

# RECUBRIMIENTOS

# PROTECTORES

Jair Nieto  
Henry Moreno  
César Amaya

Laboratorio de Recubrimientos Duros  
SENA/ CDT- ASTIN  
Cali - Colombia

Julio C. Caicedo  
W. Aperador

Grupo de Películas Delgadas  
Universidad del Valle  
Cali - Colombia

L.Tirado-Mejía

Laboratorio de Optoelectrónica  
Universidad del Quindío  
Armenia - Colombia



BASADOS EN

NITRURO DE NIOBIO

(NbN)

Una Alternativa  
para La Solución  
en Problemas  
de Corrosión

## Resumen

Con el fin de encontrar alternativas que hagan frente a los problemas que ocasiona la corrosión en algunos materiales de uso cotidiano son empleados en: herramientas de mecanizado, dispositivos mecánicos, moldes de inyección y demás, se han depositado películas delgadas de Nitruro de Niobio (NbN) sobre silicio (100) y substratos de acero inoxidable AISI 304, acero rápido e insertos de WC mediante un sistema multi-blanco magnetron sputtering con r.f. (13.56 MHz), a partir de un blanco de Nb de alta pureza (99.99%) en una atmósfera compuesta de Ar/N<sub>2</sub>.

La cristalinidad de las películas crecidas fue examinada por medio de espectroscopia de difracción de rayos X (XRD). Por medio de análisis de FTIR, se encontró la presencia de modos activos alrededor de los 600 cm<sup>-1</sup> asociados con enlaces de Nb-N.

Se desarrolló la caracterización electroquímica del acero AISI 304 con y sin recubrimiento de NbN mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. En este trabajo se encontró que la velocidad de corrosión decrece alrededor de un 66% para el acero recubierto con NbN a 0V en comparación al acero sin recubrimiento.

Sin embargo, cuando el voltaje bias fue incrementado a -100V, la velocidad de corrosión es 3 veces mayor que a un voltaje de 0V, lo cual muestra el efecto nocivo del voltaje en la degradación de las películas de NbN.

De esta manera, se abre la posibilidad de aplicar recubrimientos basados en Nitruro de Niobio como alternativa de solución a los problemas de la corrosión de materiales.

**Palabras Claves:** Nitruro de Niobio, Magnetron Sputtering, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Tafel, corrosión, voltaje bias.

## Abstract

In order to find solutions to problems caused by

corrosion in day -to-day materials such as mechanizing tools, mechanical devices, injection molds and the like, thin films of NbN have been deposited on Si (100) and substrates of stainless steel AISI 304, High Speed Steel (HSS) and we inserts by using a multi-target Magnetron Sputtering system with r.f. (13.56 Mhz), from a Nb target of high purity (99.99%) in an atmosphere made up of Ar/N<sub>2</sub>.

The crystallinity of the grown films was examined by X-rays diffraction (XRD) spectroscopy. By using FTIR analysis, active modes at about 600 cm<sup>-1</sup> associated with Nb-N bonds were found.

The electrochemical characterization of AISI 304 steel with and without NbN covering by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization curves.

It was found also that the corrosion speed decreased about 66% for the steel covered with NbN at 0V compared to the uncovered steel.

However when bias voltage was raised to -100V, the corrosion speed was three times higher, compared to the NbN covering at 0V, which in turn shows the harmful effect of bias voltage.

In the degradation of NbN films. From the results of the present study the way is now opened to the possibility of applying Nitride NbN based coatings as an alternative solution to corrosion of materials.

**Key Words:** Niobium nitride, magnetron sputtering, electrochemical impedance spectroscopy, tafel polarization curves, bias voltage.

## 1. Introducción

A nivel industrial a finales de 1960 se fabricaron películas de NbN por la técnica de sputtering, para producir superconductores de alta temperatura [1]. En los 80's, se estudió el NbN como un recubrimiento resistente al desgaste [2,4], posteriormente en los



Figura 1. a) Fresa madre recubierta con TiAlN

90's, después de la introducción de super-redes, los recubrimientos de NbN fueron utilizados como capa de acople.

