

Erosion corrosion of alumina thin films deposited on AISI 4140 and obtained by varying potential bias

Willian Aperador-Chaparro^{1*}, César Amaya^{2,3}, Jorge H. Bautista-Ruiz⁴

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Militar Nueva Granada. Carrera 11 N° 101-80. Bogotá, Colombia. Fax:+57 (1) 6343200.

²Grupo películas delgadas, Universidad del Valle. Calle 13 N° 100-00. Cali, Colombia.

³Laboratorio de Recubrimientos Duros CDT ASTIN SENA. Cali, Colombia.

⁴Departamento de Física, Universidad Francisco de Paula Santander. Av. Gran Colombia N° 12E-96. Colsag, San José de Cúcuta, Colombia.

*g.ing.materiales@gmail.com

Abstract

This paper presents the results variation of potential bias (0, -40, -60 and -100 V dc) of Al₂O₃ deposited on AISI 4140 steel substrates by magnetron sputtering method using a target DC reactive aluminum (99.9%) in an atmosphere composed of Ar/O₂ to a substrate constant temperature of 300°C. The coatings were evaluated compared to corrosion, erosion and erosion-corrosion an impact angle of 90° and a solution of 0.5 M NaCl and silica, analyzing the effect of potential bias (0, -40, -60 and -100 V dc) Al₂O₃ coatings. The electrochemical characterization was performed using the technique of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), optical microscopy (OM) was used to determine the morphology after the electrochemical evaluation. Nyquist diagrams for dynamic corrosion and erosion corrosion show a capacitive behavior with a high impedance module and two time constants. By decreasing the potential bias was generated an increased resistance to polarization, both for mechanisms dynamic corrosion and corrosion erosion.

Keywords: aluminum oxide, dynamic corrosion, erosion corrosion, erosion, steel AISI 4140.

Corrosión erosión de películas delgadas de Al₂O₃ depositadas sobre acero AISI 4140 y obtenidas por variación del potencial bias

Resumen

En este artículo, se presentan los resultados experimentales de la variación del potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.) del Al₂O₃, depositado sobre sustratos de acero AISI 4140 por el método de magnetron *sputtering* reactivo DC, empleando un blanco de aluminio (99,9%) en una atmósfera compuesta de Ar/O₂ a una temperatura constante de 300°C en el sustrato. Los recubrimientos fueron evaluados frente a fenómenos de corrosión, erosión y corrosión-erosión a un ángulo de impacto de 90°, y una solución compuesta por NaCl 0,5 M y sílice, analizando el efecto del potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.) de los recubrimientos Al₂O₃. La caracterización electroquímica se realizó mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Mediante microscopía óptica (MO) se determinó la morfología después de la evaluación electroquímica. Los diagramas de Nyquist para corrosión dinámica y corrosión erosión muestran un comportamiento capacitivo con un módulo de impedancia elevado y dos constantes de tiem-

po. Con respecto al potencial bias se observa que al disminuir el potencial bias se generó aumento de la resistencia a la polarización, en los mecanismos de corrosión dinámica y corrosión erosión.

Palabras clave: óxido de aluminio, corrosión dinámica, corrosión erosión, erosión, AISI 4140.

1. Introducción

El óxido de aluminio presenta buenas características como: baja conductividad térmica, buena resistencia a la corrosión y un alto coeficiente de expansión térmica, por lo que es comúnmente utilizado para aplicaciones como recubrimiento tipo barrera térmica en la industria aeronáutica [1, 2]. Los requerimientos relacionados con el rendimiento y con la resistencia al desgaste y a la corrosión exceden cada vez más los límites de los materiales convencionales. Las cerámicas de alta pureza de bases oxídicas y no oxídicas están ya muy lejos de la aún muy extendida definición según la cual la cerámica tiene un buena apariencia, posee dureza, y fragilidad [3-5].

La corrosión erosión es una aceleración en la velocidad de corrosión en un metal debido al movimiento relativo de un fluido corrosivo y la superficie del metal [6], si además el fluido presenta contenido de partículas sólidas en suspensión la tendencia es a incrementar el efecto erosivo causando deterioro en la superficie metálica.

Los recubrimientos duros se han convertido en la solución a problemas como la corrosión y el desgaste. La técnica deposición física de vapor (PVD), es uno de los procesos más utilizados para la obtención de recubrimientos duros, englobando cualquier proceso de crecimiento de recubrimientos en un ambiente de vacío que implique la deposición de átomos o moléculas en un sustrato [7]. Esta técnica permite evaporar por medios físicos el material que formará el recubrimiento y condensándolo sobre el sustrato, este proceso tiene la ventaja de poder aplicarse simultáneamente a conjuntos o piezas.

