

EVALUACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL VOLTAJE BIAS SOBRE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Al-Nb-N

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF BIAS VOLTAGE ON THE CORROSION RESISTANCE OF Al-Nb-N THIN FILMS

JAHIR NIETO

Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-ASTIN SENA, Cali – Colombia, jenieta@sena.edu.co

JULIO CAICEDO

Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali – Colombia, jcesarca@calima.univalle.edu.co

CÉSAR AMAYA

Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-ASTIN SENA, Cali – Colombia, c_amaya@misena.edu.co
Grupo de Películas Delgadas, Universidad del Valle, Cali – Colombia,

HENRY MORENO

Laboratorio de Recubrimientos Duros, CDT-ASTIN SENA, Cali – Colombia, lhmoreno@sena.edu.co

WILLIAM APERADOR

Ingeniería Mecánica, Escuela Colombiana de Ingeniería - Julio Garavito. william.aperador@escuelaing.edu.co

LILIANA TIRADO

Laboratorio de Optoelectrónica, Universidad del Quindío, Armenia – Colombia, litirado@uniquindio.edu.co

GILBERTO BEJARANO

Grupo de Corrosión y Protección, Universidad de Antioquia, gbejarano@udea.edu.co

Recibido para revisar Febrero 6 de 2009, aceptado Mayo 21 de 2009, versión final Julio 27 de 2009

RESUMEN: Se depositaron películas delgadas de Nitruro de Niobio (NbN) y Nitruro de Niobio Aluminio (Al-Nb-N) sobre sustratos de silicio (100) y de acero AISI 4140 mediante un sistema multi-blanco magnetron *sputtering* con r.f. (13.56 MHz), a partir de blancos de Nb y de Al de alta pureza (99.99%) en una atmósfera de Ar/N₂, para diferentes voltajes de polarización del sustrato, con el fin de estudiar su efecto sobre la estructura cristalina y las propiedades electroquímicas. El acero 4140 se utiliza ampliamente en la fabricación de partes de máquinas con durezas entre 25-35 Rockwell C, pero presenta la desventaja de que su vida útil se ve limitada por su baja resistencia al desgaste y a la corrosión. El patrón de XRD muestra de manera predominante los picos de Bragg de los planos (200) de la fase FCC del AlNbN, (200) de la fase hexagonal δ' -NbN y (200) de la fase hexagonal del AlN. Mediante análisis de FTIR se pudo determinar los modos activos asociados a los enlaces Nb-N, Al-N y Al-Nb-N. Se caracterizaron muestras de acero AISI 4140 con y sin recubrimiento de AlNbN mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. Se encontró una dependencia del voltaje de polarización sobre velocidad de corrosión para películas de Al-Nb-N.

PALABRAS CLAVE: Nitruro de niobio aluminio, magnetron sputtering, electroquímica, corrosión

ABSTRACT: Niobium Nitride (NbN) and Aluminum Niobium Nitride (Al-Nb-N) thin films were deposited on silicon (100) and steel AISI 4140 substrates through a multi-target r.f. (13.56 MHz) magnetron sputtering system.

The target where made using 4N purity Nb and Al and the growth was performed under a gas mixture of Ar/N₂, for different substrate polarization voltages, in order to study the effect of polarization voltage on the crystalline structure and electrochemical properties. Steel 4140 is widely used for fabrication of machines components with hardness between 28 and 38 Rockwell C, however life time of this steel is limited by its low wear and corrosion resistance. The XRD pattern of the sample showed predominantly Bragg peaks for the planes (200) corresponding to FCC phase of the AlNbN, hexagonal-δ'NbN phase and hexagonal AlN phase. The FTIR analysis showed vibrational modes associated with Nb-N, Al-N and Al-Nb-N bounds. The steel AISI 4140 with and without AlNbN coating were characterized through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization curves. As a result of this work it was found a voltage polarization dependence on speed corrosion for Nb-N and Al-Nb-N films.

