# Análisis de las películas pasivas generadas en aceros inoxidables implantados con cromo<sup>(\*)</sup>

C.Mª Abreu\*, Mª.J. Cristóbal\*, X.R. Nóvoa\*, G. Pena\* y Mª.C. Pérez\*

Resumen

En este trabajo se estudia el efecto de la implantación de cromo en el desarrollo de capas pasivas generadas electroquímicamente en medio básico sobre dos aceros inoxidables (AISI 430 y AISI 304L). Los análisis de XPS muestran que las películas desarrolladas sobre ambos aceros implantados presentan espesores menores, junto con composiciones similares, a las formadas sobre los no implantados. Sin embargo, en los resultados del examen con MEB se puede apreciar que las películas tienen más defectos (agrietamientos) y peor adherencia (especialmente en el AISI 430). Este cambio, junto con los datos de voltametría cíclica, parece sugerir una modificación en la estructura de los óxidos, bien en su grado de cristalinidad o bien en la estructura de su red cristalina.

Palabras clave Implantación iónica. Aceros inoxidables. XPS. Voltametría cíclica.

# Analysis of the passive layer developed on stainless steels implanted with chromium

Abstract

This work studies the effect of chromium implantation on the development of passive layers generated electrochemically in alkaline medium over two stainless steels. The XPS analyses show that the layers generated on the implanted steels present less thickness together with similar composition compared to the unimplanted steels layers. However, SEM micrographs show that the layers grown on implanted steels present more defects and less adherence that the films on unimplanted steels. These changes together with the results obtained by Cyclic Voltammetry suggest an oxide structure modification, lattice structure or cristalinity state.

Keywords

Ion Implantation. Stainless steels. XPS. Cyclic voltammetry.

### 1. INTRODUCCIÓN

La caracterización de capas pasivas generadas sobre la superficie de metales y aleaciones es uno de los aspectos fundamentales a la hora de entender el comportamiento de estos materiales frente a distintas condiciones ambientales. La composición y estructura de estas capas pasivas puede modificarse mediante la incorporación, en la superficie más externa del material, de una elevada densidad de átomos, como se produce mediante la técnica de implantación iónica. La implantación combinada de cromo y nitrógeno ha demostrado ser un medio muy adecuado para lograr excelentes combinaciones de resistencia al desgaste y a la corrosión en aceros aleados y aceros inoxidables<sup>[1 y 2]</sup>. En este trabajo se aborda el efecto de la implantación de cromo en la formación y evolución de la capa pasiva de dos aceros inoxidables (AISI 430 y AISI 304L) en medio básico y en su comportamiento electroquímico, constituyendo el primer paso en el estudio de la implantación conjunta de cromo y nitrógeno en los mimos materiales.

# 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En esta investigación se utilizaron dos aceros inoxidables: un inoxidable ferrítico AISI 430 (16,14 % Cr; 0,16 % Ni; 0,43 % Mn; 0,36 % Si; 0,03 % Mo; 0,046 % C; Fe bal.) y un inoxidable austenítico AISI 304 L (18,22 % Cr; 8,58 % Ni; 1,79 % Mn; 0,34 % Si; 0,43 % Mo; 0,023 % C; Fe bal.). La implantación de iones Cr<sup>+</sup> se ha realizado utilizando una dosis de 2 × 10<sup>17</sup> iones/cm² (dosis de saturación según simulaciones realizadas con el programa *PROFILE*) y con una energía de implantación de 150 KeV.

<sup>(\*)</sup> Trabajo recibido el día 2 de junio de 2003 y aceptado en su forma final el día 24 de marzo de 2004.

<sup>(\*)</sup> E.T.S.I.I., Universidad de Vigo, Lagoas-Marcosende 9, 36200-Vigo.

El estudio comparativo de las muestras de acero inoxidable base y de las implantadas se realizó en medio alcalino (NaOH 0,1M) y en ausencia de O<sub>2</sub>. La generación de las películas pasivantes se realizó sometiendo las probetas a barridos cíclicos de potencial, entre –1,5 V (desprendimiento de H<sub>2</sub>) y 0,5 V (vs. Hg/HgO) (próximo a la evolución de O<sub>2</sub>), a una velocidad de barrido lenta (1 mV s<sup>-1</sup>). Los ciclos se realizaron en número suficiente (ocho) para poner de manifiesto las tendencias en los cambios que se producen.