El TiN es el primer recubrimiento en ser utilizado en la industria del maquinado y sigue siendo el más reconocido. Este recubrimiento combina su alta dureza con propiedades de bajo coeficiente de fricción garantizando mayor vida en servicio, condiciones que lo hacen apto para su aplicación como recubrimiento en herramientas de corte. En 1986 los recubrimientos de TiN fueron modificados implementando los recubrimientos de TiAlN [8-10]. La incorporación de áto-

mos de aluminio (Al) dentro de la estructura cristalina del nitruro de titanio (TiN) no solo incrementan la resistencia a la oxidación por medio de la formación de una capa estable y compacta en la superficie sino que también contribuye a un significativo incremento en la dureza en comparación con el nitruro binario simple [11, 12]. El aluminio es electroquímicamente más activo que el acero y será corroído en el caso de un par galvánico por acoplamiento. Por lo tanto, los recubrimientos depositados por PVD, como los óxidos con alto contenido de aluminio (Al₂O₃) proporcionan alta resistencia al desgaste, operación en altas temperaturas de servicio, resistencia a la oxidación y baja conductividad térmica [13, 14].

El propósito de este trabajo fue estudiar la naturaleza electroquímica de recubrimientos monocapas de Al₂O₃ variación del potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.), con el fin de analizar su respuesta química en medios agresivos, el fenómeno de erosión y sinergismo corrosión-erosión. Este estudio permitió recopilar información suficiente de las monocapas, con el propósito de determinar la influencia del potencial bias en los diferentes fenómenos anteriormente relacionados.

2. Detalles experimentales

Monocapas de Al₂O₃ mediante variación del potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.) se depositaron sobre sustratos de acero AISI 4140 y sobre sustratos de silicio con orientación cristalográficas (100) para medidas estructurales y de composición química, los cuales fueron desengrasados por ultrasonido en una secuencia de 15 minutos con etanol y acetona. Los recubrimientos se obtuvieron mediante la técnica del magnetron *sputtering* multi-blanco en r.f (13,56 MHz) en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle (Colombia). Para la deposición de los recubrimientos se utilizaron blancos de 4 pulgadas de diámetro de Al con pureza del 99,9%.

La presión base al interior de la cámara de vacío fue de $7,0 \times 10^{-6}$ mbar. Antes de iniciar la deposición, los sustratos fueron sometidos a lim-

pieza por plasma durante 20 minutos en atmósfera de Ar a bias de -400 V en r.f. Durante el crecimiento, los gases de trabajo fueron una mezcla de Ar (93%) y N_2 (7%) con una presión total de trabajo de 6×10^{-3} mbar, temperatura del sustrato de 300°C , bias r.f del sustrato de -70 V y una potencia de 350 W. Para la deposición de las multicapas el blanco de aluminio fue periódicamente cubierto por el obturador, mientras el sustrato se mantenía bajo rotación circular en frente de los blancos para facilitar la formación de los recubrimientos.

Con el fin de estudiar la influencia de la sinergia entre la corrosión dinámica, erosión y corrosión erosión, de recubrimientos monocapas, se depositaron monocapas de Al_2O_3 variando el potencial bias entre 0 V y -100 V d.c. El espesor de los recubrimientos fue determinado mediante un perfilómetro DEKTAK 8000 con un diámetro de punta de $12 \pm 0,04$ μm a una longitud de barrido entre 1000 - 1200 μm . Para todas las muestras el espesor fue de $1,00 \pm 0,04$ μm .

En cuanto a la evaluación de la resistencia a la corrosión erosión, se utilizó un equipo tipo cilindro rotatorio que consta de un recipiente de vidrio en el cual va contenida la solución, una tapa de acrílico en la cual se disponen el electrodo de referencia (Ag/AgCl), el contra-electrodo (alambre de platino) y el porta-muestras con una área de exposición de la muestra de 1 cm^2 . Este porta-muestras se ubicó a un ángulo de impacto del fluido de 90° . Además, el equipo consta de un impulsor de HUMWPE (Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular) ajustado al eje de un motor que genera el movimiento de la solución y el impacto sobre la muestra (Figura 1) [9]. La velocidad de giro utilizada fue de 2780 rpm, proporcionando una velocidad lineal máxima de la partícula de 16 m s^{-1} .

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión dinámica y corrosión-erosión se utilizó un potencióstato-galvanostato Gamry modelo PCI-4 empleando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Se ubicaron las probetas bajo inmersión en una solución de NaCl $0,5$ M preparada con agua destilada y partículas de sílice (SiO_2) con tamaño de partícula entre 210 μm y 300 μm bajo una proporción del 20%wt con respecto al medio. La celda compuesta por un contra-electrodo (alambre de platino), un electro-