KEYWORDS: Aluminum niobium nitride, magnetron sputtering, electrochemistry, corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

En años pasados, en la década de los 70's, se sintetizaron, mediante la técnica de *sputtering*, las primeras películas basadas en Niobio, con elementos como el nitrógeno o el carbono. Para estas aleaciones se encontraron aplicaciones potenciales en la producción de superconductores de alta temperatura [1] y aplicaciones en recubrimientos resistente al desgaste [2, 3]. A finales de los 90's y principios del 2000 se introdujo al NbN elementos como Al, Ti y C, generando un material ternario el cual evidenció mejores propiedades mecánicas, tribológicas y electroquímicas. La utilización de dos fuentes espacialmente separadas permite obtener películas de Al-Nb-N en un menor tiempo comparada con el método tradicional, así como también permite cubrir una mayor área de los sustratos o piezas [4]. Otra ventaja es que permite la utilización de sustratos relativamente más grandes, útiles para la industria [5]. Este y otros métodos similares, algunos más rápidos, utilizados para la obtención de esos materiales ternarios que contienen Nb, son cada vez más importantes, no sólo para estudiar la dinámica de crecimiento de películas basadas en Al-Nb-N, sino también para determinar la presencia de posibles nuevas fases ternarias, y estudiar la descomposición de fases o reacción en las fronteras de grano en sistemas multi-compuestos. Se busca alcanzar el desarrollo de recubrimientos que, frente al medio ambiente, presenten excelentes propiedades fisicoquímicas [6]. Los principales alcances de diferentes estudios se enfocan en investigar la formación

del sistema Al_xNb_{1-x}N, mientras se mantiene al mismo tiempo la estructura metaestable B1 (AlNbN con estructura cúbica centrada en las caras FCC), estudiando los modos de crecimiento de la película ternaria y la estabilidad o descomposición de la fase. Este análisis se puede realizar analizando películas epitaxiales mediante técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) [7]. El objetivo de este trabajo consiste en estudiar el efecto del voltaje de polarización (*bias voltage*) r.f. sobre las propiedades fisicoquímicas y electro-químicas de películas de AlNbN, 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 espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y las propiedades electroquímicas con espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel. Además, se logró comparar la respuesta a la corrosión que presenta el NbN cuando se le ha incorporado Al, formando el sistema Al-Nb-N.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las películas de Al_xNb_{1-x}N fueron crecidas sobre dos diferentes sustratos: silicio (100) y acero AISI 4140 de baja aleación, con el cual se fabrican diversas partes de máquinas y equipos, muchos de ellos sujetos a ambientes corrosivos. Para la deposición de las películas se utilizó la

técnica del magnetrón *sputtering* r.f. empleando blancos de Nb y de Al, con diámetro de 10 cm y pureza de 99.9%. Los parámetros de deposición fueron: potencia de 400 W para el Al y 350 W para el Nb, el voltaje *bias* se varió entre 0, -50, -75, y -100V, la temperatura del sustrato fue de 300°C, con una mezcla de gases con 76% de Ar y 24% de N₂, a una presión de trabajo de 6x10⁻³ mbar. Para determinar la estructura cristalina se empleó un difractor D8 Advance de Bruker con tubo de ánodo de Cu, filtro de Ni y monocromador de grafito a la entrada del detector de centelleo, en el modo de haz rasante.

Se utilizó la línea K α del Cu (0.154 nm). Los análisis de las películas por espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), se llevaron a cabo con un espectrómetro Shimadzu 8000 (350 – 4600 cm⁻¹) 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 Espectroscopía 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 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 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. Por último se evidenció el proceso de degradación de la película de Al-Nb-N como función del ataque de la solución de NaCl mediante un microscopio óptico Olympus PME-3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para realizar el estudio de la influencia del voltaje *bias* de polarización en las películas de Al-Nb-N, este se varió tomando los valores 0, -50, -75 y -100 V r.f dejando fijos todos los demás parámetros de deposición.