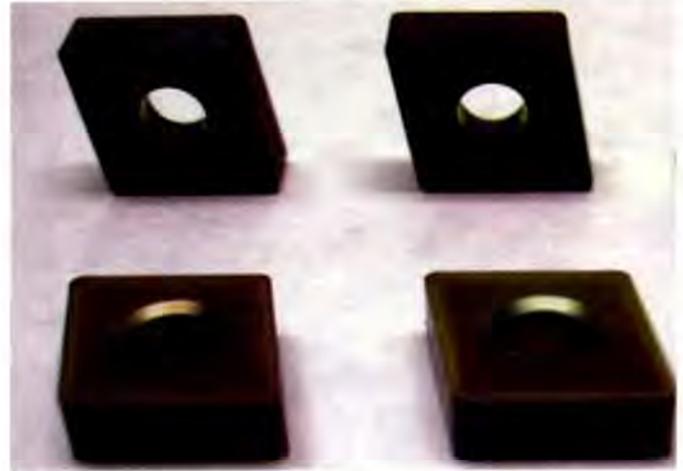
El NbN es un material muy interesante por su alta dureza y resistencia al desgaste, elevado su punto de fusión, estabilidad térmica y química con propiedades super-conductoras [3].

En un futuro se espera aplicar recubrimientos de NbN a piezas similares presentadas en las figuras 1a y 1b. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del voltaje de polarización (*bias*) r.f. sobre las propiedades electroquímicas de las películas de NbN, depositadas por la técnica de *magnetron sputtering* r.f. reactivo.

La estructura cristalográfica fue determinada por difracción de rayos X (XRD), los enlaces presentes en las películas fueron examinados por medio de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), las propiedades electroquímicas con Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel.

### Detalles Experimentales

Para su posterior análisis, se depositaron recubrimientos de NbN sobre muestras de silicio (100) y de acero AISI 304, utilizando la técnica magnetron sputtering en la planta piloto del CDT - ASTIN, SENA Regional Valle, se empleó una fuente r.f. (13,56 MHz) y un blanco de Nb con un diámetro de 10 cm y una pureza de 99,9%.



b) Insertos de WC Recubiertos con TiAlN

Los parámetros de deposición utilizados fueron: una potencia de 400 W, los voltajes bias de 0, -50, -75, y -100V, y la temperatura del sustrato de 300°C, con una mezcla de gases del 76% de Ar y 24% de N<sub>2</sub>, a una presión de trabajo de 6x10<sup>-3</sup> mbar.

Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractómetro *D8 Advance de Bruker* en el modo de haz rasante.

Los análisis de las películas por espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR), se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu 8000 en un rango de frecuencias entre 350–4600 cm<sup>-1</sup> en modo de transmitancia, el cual utiliza una fuente cerámica tipo Nerst.

La caracterización electroquímica se realizó en un equipo *Gamry PC-14* mediante las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y medidas de polarización (Tafel), a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1cm<sup>2</sup>, 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, se obtuvieron realizando 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 -0,25V a 0,25V.

## Resultados y Discusión

### Análisis de XRD

En la Figura 2 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para las películas de NbN que fueron depositadas a -50 V. Se presentan las estructuras cúbicas y hexagonal, formando como resultado una mezcla de fases de los sistemas cúbico y hexagonal (hcp) del NbN, lo cual está de acuerdo con los resultados de Wong *et al.* [5].

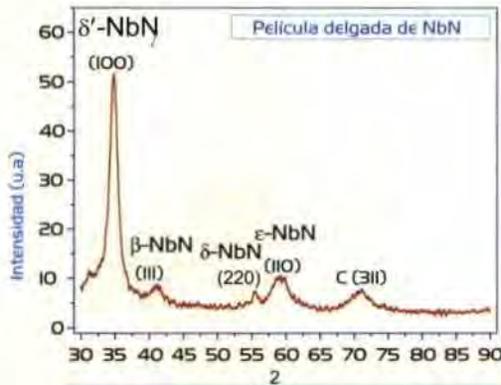


Figura 2. Espectro XRD obtenido para una película de NbN depositada con -50V

Las anteriores fases se pueden calificar como  $\delta$ -NbN cúbica, y  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N y  $\delta'$ -NbN hexagonales. En estos espectros, se asocia el máximo de intensidad en 34,84° a la formación de la fase  $\delta'$ -NbN que exhibe una fuerte orientación en el plano (100); para el máximo en 41,16° se tiene la fase hcp  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N que se reporta en la orientación (111); la fase hcp  $\epsilon$ -Nb<sub>2</sub>N se presenta en 59,20° para el plano (110); la fase  $\delta$ -NbN con el plano (220), para 55,38°; y la formación de la fase tetragonal distorsionada cúbica centrada en las caras (fcc) con una orientación cristalográfica c(311) para  $2\theta = 71.10^\circ$  [3,6].