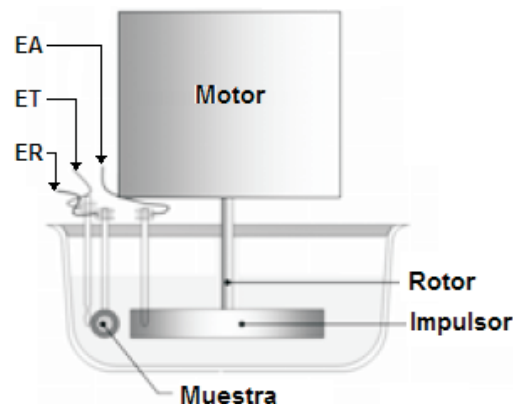


Figura 1. Esquema de dispositivo empleado en las pruebas de desgaste por corrosión-erosión, EA: Electrodo auxiliar, ET: Electrodo de trabajo, ER: Electrodo de referencia.

do de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo se utilizó el acero AISI 4140 sin recubrir y con película en monocapa. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron con barridos de frecuencia entre 100 kHz y $0,001$ Hz empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV y área expuesta de 1 cm^2 . Las normas utilizadas en los criterios de medición y cálculos corresponden a las ASTM G52 y G59 [15, 16]. Las muestras fueron sometidas a desgaste por erosión durante un tiempo total de exposición de 1440 minutos a temperatura de 25°C en una solución de NaCl $0,5$ M con partículas de sílice (SiO_2).

Para determinar la pérdida de peso debido a la erosión, las muestras se retiraron de la solución a intervalos de tiempo de 15 minutos, se limpiaron con un chorro de agua, se secaron con aire caliente y se pesaron en una balanza de precisión ($0,1$ mg). La evaluación del fenómeno erosivo se realizó utilizando protección catódica de 1 V catódico con respecto al potencial de circuito abierto del acero y el recubrimiento respectivamente de acuerdo a la norma ASTM G 119-93 [17], esta protección catódica garantizó daño superficial sólo por efecto de las partículas erosivas. Los fenómenos de degradación fueron observados con un microscopio de polarización marca Olympus BX 51 TF. En el desarrollo de la caracterización del crecimiento de las monocapas de Al_2O_3 se realizó mediante un microscopio electrónica de barrido (MEB), para este proceso se efectuó un corte de la sección transversal de las muestras con una punta de diamante, la cual permitió ana-

lizar mediante MEB, las características de crecimiento de las monocapas. Tanto la morfología de crecimiento como las características superficiales, se determinaron con un MEB Phenom FEI equipado con una luz óptica con un rango de magnificación de 525-24,000X y un detector de alta sensibilidad (multi-modo) para electrones retro-dispersados. El arreglo experimental en Difracción de Rayos X corresponde a Goniómetro PW3050/60 (θ/θ), manejado bajo un sistema XPERT-PRO usando una radiación monocromática de $\text{Cu-K}\alpha$ 1,54 Å, operado a 40 kV y 40 mA bajo condiciones de temperatura de 25°C. El barrido sobre la superficie fue realizado desde $2\theta = 20,01^\circ$ hasta $2\theta = 99,99^\circ$ con un paso $2\theta = 0,02^\circ$ a un tiempo de barrido de 1 segundo.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis por MEB

La Figura 2 presenta la imagen en sección transversal de una monocapa de Al_2O_3 (0 bias), El contraste más claro el cual indica cambio de composición química, corresponde a la monocapa de alúmina lo que deja entre ver de forma clara la estructura de la capa.

Las monocapas obtenidas para los diferentes voltajes de polarización (0, -40, -60 y -100 V d.c.) exhibieron una estructura bien definida y uniforme. Se confirmó, con bastante precisión, los valores del espesor de la monocapa que fueron previamente diseñados así como el espesor total (1 μm). La única desviación ligera observada por imágenes MEB fue el espesor relativo para monocapas con voltaje de bias de 0 V la cual está sujeta a desviaciones espaciales.

3.2. Análisis de DRX

La Figura 3 presenta el patrón de difracción DRX de los recubrimientos tipo monocapa de Al_2O_3 depositada sobre sustratos de silicio (100) variando el potencial bias (0 y -100 V d.c.). En él se observan orientaciones preferenciales de los planos (111) para $2\theta=38,08^\circ$, el cual presenta una alta cristalinidad, junto con las reflexiones del plano (200) para $2\theta=44,28^\circ$, ambas, asociadas a la fase cubica del aluminio según el patrón de difracción del JCPDF No 00-004-0787. También se observan el compuesto de Al_2O_3 para

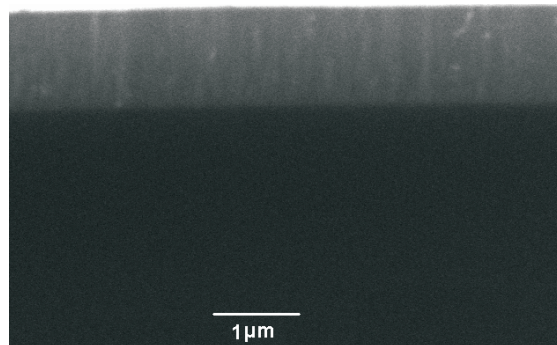


Figura 2. Micrografía MEB en sección transversal para la monocapa de Al_2O_3 con voltaje de bias de 0 V depositada sobre silicio (100).