3.1 Análisis de XRD

En la figura 1 se muestra el difractograma de rayos X obtenido para las películas de Al_xNb_{1-x}N que fueron depositadas a -50 V. Se observan las difracciones correspondientes a planos cristalográficos de las estructuras cúbica y hexagonal (hcp), formando como resultado una mezcla de fases de los compuestos AlNbN, NbN y AlN, lo cual está de acuerdo con los resultados de Wong *et al.* [8] y M. Lechthaler *et al.* [9].

Las anteriores fases se pueden calificar como B1 cúbica FCC para el AlNbN, δ' -NbN y AlN wurzita hexagonales. En estos difractogramas se asocia el máximo de intensidad en 41.04° a la formación de la fase B1 del AlNbN, que exhibe una fuerte orientación en el plano (200); para el máximo en 35.31° se tiene la fase δ' -NbN (100), y la fase hcp del ϵ -AlN se presenta en 54.35° para el plano (220) [4].

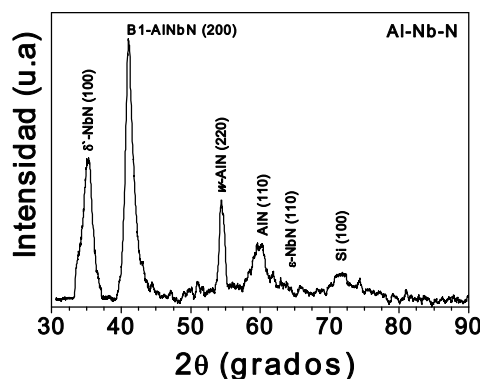


Figura 1. Espectro XRD obtenido para una película de Al-Nb-N crecida con un bias de -50V

Figure 1. Obtained XRD spectra of Al-Nb-N grown with a bias of -50 V

3.2 Análisis de FTIR

Entendiendo que el silicio es transparente al IR, se realizan los análisis de FTIR en las películas depositadas sobre sustratos de Si (100). En la figura 2 se observan numerosas bandas en la región del infrarrojo cercano y medio. Las más relevantes están asociadas con las vibraciones correspondientes a NbN, ϵ -AlN y AlNbN consistentes con los diagramas para el nivel

energético de acuerdo con Azuma *et al.* [10] Se identifica principalmente una banda alrededor de 1050 cm^{-1} asociada a la transición correspondiente a los enlaces $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}\text{N}$. También se encuentra un modo activo de vibración alrededor de 600 cm^{-1} para los enlaces Nb-N así como también exhibe un banda de transición referente al Al-N alrededor de 680 cm^{-1} . Las demás bandas emergentes están asociadas a posibles óxidos presentes [10, 11]. Se observa que el voltaje acelerador crea un desplazamiento del modo reportado para el $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}\text{N}$ en la película crecida con -50 V . 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 bombardeo iónico.

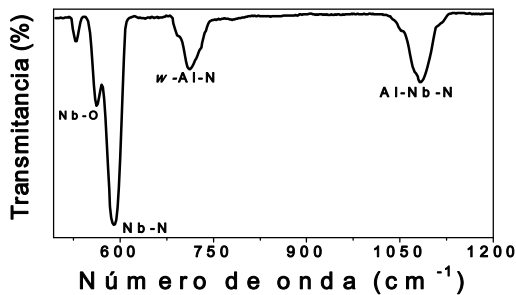


Figura 2. Espectro FTIR obtenido para una película de Al-Nb-N depositada con un bias de -50V

Figure 2. Obtained FTIR spectra for a Al-Nb-N film deposited by a bias of -50 V

3.3 Análisis de EIS y curvas de polarización Tafel

En la figura 3 se observa el diagrama de Nyquist correspondiente al sustrato y a los recubrimientos de $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}\text{N}$. Para simular lo que ocurre en la interfaz de todos los recubrimientos obtenidos se utilizó el circuito que corresponde a la celda de Randles [13] ampliamente aceptada para esta descripción, el cual nos dice que la capacitancia de la doble capa está en paralelo con la impedancia debido a la reacción de traslado de iones [14].

