



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BICAPA $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ DEPOSITADOS SOBRE ACERO PARA HERRAMIENTAS

Ing. Sergio Alexis Castro Hermosa

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2014

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS BICAPA $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ DEPOSITADOS SOBRE ACERO PARA HERRAMIENTAS

Ing. Sergio Alexis Castro Hermosa

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería – Materiales y Procesos

Director:

Ph.D. Jhon Jairo Olaya Florez

Codirector:

Ph.D. José Edgar Alfonso Orjuela

Línea de Investigación:

Ingeniería de superficies

Grupo de Investigación:

Análisis de fallas, Integridad y Superficies (AFIS).

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá, Colombia

2014

A mi esposa Erika, mis padres Martha y Armando, mi hermana Katherin y mis sobrinos Zamuhel y Sebastián.

"El científico no busca un resultado inmediato. No espera que sus ideas avanzadas sean fácilmente aceptadas. Su deber es sentar las bases para los que vendrán, señalar el camino".

Nikola Tesla

Agradecimientos

Agradezco profundamente a mi madre Martha Liliana, porque sin su amor este logro no habría sido posible. A mi padre Amando por su incondicional apoyo y sus maravillosos consejos. A mi hermana Katherin por su amor y porque al lado de Victor me han dado una de las felicidades más grandes de mi vida... Zamuhel.

A mi esposa Erika por su paciencia y comprensión pero sobre todo por el amor incondicional que siempre me ha dado.

A mis directores de tesis los Doctores Jhon Jairo Olaya Flórez y José Edgar Alfonso por sus enseñanzas y asesorías permanentes.

A la Universidad Nacional de Colombia, por su apoyo económico a través del proyecto de la DIB 15222, al proyecto BISNANO y a COLCIENCIAS.

A mi gran amigo Manuel por sus aportes, enseñanzas y por esa amistad incondicional.

Y a mis amigos y compañeros Fabio, Giovany y Hernando por su ayuda y conocimientos.

Resumen

El objetivo de este trabajo, es presentar un estudio experimental del comportamiento electroquímico de los recubrimientos bicapa de $V_xNb_yC_z$ y $Bi_xTi_yO_z$ producidos por medio de un proceso dúplex. En el proceso dúplex, los carburos fueron depositados por el tratamiento TRD y sobre ellos se crecieron películas de $Bi_xTi_yO_z$ usando la técnica de sputtering RF. Los tratamientos TRD se llevaron a cabo en una mezcla fundida, la cual estaba constituida por bórax, ferro-niobio, ferro-vanadio y aluminio; la temperatura y el tiempo del depósito fueron de 1313 K y 3 horas. Los parámetros de depósito de las películas de $Bi_xTi_yO_z$ fueron: Presión de trabajo de 7.4×10^{-1} Pa, potencia de 150 W, temperatura ambiente y tiempo de depósito de 30 min. La técnica de difracción de rayos X (DRX) y el análisis cuantitativo por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) permitieron confirmar la formación de carburos ternarios ($VNbC_2$), estos recubrimientos tienen una orientación mixta y estructura es cúbica centrada en la cara (FCC); en cuanto a las películas de $Bi_xTi_yO_z$, estas fueron amorfas y se evidenció la formación de óxido de bismuto en ellas. Adicionalmente se observó la morfología de los recubrimientos dúplex mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía Confocal de barrido láser (MCBL). Finalmente, se realizaron estudios del comportamiento electroquímico de los recubrimientos por medio de las pruebas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Palabras clave: TRD, titanato de bismuto, carburo de niobio, carburo de vanadio, $VNbC$, resistencia a la corrosión, sputtering RF, EIS, confocal.