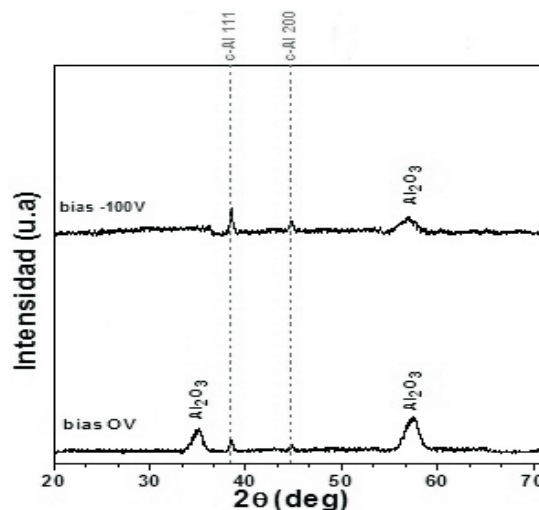


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X para diferentes monocapas de Al_2O_3 depositadas sobre silicio (100).

$2\theta=35,25^\circ$ y $57,31^\circ$ correspondiente al voltaje bias de 0 V y la segunda orientación cristalográfica con menor intensidad al voltaje -100 V.

3.3. Corrosión dinámica

La evaluación de la corrosión dinámica del metal base y de las diferentes monocapas fue llevado a cabo en un equipo tipo cilindro rotatorio con velocidad de giro de 2780 rpm y 25°C de temperatura. La Figura 4, muestra los diagramas de Nyquist del sustrato y los recubrimientos de Al_2O_3 sumergido en solución de NaCl al 0,5 M. En todos los diagramas Nyquist de las monocapas, Figura 4, se observa un comportamiento capaci-

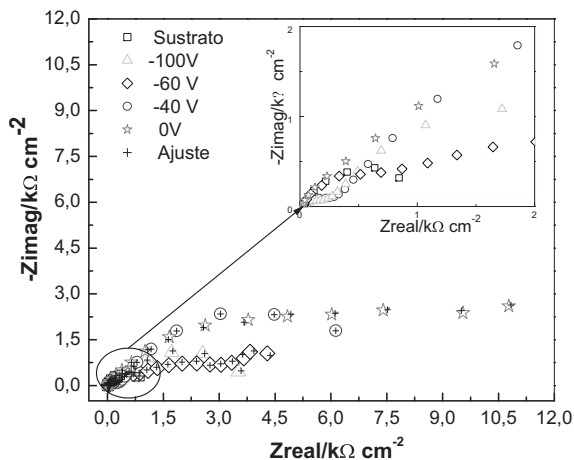


Figura 4. Diagramas de impedancia de corrosión dinámica para las monocapas de Al_2O_3 variación del potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.).

tivo a elevadas frecuencias definido por un semicírculo aplanado. Este fenómeno de aplanamiento del semicírculo se asocia con un proceso de dispersión en la frecuencia, debido a la no homogeneidad de la superficie del electrodo [18]. Adicionalmente, se observa un proceso de difusión que pretende definir un segundo semicírculo a bajas frecuencias.

La Figura 4 también incluye los resultados de la simulación mediante el circuito eléctrico. Como se puede observar, hay una buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados. En la Tabla 1 se indican los valores de

los parámetros utilizados en la simulación. Se calcularon teóricamente los valores de la impedancia total, los cuales son equivalentes con los de la Tabla 1. Además, se incluyen los parámetros empleados en la simulación. Los valores de dichos parámetros se han obtenido mediante un programa no lineal de mínimos cuadrados complejos (CNLS). En la Figura 5 se observa el circuito equivalente correspondiente a los diagramas de Nyquist para los recubrimientos, los cuales muestran una capacitancia denominada “elemento de fase constante de doble fase” (CPE), que es independiente de reacciones farádicas, las cuales contribuyen con una pseudocapacitancia ($\text{CPE}_2 + \text{CPE}_1$) a la impedancia total del sistema. Por otra parte, en esta celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito (R_s), que igualmente se hará manifiesta en impedancia total del sistema. Los valores de α (Tabla 1), corresponde al coeficiente exponencial del corrimiento del ángulo de fase ($\pi/2$); los valores de α , para los recubrimientos y el sustrato para el CPE a altos valores de frecuencia, están en el rango de 0,68 y 0,92, indicando que la rugosidad de la superficie genera una distribución de carga. Para el CPE a bajas frecuencias muestra un valor de α , de 0,69 para -100 V y 0,73 para -60 V, indicando migración o difusión de especies, para -40 V y 0 V se presentan valores de α de 0,78 y 0,84, generando distribución de la densidad de portadores de carga, es decir, una doble capa con estructura compleja [19].