Los valores de resistencia a la polarización (R_p) van disminuyendo a medida que se aumenta el voltaje *bias*.

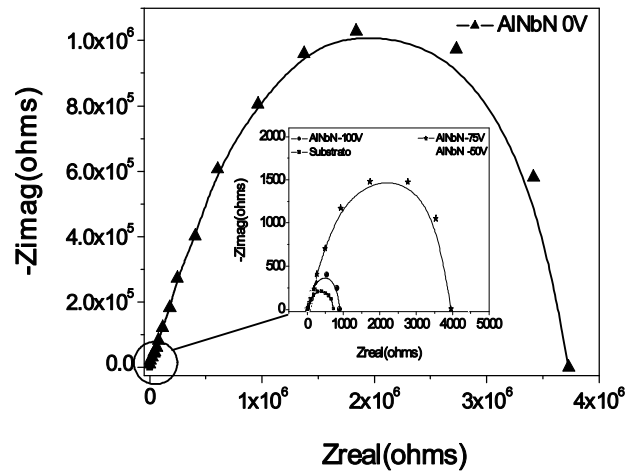


Figura 3. Curvas de EIS para muestras de acero 4140 sin recubrimiento y con AlNbN con diferentes voltajes *bias*

Figure 3. EIS curves for 4140 steel probes without coating and coated with AlNbN for different bias voltage

Los valores de la resistencia a la polarización, 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, mientras que las curvas de polarización Tafel se usaron para calcular las velocidades de corrosión.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos V_c , velocidad de corrosión en mpy (m/año), y R_p , resistencia a la polarización, del sustrato (sin recubrimiento) y con recubrimiento de $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}\text{N}$ a diferentes voltajes de polarización.

Table 1. Electrochemical parameter V_c , corrosion speed in mpy (m/year), and R_p polarization resistance of substrate (without coating) and coated with $\text{Al}_x\text{Nb}_{1-x}\text{N}$ for different polarization voltages.

Acero 4140	Sin recubrir	0V	-50V	-75V
V_c [mpy]	18.84	6.9×10^{-3}	3.56	3.99
R_p [KΩ]	6.5×10^2	3.7×10^6	8.9×10^3	3.9×10^3

En la figura 4 se presentan las curvas de polarización Tafel. Estas curvas 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. Podemos observar que el $Al_xNb_{1-x}N$ depositado a un *bias* entre 0 y -100 V, tiene un desplazamiento hacia la derecha y hacia la zona superior de la gráfica con respecto al acero, lo que indica que se ha generado un potencial de corrosión más protector que el sustrato [14].

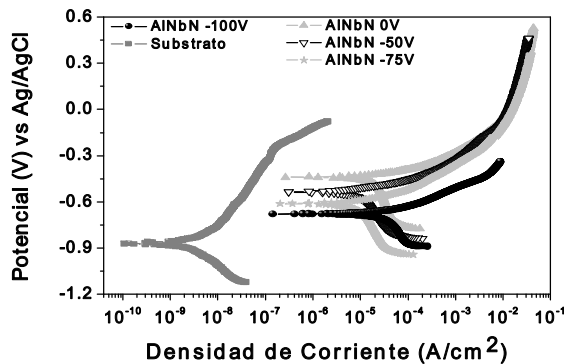


Figura 4. Curvas de polarización Tafel para las muestras de acero 4140 sin recubrimiento y con Al-Nb-N con diferentes voltajes *bias*

Figure 4. Tafel polarization curves for 4140 steel probes without coating and coated with Al-Nb-N for different bias voltages

De otro lado podemos observar que el acero con Al-Nb-N 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 4140. 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 voltaje *bias* en las películas de $Al_xNb_{1-x}N$. En esta gráfica se puede observar la dependencia sistemática del voltaje polarizador frente a la R_p , dado que para el sustrato de acero 4140 sin película se percibe muy baja resistencia a ser polarizada la

superficie del mismo, a diferencia del acero recubierto con un bias de -100V; pero si se analiza la película depositada con bias de 0V, ésta posee 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 un bias de -100V, donde encontramos una reducción en la velocidad de corrosión menor; pero si se analiza el recubrimiento con 0V este presenta menor V_c que todas las muestras del sistema, como corresponde a la discusión planteada en este artículo.