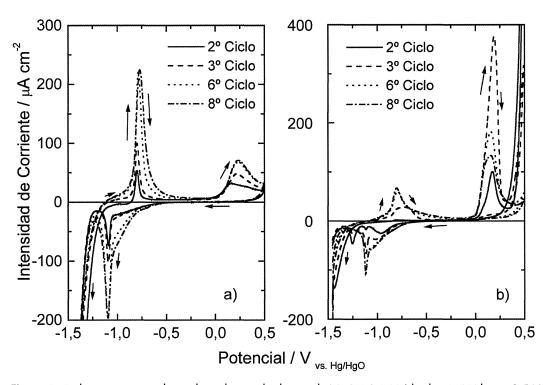
El análisis de la composición de la capa pasiva se realizó mediante Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos-X (XPS) en un equipo VG-ESCALAB 250iXL, empleando como fuente la radiación  $K\alpha_{12}$ del Al (hv =1486,92 eV). Se registra inicialmente un espectro global de la superficie y, a continuación, para obtener los perfiles de composición, se realiza un desbastado con iones Ar<sup>+</sup>, con una energía de 3 KeV. Las velocidades de arranque de material han sido contrastadas con medidas de perfilometría, realizadas con un equipo VEECO DEKTAK 3. Los factores de sensibilidad utilizados para la cuantificación de las señales han sido obtenidos experimentalmente a partir de una muestra de AISI 304L, a excepción del oxígeno para el que se ha utilizado el de la base de Wagner (SF = 0,66).

### 3. RESULTADOS

# 3.1. Voltametría cíclica (VC)

En la figura 1 se observan los voltamogramas obtenidos para el acero AISI 430 implantado y sin implantar. En trabajos previos<sup>[3]</sup>, se realizó la asignación de los picos a los procesos redox que aparecen en dicha figura. La implantación de cromo disminuye de manera notable la intensidad del pico asociado a la formación de magnetita, al mismo tiempo que se observa un incremento en la intensidad del proceso Cr3+/Cr6+, si bien hay que tener en cuenta que la intensidad de esta señal es máxima en el tercer ciclo, registrándose a partir de este una intensidad cada vez menor que puede interpretarse como una pérdida en la fuente de Cr<sup>3+</sup>. También, se observa una corriente de oxidación a 0,5 V asociada al desprendimiento de O2, no existente en el acero sin implantar. Esta corriente aumenta hasta el segundo ciclo, disminuyendo paulatinamente con los ciclados posteriores, lo que parece indicar la existencia de un valor crítico en la concentración de Cr3+ que modifica la superficie de forma que se cataliza el desprendimiento de oxígeno.

Otros efectos de la implantación (Fig. 1) son el notable ensanchamiento observado en la base



**Figura 1.** Voltamogramas cíclicos obtenidos en disolución de NaOH 0,1 M (desde -1,5 V hasta 0,5 V a 1 mV s<sup>-1</sup>) para: a) el AISI 430 sin implantar y b) AISI 430 + 2 x  $10^{17}$  Cr iones/cm<sup>2</sup>.

Figure 1. Cyclic Voltammograms obtained in NaOH 0,1M solution (since -1.5 V to 0,5 V at 1 mV s<sup>-1</sup>) for: a) Unimpanted AISI 430 and b) AISI 430 implanted with  $2 \times 10^{17}$  Cr ions/cm<sup>2</sup>.

del pico asociado a la formación de magnetita, que, junto con el desplazamiento a potenciales más catódicos del pico  $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ , parece sugerir una modificación en la estructura de la película de óxidos.

En la figura 2 se presentan los voltamogramas obtenidos para el inoxidable austenítico implantado y sin implantar. Al igual que en el caso anterior, el efecto de la implantación de cromo sobre el AISI 304L conlleva una disminución considerable en la intensidad del pico asociado a la formación de la magnetita, junto con el ensanchamiento de su base, y un incremento del proceso de oxidación del cromo. Sin embargo, a diferencia del acero AISI 430, la intensidad de este último se incrementa de ciclo a ciclo, de forma consecutiva. Ello parece indicar que en dicho acero la implantación de cromo no se consume con el ciclado.