Tabla 1

Comparación entre los datos experimentales correspondientes al sistema corrosión dinámica del sustrato y los recubrimientos con la variación del potencial bias y los resultados obtenidos por medio de las relaciones de *Kramers-Kronig* (ajuste)

	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	CPE_1 $\mu\text{F cm}^{-2}$	α_1	R_1 $10^3 \Omega \text{ cm}^2$	CPE_2 $\mu\text{F cm}^{-2}$	α_2	R_2 $10^3 \Omega \text{ cm}^2$
0 V	44,1 (0,2%)	3,13 (1,2%)	0,92 (0,6%)	2,25 (4%)	7,32 (3%)	0,84 (0,2%)	10,43 (5%)
-40 V	48,8 (0,4%)	3,04 (2,4%)	0,82 (0,5%)	2,51 (3%)	8,67 (3,2%)	0,78 (0,5%)	5,32 (4%)
-60 V	52,3 (0,3%)	2,88 (2,3%)	0,76 (0,4%)	1,08 (2%)	2,4 (1,8%)	0,73 (0,6%)	3,42 (4%)
-100 V	47,4 (0,4%)	2,63 (3,2%)	0,79 (0,4%)	0,45 (6%)	1,12 (2,4%)	0,69 (0,6%)	3,06 (4%)
Sustrato	49,3 (0,5%)	2,01 (2,5%)	0,68 (0,4%)	1,28 (3%)			
(Error)							



Figura 5. Circuito equivalente. a) Circuito para ajustar los datos de impedancia del sustrato; b) Circuito para ajustar los datos de impedancia de los recubrimientos con las modificaciones del bias.

Para la muestra de acero 4140 (sustrato), se obtiene un pequeño semicírculo insignificante comparado con los resultados de los recubrimientos monocapas Al_2O_3 , el modelo que proporcionó mejor ajuste es el presentado en la Figura 5a. En este circuito se observa una constante de tiempo conectada en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga, y en serie con la resistencia de la solución. Para los recubrimientos monocapas de Al_2O_3 variando el potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.) se observan dos semicírculos (Figura 4) por lo tanto se utilizó para modelar un circuito equivalente con dos elementos de fase constante (CP_1 y CP_2), representado en la Figura 5b, los elementos CP_1 - R_1 , se presentan a altas frecuencias y se asocian a las reacciones que ocurren alrededor de la capa de óxido superficial pasivante generado por los recubrimientos de Al_2O_3 . Un segundo conjunto de elementos CP_2 - R_2 , presentes a muy bajas frecuencias (1 mHz) están relacionados con la capa barrera generada por la capa de óxido superficial y el sustrato debido a la transferencia de carga; este conjunto de elementos representa la respuesta de los procesos ocurridos en el sistema, los cuales son lentos en los recubrimientos obtenidos.

3.4. Erosión

En la Figura 6, se presentan las curvas dinámicas de desgaste para el proceso de erosión y un ángulo de impacto de 90° . Las curvas indican que el sustrato presenta una mayor pérdida de peso con el tiempo, debido a su ductilidad sufre mayor desgaste proporcional al tiempo de exposición. Sin embargo, con la aplicación al sustrato de los recubrimientos monocapa se obtiene una disminución en la inclinación de las curvas hacia valores más bajos de pérdida de peso con el tiempo, mostrando el efecto benéfico de recubrir el acero 4140. Por su parte la monocapa con el voltaje bias de 0 V, presentó el menor valor de pérdi-

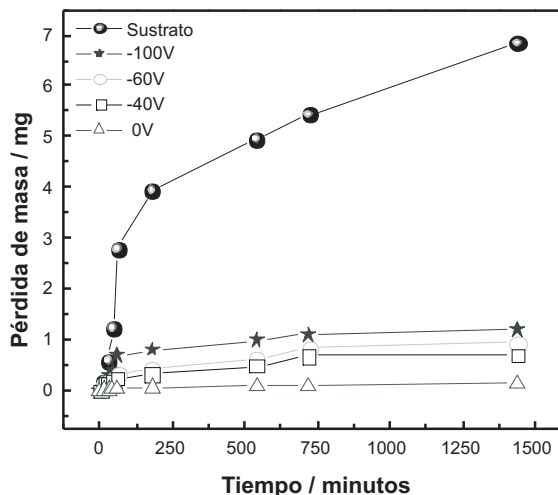


Figura 6. Curvas dinámicas de desgaste ángulo erosión 90° sin efecto corrosivo.

da de material. Los recubrimientos monocapas de Al_2O_3 generan una disminución en la pérdida de masa. Las muestras en monocapas con voltaje de polarización -100 V y 0 V reducen la pérdida de masa en un 83% y 97%, respectivamente en comparación con el sustrato sin recubrir, mostrando el efecto benéfico de la aplicación del sistema monocapas a diferentes voltajes de polarización bias sobre el acero 4140 sin recubrir [20-22].