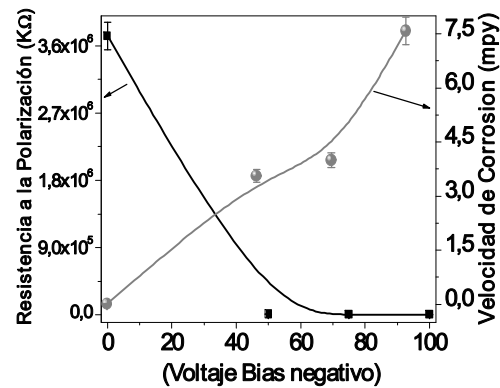


Figura 5. Curvas de resistencia a la polarización (R_p) y velocidad de corrosión (V_c) frente al voltaje bias aplicado al sustrato; para el acero 4140 sin recubrimiento y recubierto con películas de Al-Nb-N.

Figure 5. Polarization resistance curves (R_p) and corrosion Speedy (V_c) vs. the substrate bias voltage for the 4140 steel without coating and coated with Al-Nb-N.

3.4 Análisis de microscopía óptica

En la figura 6 se evidencia el proceso de degradación de la película de $Al_xNb_{1-x}N$ como función del ataque de la solución de NaCl analizado mediante microscopía óptica. En estas imágenes se nota claramente el ataque superficial que sufre el sustrato de acero 4140 sin recubrimiento (figura 6a) y el sustrato recubierto con cada unas de las películas (figuras 6b, 6c, 6d y 6e). tando así una superficie poco degradada.

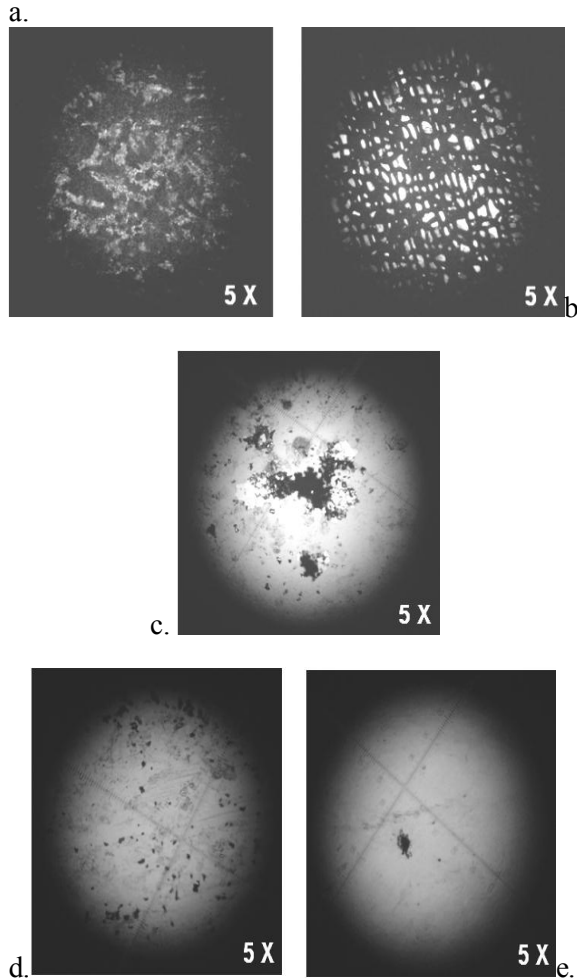


Figura 6. Imágenes de microscopía óptica del proceso de degradación de la película de Al-Nb-N depositadas con diferentes valores de voltaje *bias* (a) acero 4140, (b) -100V, (c) -75V, (d) -50V y (e) 0V

