω) y una reducción del 95% en la velocidad de corrosión comparada con el sustrato de acero RUS-3 sin recubrir, mostrando el efecto protector de los recubrimientos basados en el sistema Ti/TiN.

Agradecimientos:

El presente trabajo está apoyado por el Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato con Colciencias RC-043-2005. Los autores agradecen el apoyo de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC-Tunja) en la caracterización estructural de los recubrimientos.

Referencias

- [1] V. K. William Grips et al / Thin Solid Films 514, 204-211 (2006)
- [2] C. Subramanian, K. N. Strafford, Wear 165, 85 (1993)
- [3] H. A. Jehn, Surf. Coat. Technol. 125, 212 (2000)

- [4] H. -H. Huang et al. / *Applied Surface Science* 244, 252-256 (2005)
- [5] C. Liu et al. / *Surf. Coat. Technol.* 200, 4011-4016 (2006)
- [6] J. W. Elamet al. / *Thin Solid Films* vol. 436 p. 145–156, (2003)
- [7] Q. Zhang et al. / *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* 257, 411-415 (2007)
- [8] S. H. Ahn et al. / *Thin Solid Films* 515, 6878-6883 (2007)
- [9] D. Lopez et al. / *Wear* 258, 684-692 (2005)
- [10] Y. Wang, Derek O. Northwood, *Internacional Journal of Hydrogen Energy* 32, 895-902 (2007).
- [11] J. E. B. Randles, *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 1 (1947)
- [12] H. Schäfer, et. al. *Corrosion Science*, 953, 47 (2005)
- [13] J.-E.Sundgren, B.O.Johansson, *AIP Conference Proceedings*, n 149, 95-115 (1986)