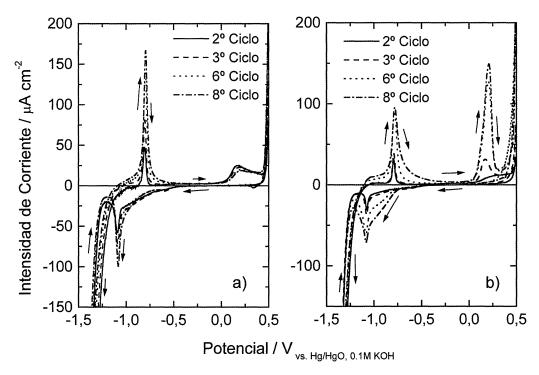
Como puede observarse en la figura 2a), la presencia de níquel en este acero cataliza el desprendimiento de oxígeno de modo que el cromo implantado no influye de manera significativa en este proceso. Por último, cabe destacar el desplazamiento a potenciales más catódicos del proceso de oxidación Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>6+</sup>, aunque de menor magnitud que en el acero ferrítico.

## 3.2. Estudio morfológico de la película de óxidos

La figura 3 muestra la morfología de las capas de óxido generadas, tanto en los aceros implantados con cromo como en los aceros sin implantar. En los dos aceros estudiados el aspecto de los óxidos es muy similar, mostrando pequeños cristales aciculares, no pudiendo apreciarse diferencias ni en su forma ni en su tamaño. Sin embargo, la película formada sobre el AISI 304L es más fina y compacta (con menos poros, fisuras y defectos) que la obtenida sobre el acero ferrítico. La implantación de cromo en el inoxidable austenítico no modifica el carácter acicular del óxido, si bien conlleva un agrietamiento significativo de éste. En el caso del acero ferrítico, la implantación modifica la morfología del óxido, que adquiere una forma más amorfa y, además, deteriora significativamente su adherencia, como lo demuestra el ampollamiento de la película consecuencia de las tensiones generadas durante el crecimiento de la película.

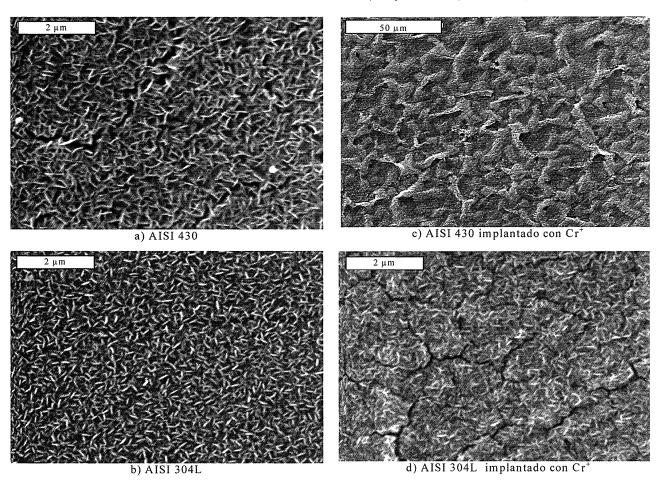
# 3.3. Caracterización química de las películas pasivas generadas electroquímicamente

En la figura 4 se muestran los perfiles de composición obtenidos mediante XPS para los dos



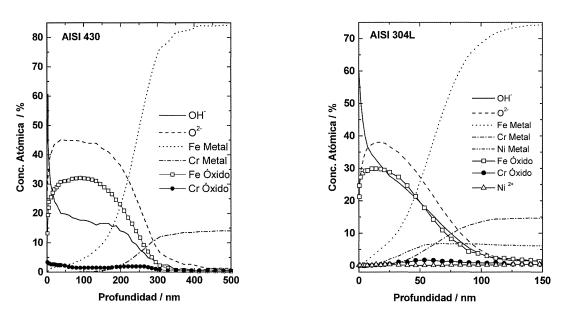
**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos obtenidos en disolución de NaOH 0,1 M (desde -1,5 V hasta 0,5 V a 1mV s<sup>-1</sup>) para: a) el AISI 304L sin implantar y b) AISI 304L + 2 x 10<sup>17</sup> Cr iones/cm<sup>2</sup>.

Figure 2. Cyclic Voltammograms obtained in NaOH 0,1 M solution (since -1.5 V to 0,5 V at 1 mV s<sup>-1</sup>) for: a) Unimplanted AISI 304L and b) AISI 304L implanted with  $2 \times 10^{17}$  Cr ions/cm<sup>2</sup>.



**Figura 3.** Imágenes de MEB de las películas de óxidos generadas electroquímicamente en los diferentes aceros implantados y sin implantar.

Figure 3. SEM micrographs of the oxide films developed on implanted and unimplanted stainless steels.



**Figura 4** Perfiles de concentración en profundidad obtenidos por XPS sobre las películas generadas mediante ciclado en NaOH, en el AISI 430 y en el AISI 304L.