Figure 6. Optical microscopy images of degradation process of Al-Nb-N films deposited by different bias voltage (a) steel 4140, (b) -100V, (c) -75V, (d) -50V y (e) 0V

El ataque corrosivo origina un daño catastrófico en la superficie del sustrato, además genera daños por picadura y rotura de la continuidad de las películas como se muestran en las figuras 6b, 6c y 6d incrementado drásticamente la velocidad de corrosión como se demostró en la figura 5. Finalmente se observa que la película depositada con 0V (figura 6e) ofrece mayor resistencia al ataque. En la figura 7 puede observarse el efecto de la adición de Al en el comportamiento frente a la velocidad de corrosión. Dado que el aluminio

desplaza de forma sustitucional a algunos iones del Nb para formar una estructura estable tipo B1, presenta una variación en la electronegatividad general de la molécula de $Al_xNb_{1-x}N$. Esta variación se evidencia en una respuesta energética diferente debido a que el aluminio exhibe una electronegatividad de 1.61 a diferencia del Nb que es de 1.60. De este modo ocurre un desplazamiento de la curva, para valores bajos de voltaje *bias* (0V y -50V); presentando mayor resistencia a la corrosión cuando los iones polarizan la superficie de la película de $Al_xNb_{1-x}N$ con respecto a las películas de Nb-N [15].

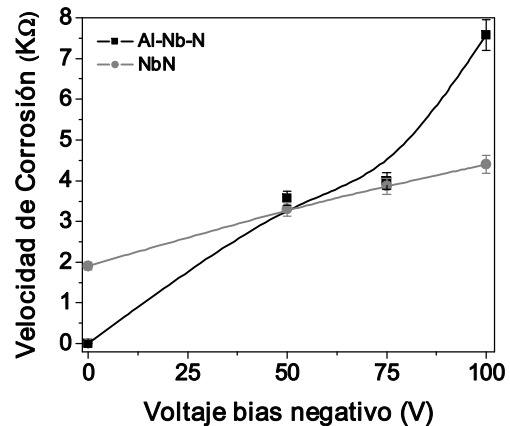


Figura 7. Velocidad de corrosión en función del voltaje *bias* para Nb-N y Al-Nb-N

Figure 7. Corrosion speed (Vc) as function of bias voltage for Nb-N and Al-Nb-N

4. CONCLUSIONES

Se depositaron películas de $Al_xNb_{1-x}N$ por r.f. magnetron *sputtering* sobre sustratos de acero 4140 para estudiar el efecto del potencial polarizador del sustrato sobre el comportamiento a la corrosión. De los análisis de XRD se determinó que las películas de $Al_xNb_{1-x}N$ presentan la fase B1 estequiométrica, la cual es muy protectora de acuerdo a los resultados de EIS y curvas de polarización Tafel. Se encontró que los recubrimientos depositados con 0V alcanzaron los mayores valores de resistencia a la polarización, incrementándose en 4 órdenes de magnitud con respecto al acero 4140 y presentaron una

reducción de un 60 % en la velocidad de corrosión comparada con el acero sin recubrir, mostrando el efecto nocivo del voltaje de polarización (*bias*) sobre las películas de $Al_xNb_{1-x}N$.

Se demostró que al introducir iones de Al en la molécula de Nb-N se forman películas con una fase estable $Al_xNb_{1-x}N$ tipo B1, la cual exhibe mejor respuesta frente a la corrosión que las películas de NbN, cuando se trabaja en un rango de 0V y -50V. La mejor respuesta a la corrosión está directamente relacionada con la formación y permanencia de la fase B1. Finalmente, este trabajo nos permite afirmar que la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 puede incrementarse sustancialmente mediante la utilización de recubrimientos $Al_xNb_{1-x}N$ aplicando voltajes de polarización entre 0V y -50V, lo cual representa una gran alternativa para la aplicación de este acero de bajo costo en medios ligeramente corrosivos

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con el apoyo del CDT ASTIN-SENA y del Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, CENM, bajo el contrato RC-043-2005 suscrito con COLCIENCIAS.