3.5. Corrosión-erosión

En la Tabla 2 se indican los valores de los parámetros utilizados en la simulación de los comportamientos de la Figura 5. Los circuitos equivalentes del sustrato y las monocapas corresponden a las Figuras 5a y 5b, respectivamente.

Los diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 7, presentan un comportamiento de disminución de la impedancia total en cada uno de

Tabla 2

Comparación entre los datos experimentales correspondientes al sistema corrosión erosión del sustrato y los recubrimientos con la variación del bias y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de *Kramers-Kronig (ajuste)*

	R_s $\Omega \text{ cm}^2$	CPE_1 $\mu\text{F cm}^{-2}$	α_1	R_1 $10^3 \Omega \text{ cm}^2$	CPE_2 $\mu\text{F cm}^{-2}$	α_2	R_2 $10^3 \Omega \text{ cm}^2$
0 V	56,5 (0,4%)	2,68 (1,7%)	0,82 (0,6%)	3,35 (3%)	6,12 (3%)	0,87 (0,3%)	5,64 (2%)
-40 V	52,3 (0,7%)	2,54 (1,6%)	0,75 (0,5%)	1,73 (2%)	5,77 (2,3%)	0,82 (0,7%)	5,01 (2%)
-60 V	61,3 (0,6%)	2,21 (1,9%)	0,72 (0,6%)	1,08 (4%)	5,44 (2,2%)	0,78 (0,5%)	2,92 (3%)
-100 V	54,6 (0,6%)	2,07 (1,1%)	0,68 (0,3%)	0,95 (6%)	4,76 (3,1%)	0,75 (3,2%)	2,15 (2%)
Sustrato	62,4 (0,8%)	1,52 (1,3%)	0,68 (0,5%)	0,96 (4%)			

(Error).

las monocapas evaluadas en comparación con la Figura 4, correspondiente a la corrosión dinámica. El efecto combinado de la erosión y la corrosión resultó en una pérdida total de material mucho más grande que observada sumando los efectos aditivos de cada proceso por separado, lo cual indica que hay un sinérgismo entre ambos procesos. La componente sinérgica es la parte del daño total resultado de la interacción de la corrosión y el proceso de desgaste. Los efectos combinados de desgaste y corrosión, ocasionaron mayor daño al ocasionado por los efectos aditivos de cada uno, siendo más prominente para el sustrato de acero. Al correlacionar el comportamiento de las monocapas de Al_2O_3 , se encuentra que prácticamente los materiales de estudio presentan impedancia total similar para las monocapas con el voltaje bias de -40 V y 0 V. La Figura 7 también incluye los resultados de la simulación utilizando el circuito eléctrico.

3.6. Evaluación microestructural

En las micrografías de la Figura 8 se observan las características superficiales de las monocapas de Alúmina con variación del potencial bias 0, -40, -60 y -100 V d.c., luego del proceso de corrosión-erosión a un ángulo de impacto de 90° . Según las Figuras 8b, 8c y 8d, parte del recubrimiento monocapa de Al_2O_3 ha sido deteriorado como consecuencia del efecto de la corrosión dinámica. Adicionalmente se visualiza el desgaste del recubrimiento y agrietamiento. En las Figu-

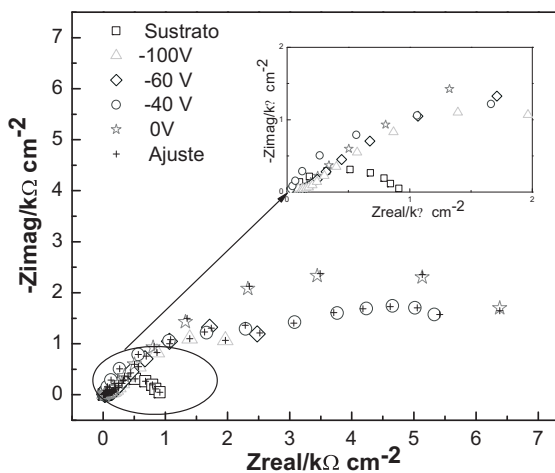


Figura 7. Diagramas de impedancia de corrosión erosión para las monocapas de Al_2O_3 variación del potencial bias (0, -40, -60 y -100 V d.c.).

ras 8b y 8d, se distinguen una zona central caracterizada por la acción de la corrosión y el agrietamiento del recubrimiento generado por la energía de impacto de las partículas abrasivas de sílice. También, se observa en la Figura 8a, una zona homogénea de protección que genera mecanismos de defensa con zonas de bajo agrietamiento y mínima disolución, estas áreas muestran una superficie libre de fracturas representando la acción protectora otorgada por los recubrimientos en el proceso de la disminución del voltaje bias.