Figure 4. XPS depth profiles corresponding to passive films formed by CV in NaOH solution, on AISI 430 and AISI 304L.

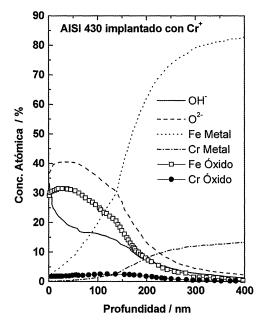
inoxidables estudiados. Los estados químicos de los principales elementos detectados en las películas de óxido fueron identificados como: OH<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. La energía de enlace de los distintos niveles analizados (O 1s, Fe 2p<sub>3/2</sub>, Cr 2p<sub>3/2</sub> y Ni 2p<sub>3/2</sub>) permanece constante dentro del error experimental (±0,2 eV), por lo que carece de sentido discutir dichos valores, que han sido presentados en trabajos previos<sup>[4]</sup>. La presencia de dos estados de oxidación en el hierro indica que puede existir magnetita, con estructura de espinela inversa, o bien una mezcla de FeO y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no pudiendo confirmarse ninguna de las dos posibilidades mediante esta técnica. Para simplificar las figuras, las contribuciones de ambos iones de hierro se sumaron.

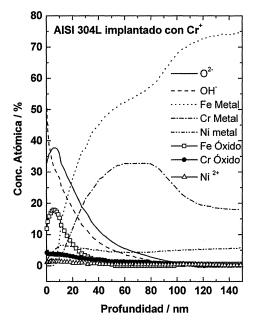
A partir de los perfiles de profundidad se cuantifican los espesores de las películas generadas electroquímicamente sobre los dos aceros, siendo en el AISI 430 de  $\approx$  300 nm y en el AISI 304L entre 110-120 nm. Ambas películas están formadas, fundamentalmente, por óxido de hierro con una pequeña cantidad de  ${\rm Cr}^{3+}$  distribuida de manera diferente en los dos aceros. En el inoxidable ferrítico el máximo de concentración de  ${\rm Cr}^{3+}$  se alcanza en la parte más externa de la película mientras que en el austenítico, el máximo se sitúa en el interior de la capa pasiva. Además, cabe destacar que el contenido en  ${\rm Cr}^{3+}$  de la parte exterior de la película en el AISI 304L es prácticamente nulo. La capa de óxido en el acero austenítico muestra la presencia

de una pequeña cantidad de Ni<sup>2+</sup>, cuya energía (854,5 eV) es atribuible a la espinela NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, o al Ni(OH)<sub>2</sub> a lo largo de toda la película. Cabe destacar el enriquecimiento observado en la señal del Ni<sup>0</sup> en la interfase óxido/metal, ya referenciado por otros investigadores<sup>[5]</sup>.

Es importante resaltar que, en ninguno de los aceros analizados, se puede determinar si la película pasiva generada está formada por una mezcla de dos óxidos ( $Fe_3O_4 + Cr_2O_3$ ) o por una espinela mixta de Fe-Cr donde el  $Cr^{3+}$  remplaza al  $Fe^{3+}$  en sus posiciones.

Desafortunadamente, la implantación de cromo en ambos aceros ha sido contaminada con carbono como se demuestra del análisis de la señal del C 1s registrada a lo largo de la región implantada. La energía de enlace de esta contaminación (283,0 eV) ha sido asignada a un carburo de cromo por otros investigadores<sup>[6]</sup>. El espectro de alta resolución del Cr 2p<sub>3/2</sub> muestra que el cromo implantado presenta una energía que se corresponde con la del cromo metálico en los dos aceros estudiados (574,2 eV). Sin embargo, un valor muy parecido ha sido asignado a la mezcla de cromo metálico y carburo de cromo por R. Novak et al. [6]. Los perfiles de profundidad de la figura 5 muestran que la capa pasiva desarrollada en el AISI 304L implantado con cromo es bastante diferente de la del acero sin implantar, a diferencia de la formada en el AISI 430 que es muy similar, aunque de menor espesor.





**Figura 5.** Perfiles de concentración en profundidad obtenidos por XPS sobre las películas generadas por VC en NaOH, en el AISI 430 y en el AISI 304L implantados con cromo.

Figure 5. XPS depth profiles corresponding to passive films formed by CV in NaOH solution, on AISI 430 and AISI 304L implanted with chromium.