REFERENCIAS

- [1] ALESSANDRINI, E.I., SADAGOPAN, V. AND LAIBOWITZ, R.B. Relationship between Structure and Sputtering Parameters in NbN Films, *J. Vac. Sci. Technol.* **8** (1), 188–191, 1971
- [2] SINGERA, I.L., BOLSTERA, R.N., WOLFA, S.A., SKELTONA, E.F. AND JEFFRIESB R.A. Abrasion resistance, microhardness and microstructures of single-phase niobium nitride films. *Thin Solid Films* **107**, 207–215, 1983
- [3] MOLARIUS, J.M., KORHONEN, A.S., HARJU, E. AND LAPPALAINEN, R. Comparison of cutting performance of ion-plated NbN, ZrN, TiN and (Ti, Al)N coatings, *Surf. Coat. Technol.* **33**, 117–132, 1987.
- [4] SAUNDERS, N., MIODOWNIK, A.P., RANGIHA, J. Use of vapour co-deposited thin films containing concentration gradients in the rapid assessment of phase equilibria in binary and ternary alloy systems. *J. Mater. Sci. Lett.* **6**, 1179–1188, 1987
- [5] SELINDER, T.I., MILLER, D.J., GRAY, K.E., SARDELA, M.R.J., HULTMAN, L. Phase formation and microstructure of $Nb_{1-x}Al_xN$ alloy films grown on MgO (001) by reactive sputtering: a new ternary phase. *Vacuum* **46** (12) 1401-1406, 1995.
- [6] XIAO-DONG WANG, HIPPS, K.W., DICKINSON, J.T., URSULA M. Amorphous or nanocrystalline AlN thin films formed from AlN: H, *J. Mater Res.*, **9**, 1449–1455, 1994.
- [7] HARISH, C., BARSHILIA, B., DEEPTHI, K.S., RAJAM, K., PREET B., SUJEET C. Structure and properties of reactive direct current magnetron sputtered niobium aluminium nitride coatings, *Journal of Mater. Research* **25**, 1258-1268, 2008.
- [8] WONG, M.S., SPROUL, W.D., CHU, X. AND BARNETT S.A. Reactive magnetron sputter deposition of niobium nitride films, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, (A) 1528–1536, 1993.
- [9] LECHTHALER, M. AND NEFF, F. Development and Properties of Advanced Nitride Coatings for Tooling Applications. *Proceedings. 36th ICMCTF 2009.*
- [10] AZUMA, Y., HUANG, G., LYNE, M.P.J., MERER, A.J. AND V.I. SRDANOV, V.I. Hyperfine Structure in High Spin Multiplicity Electronic States: Analysis of the B^4-X^4 - Transition of Gaseous NbO, *J. Chem. Phys.* **100**, 4133–4155, 1994.

- [11] CHEN, M., WANG, X. AND QIN, Q. Characterization of the products generated from laser ablation of Nb_2O_5 using matrix isolation FTIR spectroscopy. *Applied Surface Science*, 156, 16-20(5), 2000
- [12] RAM, R.S., RINSKOPF, N., LIÉVIN, J. AND BERNATH P.F. Fourier transform emission spectroscopy and ab initio calculations on NbC, *Journal of Molecular Spectroscopy* 201, 267–279, 2000.
- [13] RANGLES, J.E.B. Surface tension of dilute acid solutions. *Discuss. Faraday Soc.* 1, 11, 1947.
- [14] SCHÄFER, H. AND STOCK H.R. Improving the corrosion protection of aluminum alloys using reactive magnetron sputtering., *Corrosion Science* 47, 953–960, 2005.
- [15] NIETO, J., CAICEDO, J.C, AMAYA, C., APERADOR, W. MORENO, H., PEÑAFIEL, J.A. AND TIRADO-MEJÍA, L. Efecto del Voltaje de Polarización Sobre la Resistencia a la Corrosión de Películas de Nitruro de Niobio (NbN) *Revista Colombiana de Física*, 41-1, 2009.