Abstract

The aim of this work, is to present an experimental study of the corrosion behavior of the bilayer coatings of $V_xNb_yC_z$ and $Bi_xTi_yO_z$ produced by a duplex process. In the duplex process, carbides coatings were deposited by the TRD treatment, and on them $Bi_xTi_yO_z$ thin films were grown using the RF sputtering technique. The TRD treatments were carried out in a molten mixture, which consisted of borax, ferro-niobium, ferro-vanadium and aluminum; the temperature and time of the deposit was 1313 K and 3 hours. Deposition parameters of $Bi_xTi_yO_z$ thin films were: working pressure of 7.4×10^{-1} Pa, power of 150 W, room temperature and deposition time of 30 min. X-ray diffraction (XRD) and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) allowed confirming the formation of ternary carbides ($VNbC_2$), these coatings have a mixed orientation and structure is face-centered cubic (FCC); $Bi_xTi_yO_z$ thin films were amorphous and bismuth oxide formation was evident within them. Additionally, morphology of duplex coatings was observed using scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM). Finally, studies of the electrochemical behavior of the coatings were performed through potentiodynamic polarization tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Keywords: TRD, Bismuth titanate, niobium carbide, vanadium carbide, $VNbC$ coatings, Corrosion resistance, RF Sputtering, EIS, Confocal.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Abstract	X
Lista de figuras	XIII
Lista de tablas	XVI
Lista de Símbolos y abreviaturas	XVIII
Introducción	21
Objetivos	23
1. Marco Teórico	25
1.1 Antecedentes	25
1.1.1 Locales	25
1.1.2 Internacionales	28
1.2 Técnicas de deposición de los recubrimientos	31
1.2.1 Deposición Física en Fase Vapor (PVD).....	31
1.2.2 Deposición por Difusión Termo-reactiva (TRD).....	34
1.3 Solidificación e imperfecciones cristalinas	38
1.4 Técnicas de caracterización superficial	40
1.4.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	40
1.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	43
1.4.3 Microscopía Confocal de Barrido Láser (MCBL)	44
1.5 Técnicas de caracterización electroquímica	45
1.5.1 Polarización potenciodinámica (Extrapolación Tafel)	45
1.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	47
1.6 Materiales	48
1.6.1 Sustratos	49
1.6.2 Recubrimientos.....	50
2. Desarrollo Experimental	51
2.1 Producción de carburos a través de TRD	51

2.2	Deposición de las películas delgadas de $Bi_xTi_yO_z$ por Sputtering RF	55
2.3	Caracterización de los recubrimientos	57
2.4	Diseño de experimentos.....	59
3.	Análisis y Resultados	63
3.1	Espesor de los recubrimientos.....	63
3.2	Análisis microestructural	63
3.3	Comportamiento ante la corrosión.....	78
3.3.1	Ensayos de polarización potenciodinámica	78
3.3.2	Análisis de espectroscópica de impedancia electroquímica.....	82
4.	Conclusiones.....	89
5.	Recomendaciones.....	91
A.	Anexo: Producción bibliográfica	93
B.	Anexo: Ponencias Internacionales	95
	Bibliografía.....	101

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1. Esquema de la evolución de las microestructuras en recubrimientos sobre sustratos con (a) baja actividad de carbono; (b) actividad de carbono media (c) alta actividad de carbono. V_h , tasa de crecimiento horizontal; V_l , la tasa de crecimiento longitudinal [24].	30
Figura 1-2: Pulverización física.[9]	32
Figura 1-3. Confinamiento de plasma para distintas configuraciones de magnetrón.[30]	34
Figura 1-4. Esquema del ciclo típico del proceso de TRD[31].	35
Figura 1-5. Relación entre el espesor de la capa de VC depositada sobre acero H13 y el tiempo de inmersión en el baño de sales fundidas [23].	37
Figura 1-6. Defectos puntuales de los sólidos. a) Sólido sin imperfecciones, b) vacancia y c) átomo sustitucional.	38
Figura 1-7. Reflexión de un haz de rayos X incidente en los planos (hkl) de un cristal. En el ángulo de Bragg θ los rayos se difractan[35].	41
Figura 1-8. Esquema de los diferentes productos creados a partir del golpe de un rayo de electrones sobre un material[45].	43
Figura 1-9. Esquema de un microscopio CONFOCAL.	44
Figura 1-10. Diagrama hipotético de la polarización anódica y catódica [52].	46
Figura 1-11. Circuitos electroquímicos equivalentes. Circuito Randles a) simple y b) con control difusivo [53].	48
Figura 2-1. Configuración de las bicapas crecidas por el proceso dúplex (TRD y Sputtering RF).	51
Figura 2-2. Modelo del crisol (a) y porta-muestras (b) implementados en el proceso TRD.	53
Figura 2-3. Espesor de los recubrimientos de VC sobre acero D2 para diferentes tiempos de deposición	54
Figura 2-4. Diagrama del tratamiento TRD	54
Figura 2-5. Esquema del equipo de Sputtering RF[28].	55