En el acero inoxidable austenítico el efecto más importante de la implantación, junto con una reducción significativa del espesor, es un incremento en la proporción de Cr/Fe a lo largo de la película. También, es importante señalar la diferente distribución del Cr³+ que se encuentra localizado de manera bastante homogénea a lo largo de la película, a diferencia del acero sin implantar donde se encuentra concentrado en el interior de óxido. Por último, también hay que señalar el enriquecimiento de Ni²+ en especial en la parte más externa de la película de óxidos.

### 4. DISCUSIÓN

La caracterización de las películas obtenida mediante XPS y SEM permite explicar los resultados electroquímicos obtenidos en este trabajo.

Uno de los efectos más importantes de la implantación de cromo en ambos aceros es la inhibición en la intensidad del pico asociado a la formación de magnetita, observable, ya desde los primeros ciclos, respecto a los aceros no implantados. La magnitud de este efecto es mayor en el caso del acero austenítico. Estos resultados están en concordancia con la disminución del espesor observada mediante XPS en ambos aceros implantados. Como puede observarse en los voltamogramas correspondientes al AISI 304L, la reducción en la intensidad de este pico es de menor extensión que el aumento observado en el proceso Cr3+/Cr6+. Este hecho coincide con las medidas de XPS, que muestran un incremento en la relación Cr/Fe a lo largo de la película formada sobre este acero implantado. En el caso del inoxidable ferrítico la proporción entre las señales Cr/Fe no varía de manera significativa entre el acero implantado y sin implantar como se observa a partir de los perfiles de XPS. Este hecho concuerda con la disminución en la intensidad del pico de  $Cr^{3+}/Cr^{6+}$  a partir del tercer ciclo, lo que indica que el cromo debido a la implantación no llega a formar parte de la película de óxidos.

Otro efecto significativo de la implantación en ambos aceros, es la reducción del carácter protector de las películas de óxido formadas, como lo demuestra el ampollamiento observado en el AISI 430, así como el agrietamiento presente en la película del AISI 304L. Ambas modificaciones pueden justificarse como consecuencia del volumen importante de Cr que pasa a la disolución como Cr<sup>6+</sup>. Por último, el ensanchamiento observado, en ambos aceros implantados, en la base del pico de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> junto con el desplazamiento a potenciales

más catódicos del pico  $Cr^{3+}/Cr^{6+}$ , parecen sugerir un cambio en la estructura de las películas de óxido. Este efecto podría correlacionarse con la diferente distribución de  $Cr^{3+}$  y un mayor contenido en  $Ni^{2+}$ , a lo largo de la película en el AISI 304L. Sin embargo, no existe una modificación en los perfiles de composición en el AISI 430 que indique dicho cambio en la estructura.

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la implantación de cromo produce los siguientes efectos en las películas de óxidos generadas en ambos aceros inoxidables:

- Su presencia inhibe el proceso de formación de magnetita de manera significativa, con la consecuente reducción en el espesor de las películas pasivas.
- A pesar de que las películas desarrolladas sobre los aceros implantados son más finas, resultan ser más frágiles y menos adherentes.
- Los resultados de VC y SEM indican una modificación en la película final, no confirmada por un cambio en la composición, que sugiere una transformación en la estructura de los óxidos, bien sea en el grado de cristalinidad o bien en su red cristalina.

Por último cabe destacar que, como se demuestra a través de los perfiles de composición, una diferencia importante entre ambos aceros consiste en que, en el inoxidable ferrítico se consume en su totalidad el cromo implantado mientras que la mayor parte de éste continúa presente en el acero austenítico después del ciclado.

#### **REFERENCIAS**

- J.P. HIRVONEN, D. RUCK, S. YAN, A. MAHIOUT, P. TORRI y
  J. LIKONEN, Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 760.
- [2] E.J. BIENK y N.J. MIKKELSEN, Advances in Surface Engineering, Vol III, P. K. Datta y J.S. Burnell-Gray (Eds.), 1997, pp. 218-223.
- [3] C.M. ABREU, M.J. CRISTÓBAL, P. MERINO, X.R. NÓVOA, G. PENA y M.C. PÉREZ, Rev. Metal. Madrid 38 (2002) 315-325.
- [4] C.M. ABREU, M.J. CRISTÓBAL, X.R. NÓVOA, G. PENA, M.C. PÉREZ y C. SERRA, Electrochim. Acta, 49 (2004) 3.057-3.065.
- [5] V. MAURICE, W. P. YANG y P. MARCUS, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 909.
- [6] R. NOVAK, P. HESS, H. OETZMANN y C. SCHMIDT, Appl. Surf. Sci. 43 (1989) 11.