### Análisis de FTIR

Debido a que el silicio es transparente al IR, se realizan los análisis de FTIR en las películas depositadas sobre sustratos de Si (100). Se observan numerosas bandas en la región del infrarrojo cercano, y las más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes al NbN y NbO consistentes con los diagramas de nivel de energía de acuerdo con Azuma *et al.* [7].

En la Figura 3 se identifica principalmente un pico alre-

dedor de 600 cm<sup>-1</sup> asociado a la transición  $d^1\Sigma^-b^{-1}\Sigma^+$  de la fase  $\delta'$ -NbN; el pico presente alrededor de 1112 cm<sup>-1</sup> se asocia a la transición  $d^1\Sigma^+-A^3\Sigma^-$ ; y otras como  $4\Gamma-4\Sigma$  y NbO<sup>18</sup> alrededor de 974 y 732 cm<sup>-1</sup> respectivamente, asociadas a posibles óxidos presentes [8]. Se observa que el voltaje acelerador crea un desplazamiento del modo asociado a la transición  $d^1\Sigma^-b^{-1}\Sigma^+$  en la película crecida con 0, -50, -75, y muy poco en la de -100V.

En general, se encuentra en la literatura que el voltaje *bias* tiene una fuerte influencia sobre los modos activos de vibración asociados a los enlaces presentes en las películas, debido a los cambios producidos por el bias, lo cual fue comprobado y confirmado en este caso, donde las películas de Nitruro de Niobio con -100V (Figura 3d) presentan poca presencia de la fase  $\delta'$  de NbN, de esta manera se prevé el efecto en la resistencia a la corrosión.

Figura 3. Espectros de IR obtenidos para películas de NbN depositadas a diferentes voltajes de polarización