Figura 2-6. Equipo de Sputtering RF. A la derecha (1) Fuente RF, (2) Bombas mecánica y (3) turbo molecular de vacío, (4) Sensores de presión y (5) flujómetros. A la izquierda, cámara de deposición[6].	56
Figura 2-7. Esquema de una celda de tres electrodos.	58
Figura 2-8. Celda de tres electrodos usada en los ensayos electroquímicos.	59
Figura 3-1. Microscopia óptica de sección transversal para los recubrimientos de VC depositados sobre acero AISI D2. Tiempos de depósito de a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas y d) 4 horas.	64
Figura 3-2. Microscopía óptica de sección transversal obtenida con un aumento de 1000X para a) carburo de vanadio, b) carburo de niobio y c) carburo de ternario, producidos sobre acero D2.	64
Figura 3-3. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de VC, NbC y VNbC ₂ producidos mediante el proceso de TRD sobre acero AISI D2.	66
Figura 3-4. Ajuste lineal del valor de parámetro de red para un recubrimiento de VNbC ₂ sobre acero D2, por medio del método de Nelson-Riley.	67
Figura 3-5. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de NbC y NbC/BiTiO producidos mediante el proceso dúplex TRD/Sputtering sobre acero AISI D2. a) Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos NbC (Negro) y NbC/BiTiO (Rojo). b) Patrón de alta resolución del recubrimiento de BiTiO depositado sobre NbC.	70
Figura 3-6. Patrones de difracción de rayos X del recubrimiento VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z producidos mediante el proceso dúplex TRD/Sputtering sobre acero AISI D2. La probeta se calentó hasta los 873 K, se tomaron difractogramas para variaciones de temperatura de 100 K.	71
Figura 3-7. Patrones de difracción de rayos X de alta resolución de los recubrimientos de VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z calentados hasta los 873 K. a) Evolución cristalina del recubrimiento de Bi _x Ti _y O _z . b) Formación de óxidos de titanio en la superficie.	73
Figura 3-8. Microscopia SEM de los recubrimientos de depositados por TRD. a) VNbC ₂ , b) VC y c) NbC. Las imágenes fueron tomadas a una magnificación de 5000X	74
Figura 3-9. Microscopia SEM de los recubrimientos bicapa de VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z .	75
Figura 3-10. Espectro EDX del recubrimiento de a) VNbC ₂ y b) VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z depositados sobre acero D2.	76
Figura 3-11. Microscopia CONFOCAL del recubrimiento de VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z depositado sobre acero H13.	77

Figura 3-12. Curvas de polarización potenciodinámica del acero D2, los recubrimientos de carburos y de carburo/titanato medidos en una solución de ensayo de NaCl al 3.5%.79	
Figura 3-13. Curvas de polarización potenciodinámicas de los recubrimientos de carburos ternarios depositadas sobre los diferentes sustratos.	81
Figura 3-14. Curvas de polarización potenciodinámicas delas bicapas de carburos ternarios y titanato de bismuto depositadas sobre los diferentes sustratos.....	81
Figura 3-15. Diagramas de Bode de la impedancia y del ángulo de fase experimentales para tiempos de inmersión de 1 h, 24h, 48h, 72h y 168h en una solución de ensayo con una concentración de NaCl al 3,5%: (a), (b) sustrato desnudo de D2; (c), (d) recubrimiento VNbC ₂ ; (e), (f) recubrimiento VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z	84
Figura 3-16. Modelo general del circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de EIS. a) Sustrato desnudo y b) recubrimientos producidos.	85
Figura 3-17. Diagramas de Bode de la impedancia experimental para un tiempo de inmersión de 168h para los recubrimientos de VNbC ₂ y VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z , sobre los diferentes sustratos (H13, M2 y D2)	86
Figura 3-18. Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión del sustrato D2, el carburo ternario, y la bicapa.....	88