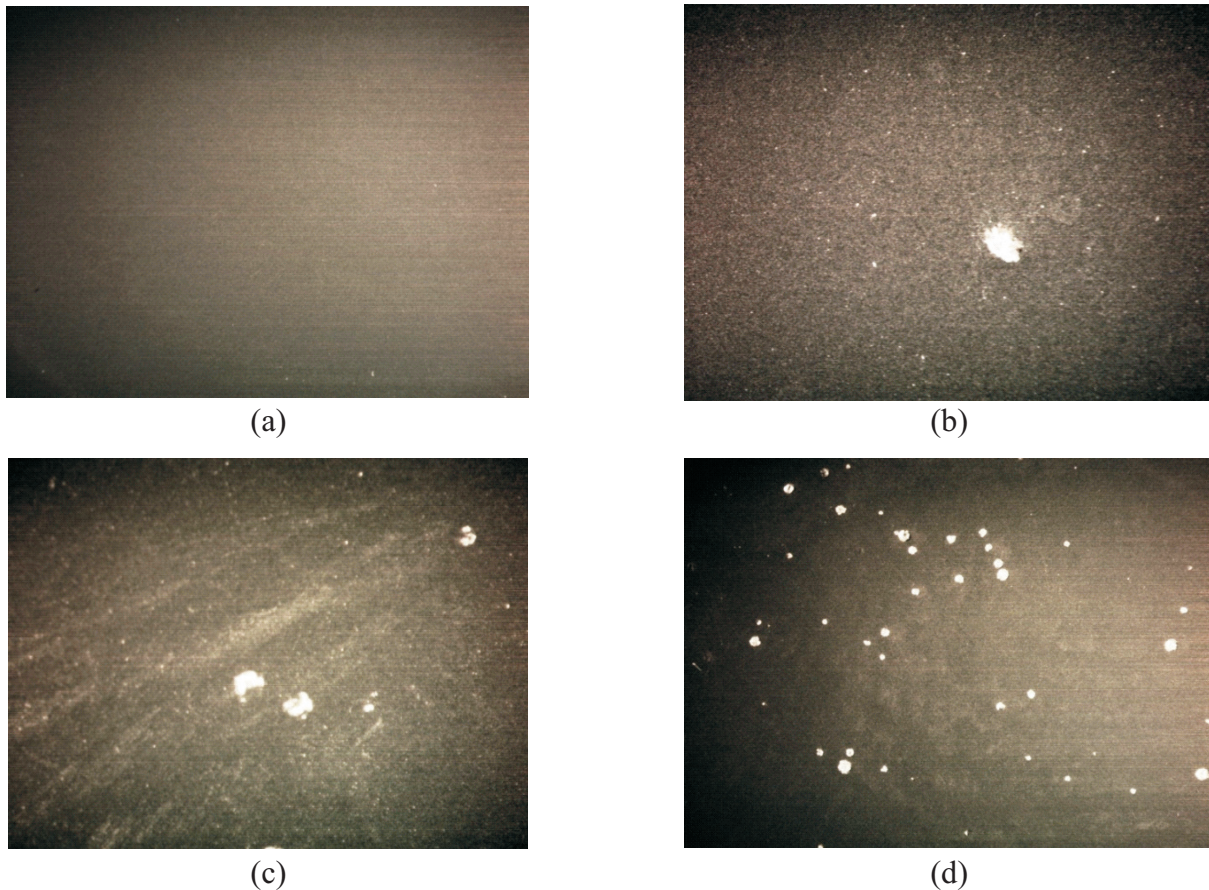


Figura 8. Micrografías (50X) para muestras sometidas a corrosión-erosión a un ángulo de 90° . a) Al_2O_3 0 V bias; b) Al_2O_3 -40 V bias; c) Al_2O_3 -60 V bias; d) Al_2O_3 -100 V bias.

4. Conclusiones

El efecto erosivo en las monocapas permitió observar una mejoría de las propiedades mecánicas generando una absorción y distribución de la energía de impacto. A medida que disminuye el voltaje bias se disminuye la pérdida de masa. En el mecanismo de sinergia de corrosión erosión se evidenció que el proceso mecánico de eliminación de material (sustrato y monocapas) a través de la erosión y el proceso de corrosión electroquímica se producen casi simultáneamente.

El proceso de degradación de los recubrimientos se generó por el ataque del ion cloruro y las partículas abrasivas, tanto para el acero como para los recubrimientos de Al_2O_3 con la variación del potencial bias 0, -40, -60 y -100 V d.c. El ataque corrosivo erosivo originó un daño elevado en la superficie del sustrato, y para las mo-

nocapas se observan la generación de daños por picadura y rotura de la continuidad de las películas, como se muestra en las micrografías, disminuyendo la resistencia a la corrosión, demostrado en los diagramas de Nyquist. Adicionalmente, se observa que el recubrimiento depositado con 0 V ofrece mayor resistencia al ataque, debido al crecimiento de forma ordenada, generando un recubrimiento con las mejores condiciones para prevenir o reducir al mínimo los daños resultantes de la erosión-corrosión.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada, por la financiación para el desarrollo del proyecto.