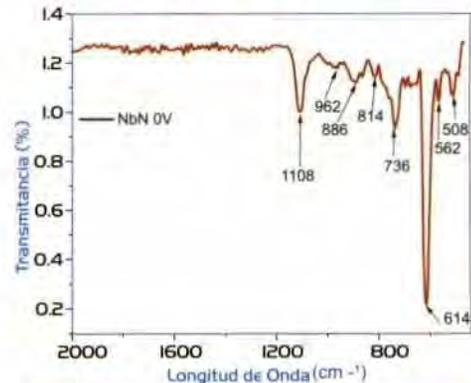


Figura 3a) Espectro FTIR obtenido para una película de NbN depositada con 0V

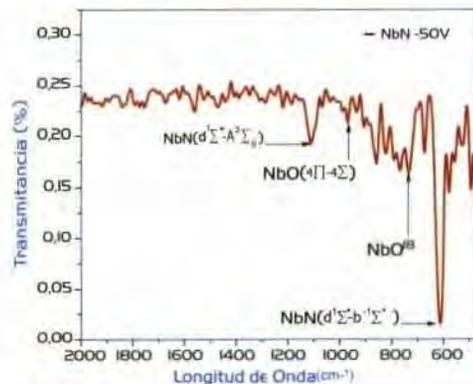


Figura 3b) Espectro FTIR obtenido para una película de NbN depositada con -50V

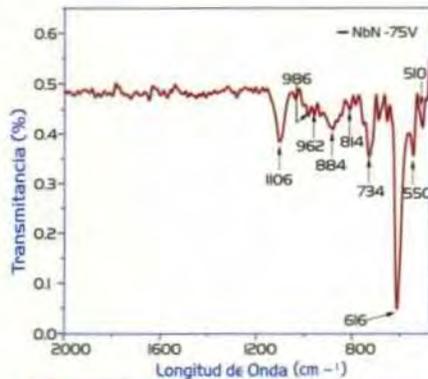


Figura 3c) Espectro FTIR obtenido para una película de NbN depositada con -75V

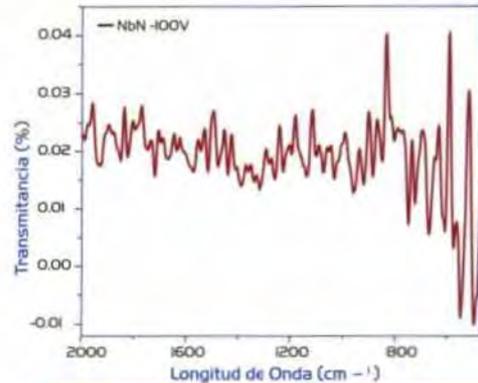


Figura 3d) Espectro FTIR obtenido para una película de NbN depositada con -100V

### Análisis de EIS y Curvas de Polarización Tafel

En la Figura 4 se observa el diagrama de Nyquist correspondiente al sustrato y los recubrimientos de NbN. Para simular lo que está pasando en la interfaz de todos los recubrimientos obtenidos, se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles [9], el cual nos dice que la capacidad de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [10].

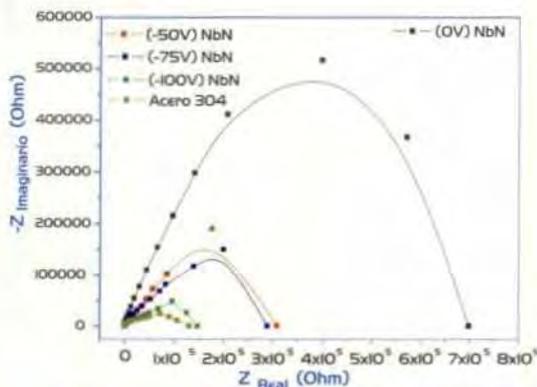
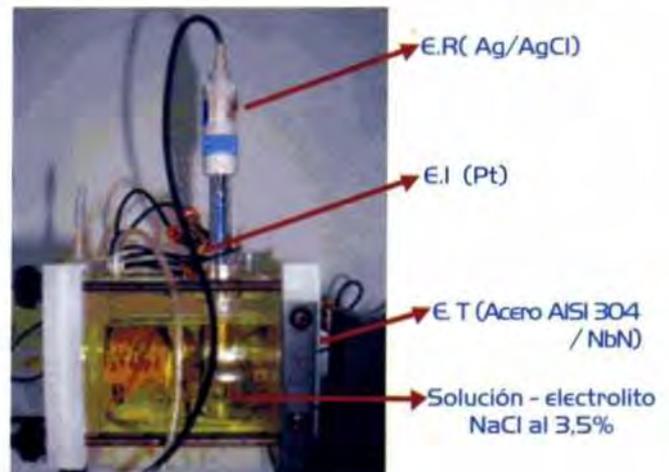


Figura 4. Curvas de EIS para acero sin recubrimiento y con NbN con diferentes voltajes bias

Los valores de resistencia a la polarización ( $R_p$ ) van disminuyendo a medida que se aumenta el voltaje bias. 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 espectroscopia de impedancias y las curvas de polarización Tafel, se usaron para calcular las velocidades de corrosión, en la Figura 5 se presenta la imagen del montaje experimental de la celda y en la Figura 6 el circuito equivalente del modelo experimental.



Detalles Experimentales	
Temperatura (°C)	27
Volumen (ml)	500
Área Superficial (cm <sup>2</sup> )	1
Voltaje (mV)	20
Rango de Frecuencia (Hz)	10 <sup>-3</sup> - 10 <sup>5</sup>

Figura 5. Imagen del montaje experimental de la celda de Randles

Tabla I Parámetros electroquímicos del sustrato y el NbN

	Acero 304	NbN (0 V)	NbN (-50V)	NbN (-75V)	NbN (-100V)
Velocidad de Corrosión (mpy)	55,96 x 10 <sup>-3</sup>	19,06 x 10 <sup>-3</sup>	33,00 x 10 <sup>-3</sup>	38,65 x 10 <sup>-3</sup>	44,00 x 10 <sup>-3</sup>
Resistencia a la Polarización (KΩ)	13,82	69,57	32,12	28,42	15,23