Referencias bibliográficas

- Fabrichnaya O., Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F., Levi C. G.: "Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO_2 - $GdO_{1.5}$ - $YO_{1.5}$ system". *Journal of phase equilibria and diffusion*. Vol. 26, No. 6 (2005) 591-604.
- Gu W.C., Lv G.H., Chen H., Chen G.L., Feng W.R., Yang Si.Z.: "Characterisation of ceramic coatings produced by plasma electrolytic oxidation of aluminium alloys". *Mater. Sci. Eng. A*. Vol. 447, No. 1 (2007) 158-162.
- Barik R.C., Wharton J.A., Wood R.J.K., Stokes K.R., Jones R.L. "Corrosion-erosion and erosion-corrosion performance of plasma electrolytic oxidation (PEO) deposited Al_2O_3 coatings". *Surf. Coat. Technol.* Vol. 199, No. 2-3 (2005)158-167.
- Stack M.M., Zhou S., Newman R.C.: "Identification of transitions in erosion-corrosion regimes in aqueous environments". *Wear*. Vol. 186-187, No. 2 (1995)523-532.
- Stack M.M.: "Looking beyond the millennium: critical issues in the evaluation of materials performance for resistance to erosive wear in corrosive conditions". *Wear*, Vol. 233-235 (1999), 484-496.
- Soutoa R.M., and Alanyalib H. "Electrochemical characteristics of steel coated with TiN and TiAlN coatings", *Corrosion Science*. Vol. 42, No. 12 (2000) 2201-2211.
- Ding X-Z.: "Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc", *Thin Solid Films*. Vol. 516, No. 16 (2008) 5716-5720.
- Correa F., Caicedo J.C, Aperador W., Rincón C., Bejarano G.: "Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Vol. 46, No. 1 (2008) 7-14.
- Ramalingam S., Zheng L.: "Film-substrate interface stresses and their role in the tribological performance of surface coatings", *Tribol Int*. Vol. 28, No. 3 (1995) 145-161.
- Caicedo J. C., Amaya C., Yate L., Zambrano G., Gómez M.E., Alvarado-Rivera J., Prieto P., Muñoz-Saldaña J.: "TiCN/TiNbCN multilayer coatings with enhanced mechanical properties", *Appl. Surf. Sci.* Vol. 256, No. 20 (2010) 5898-5904.
- Aperador W., Caicedo J.C., España C., Cabrera G., Amaya C.: "Bilayer period effect on corrosion-erosion resistance for $[TiN/AlTiN]_n$ multilayered growth on AISI 1045 steel", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 71, No. 14 (2010) 1754-1759.
- Afrasiabi A., M. Saremi, A. Kobayashi.: "A comparative study on hot corrosion resistance of three types of thermal barrier coatings: YSZ, YSZ + Al_2O_3 and YSZ/ Al_2O_3 ". *Mater. Sci. Eng. A*. Vol. 478. No. 1-2 (2008) 264-269.
- Stack M.M and Abd El Badia T.M.: "Some comments on mapping the combined effects of slurry concentration, impact velocity and electrochemical potential on the erosion-corrosion of WC/Co-Cr coatings". *Wear*. Vol. 264. No. 9-10. (2008) 826-837.
- Bejarano G, Caicedo J. C, Adam G, and Gottschalk S.: "Cutting tool performance enhancement by using a $B_4C/BCN/C-BN$ multilayer system", *phys. stat. sol. (c)*. Vol. 4, No. 11 (2007) 4260-4266.
- ASTM G5 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2003.
- ASTM G59-04 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2004.
- ASTM 119 (93). Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion. West Conshohocken, PA. American Society for Testing and Materials, 2009.
- Olsson M, Tarkpea P and Engman U.: "Erosion-corrosion characteristics of a 2.25 Cr-1 Mo steel exposed at low particle velocities", *Tribology International*, Vol. 28, No. 2, (1995) 107-117.
- Zhou J and Bahadur S.: "Erosion characteristics of alumina ceramics at high tempera-

- tures", *Wear*, Vol. 181-183, No. 1, (1995) 178-188.
20. Bermúdez M.D., Jiménez A.E., Martínez N.: "Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion-corrosion processes", *Applied Surface Science*, Vol. 253, No. 17, (2007) 7295-7302.
21. Stack M.M., Wang H.W.: "Simplifying the erosion-corrosion mechanism map for erosion of thin coatings in aqueous slurries" *Wear*, Vol. 233-235, (1999) 542-551.
22. Stack M.M., Corlett N. and Zhou S. A methodology for the construction of the erosion-corrosion map in aqueous environments, *Wear*, Volúmenes 203-204, (1997) 474-488.

Recibido el 8 de Agosto de 2012

En forma revisada el 27 de Mayo de 2013