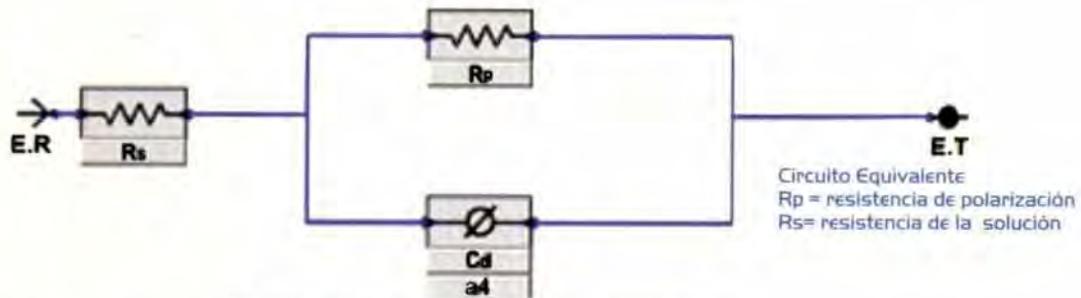


Figura 6. Circuito equivalente del modelo experimental.

En la Figura 7 se muestran las curvas de polarización Tafel. Estas curvas nos permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada caso, las cuales son necesarias para calcular un valor acertado de la velocidad de corrosión para cada uno de los casos estudiados.

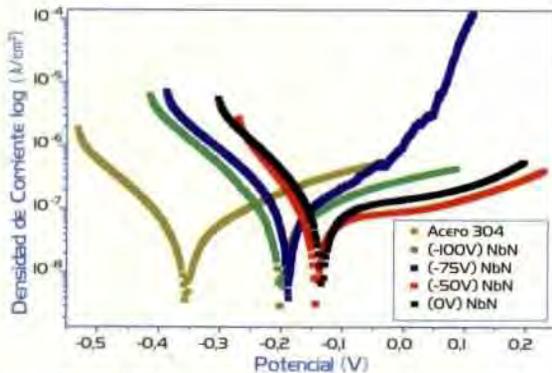


Figura 7. Curvas de polarización Tafel para acero sin recubrimiento y con NbN en diferentes volajes bias

Podemos observar que el NbN depositado a un *bias* entre 0 y -100 V tiene un desplazamiento hacia la derecha con respecto al acero, lo que indica que se ha generado un potencial de corrosión más protector que el sustrato [10].

De otro lado, podemos observar que el acero con NbN depositado a un *bias* de -100V, presenta un amplio desplazamiento hacia la izquierda, indicando una mayor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada.

Lo anterior, se debe a las porosidades producidas en el recubrimiento, por el bombardeo iónico a voltajes altos de polarización. Sin embargo, los recubrimientos se pasivan generando una capa protectora que hace que se comporten mejor frente a fenómenos corrosivos, a diferencia del acero 304.

## Conclusiones

De los resultados obtenidos en este trabajo, podemos decir que el sistema NbN depositado en forma de película delgada sobre sustratos de acero AISI 304 presenta buena resistencia frente a la corrosión en medios agresivos.

En los análisis de EIS y curvas de polarización Tafel, se determinó que los recubrimientos de NbN depositados a 0 V r.f, incrementaron 5 veces la resistencia a la polarización con respecto al sustrato de acero AISI 304; por otro lado, ocurre un incremento en la velocidad de corrosión en 56% con las películas de NbN a -100V comparadas con las películas de NbN depositadas a 0V, mostrando el efecto nocivo en el voltaje de polarización (*bias*) sobre las películas de NbN. De esta manera, reportamos que el NbN como recubrimiento duro es una alternativa viable para la solución de problemas corrosivos en el sector industrial específicamente metalmeccánica, del plástico y demás.

## Referencias

- [1] E.I. Alessandrini, et al., J. Vac. Sci. Technol. 8 (1) 188-191 (1971).
- [2] I.L. Singer, et al Thin Solid Films 107 207-215 (1983).
- [3] M. Fenker et al., Surface and Coatings Technology 163 164 169 - 175, (2003).
- [4] J. M. Molarius, et al., Surf. Coat. Technol. 33 117-132, (1987).
- [5] M.S. Wong, et al., J. Vac. Sci. Technol. A 11 1528 (1993).
- [6] G.A. Fontalvo et al., Surf. Coat. Technol. (2007).
- [7] Y. Azuma, et. al., J. Chem. Phys. 100, 4133-4155 (1994).
- [8] R. S. Ram. et. al., Journal of Molecular Spectroscopy 201, 267-279 (2000).
- [9] J.E.B. Randles, Discuss. Faraday Soc., 11, 1 (1947).
- [10] H. Schäfer, et. al. Corrosion Science