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Espesor de los recubrimientos en función del contenido de carbono del sustrato. [19]	37
Tabla 1-2: Composición química de cada uno de los aceros y su respectiva temperatura de Austenización.....	49
Tabla 2-1: Composición química del baño de sales en el cual se llevó a cabo el tratamiento TRD.....	52
Tabla 2-2: Diferentes combinaciones para el diseño experimental.	60
Tabla 2-3: Mediciones de I_{corr} de la prueba piloto.....	60
Tabla 2-4: Parámetros para el cálculo del número de réplicas. Los valores se obtuvieron de la prueba piloto.	61
Tabla 3-1: Parámetros de solubilidad de los átomos de vanadio en la red cristalina del NbC. Sistema V-Nb.....	65
Tabla 3-2: Parámetro de red (a) para cada uno de los recubrimientos depositados sobre acero D2, adicionalmente se muestran los valores de la función de Nelson-Riley (FNR).	66
Tabla 3-3: Espesor (d), parámetro de red (a), tamaño de cristalito (L) y microdeformaciones (ϵ) para los diferentes recubrimientos de carburo producidos sobre acero D2 a través de TRD.	68
Tabla 3-4: Espesor (d), parámetro de red (a) y tamaño de cristalito (L) para los diferentes recubrimientos de NbC, VC y VNbC ₂ producidos sobre los aceros H13 y M2 a través de TRD.....	69
Tabla 3-5: Análisis cuantitativo de la composición química del recubrimiento VNbC ₂ , depositado sobre acero D2.	75
Tabla 3-6: Análisis cuantitativo de la composición química del recubrimiento VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z , depositado sobre acero.....	75
Tabla 3-7: Parámetros del perfil de rugosidad para los recubrimientos de VNbC ₂ y VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z depositados sobre acero AISI H13. Rugosidad media de la superficie	

(PS _a), profundidad de valle media de la superficie (PS _v), oblicuidad de Skewness media de la superficie (PS _{Sk}) y del parámetro de Curtosis de la superficie (PS _{Ku}).....	78
Tabla 3-8: Parámetros electroquímicos para el sustrato D2, los recubrimientos de carburos y de carburo/titanato: densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p).....	79
Tabla 3-9: Parámetros electroquímicos para los recubrimientos de carburos y de carburo/titanato sobre los sustratos D2, H13 y M2: densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p).....	82
Tabla 3-10: Parámetros de impedancia obtenidos para el acero D2 y las bicapas VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z para un tiempo de inmersión de 168 horas en una solución de NaCl 3,5%	83
Tabla 3-11: Valores de resistencia de polarización para los recubrimientos de VNbC ₂ y VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z , sobre los diferentes sustratos (H13, M2 y D2) con tiempo de inmersión de 168h.	87
Tabla 3-12: Valores de impedancia para diferentes tiempos de inmersión y baja frecuencia (0,01 Hz).	87

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
a	Parámetro de red	nm
b	Pendiente de Tafel	
C	Constante de ensanchamiento instrumental	
d	Espesor	um
E	Potencial	mV
i	Densidad de corriente	A/cm ²
K	Constante de velocidad de crecimiento	cm ² /s
L	Tamaño de Cristalito	nm
Q	Energía libre de activación	kJ/mol
R	Resistencia	ohm
R	Constante de los gases	kJ/(K mol)
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
Y	Admitancia	ohm ⁻¹
Z	Impedancia	ohm

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
α	Factor de capacitancia	
β_r	Ensanchamiento total	
ε	Microdeformación	
θ	Ángulo de difracción	Grados
λ	Longitud de onda	nm

Subíndices

Subíndice	Término
a	Anódico
c	Catódico
coat	Recubrimiento
corr	Corrosión
ct	Transferencia de carga

Subíndice	Término
c-s	Recubrimiento-sustrato
dl	Doble capa
khl	Indices de Miller
por	Porosidad
sol	Solución
t	Total

Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>AC</i>	Corriente alterna
<i>AISI</i>	American Iron and Steel Institute
<i>CEE</i>	Circuito eléctrico equivalente
<i>CPE</i>	Elemento de fase constante
<i>CVD</i>	Deposición química en fase vapor
<i>DC</i>	Corriente continua
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>EDS</i>	Espectroscopia de Energía Dispersiva
<i>EFC</i>	Elemento formador de carbono
<i>EFN</i>	Elemento formador de Nitruro
<i>EIS</i>	Espectroscopia de impedancia electroquímica
<i>FCC</i>	Cubica centrada en las caras
<i>FNR</i>	Función de Nelson-Riley
<i>PVD</i>	Deposición física en fase vapor
<i>RF</i>	Radio frecuencia
<i>sccm</i>	Standard cubic centimeters per minute
<i>SEM</i>	Microscopia electrónica de barrido
<i>TRD</i>	Difusión termo-reactiva
<i>XPS</i>	Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X

Introducción

En los últimos años el desarrollo de nuevos materiales se ha visto ligado a la fabricación de herramientas de corte, ya que se busca el mejoramiento de sus propiedades y su vida útil. Diferentes estudios han mostrado que la durabilidad de un material que se somete a este tipo de trabajos depende principalmente de sus características superficiales, particularmente en los aceros, se ha notado que la oxidación de su superficie da origen a la falla prematura de las herramientas. Los estudios realizados con el fin de mejorar las propiedades anticorrosivas, se han enfocado en la producción y caracterización de recubrimientos duros, entre los cuales resaltan con una alta relevancia investigativa los carburos de metales de transición, tales como el carburo de vanadio (VC) y el carburo de niobio (NbC); estos carburos presentan una inusual combinación de propiedades fisicoquímicas, como altas temperaturas de fusión y altas durezas[1], [2], adicionalmente el VC es uno de los carburos de metales de transición más duros y muestra una alta resistencia a la corrosión[3] y el NbC ha exhibido una alta resistencia a la corrosión a altas temperaturas[4]. El carburo ternario formado a partir de estos dos metales de transición ($V_xNb_yC_z$) ha sido muy poco estudiado, sin embargo los estudios realizados hasta el momento han mostrado que este presenta alta dureza y son altamente porosos. La alta porosidad conlleva a una mala respuesta ante la corrosión[5]. Para reducir la porosidad de los carburos ternarios y por ende mejorar su comportamiento a la corrosión, se plantea depositar sobre estos una película delgada de titanato de bismuto ($Bi_xTi_yO_z$) el cual en estudios desarrollados a nivel local [6] ha mostrado una excelente resistencia a la corrosión y al ser un recubrimiento a base de bismuto se espera que presente un muy bajo coeficiente de fricción, lo que conllevaría a un posible uso en la fabricación de herramientas de corte.

A fin de estudiar el comportamiento electroquímico de estos recubrimientos para su posible implementación en la fabricación de herramientas de corte, se planteó un proceso de deposición dúplex sobre los aceros comúnmente usados en la fabricación de herramientas de corte (AISI D2, H13 y M2). El proceso dúplex estuvo compuesto por los procesos: Deposición por Difusión Termo-reactiva (TRD, por sus siglas en inglés) y sputtering con magnetrón. El TRD se usó para la obtención de los recubrimientos de carburos los cuales presentaron grandes espesores (escala micrométrica) y una alta porosidad debida al choque térmico implícito en el proceso; las películas delgadas de $Bi_xTi_yO_z$ fueron depositadas usando la técnica de sputtering RF, técnica que permite la obtención de películas finas, homogéneas y poco porosas [7]–[9]. Se esperaba que el procesos dúplex combinara el efecto de las multicapas, en el cual se combinan los efectos de las capas (recubrimientos) individuales de diferentes materiales[7]–[10], y así obtener una bicapa que combine las altas resistencias de corrosión y desgaste de los carburos de transición producidos a través de TRD y el bajo coeficiente de fricción del titanato de bismuto producido a través de sputtering, lo que conduce a un refinamiento adicional de las propiedades del recubrimiento, la reducción de la porosidad y por ende una mejora en el comportamiento a la corrosión..

Revisadas las bases de datos disponibles se encuentra que no hay investigaciones acerca de recubrimientos bicapa de $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ depositados sobre aceros para herramientas.

Objetivos

OBJETIVO GENERAL

Evaluar la resistencia a la corrosión de recubrimientos bicapa de $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ depositados sobre aceros para herramientas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Producir recubrimientos bicapas de $NbC/Bi_xTi_yO_z$, $VC/Bi_xTi_yO_z$ y $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ sobre aceros AISI D2, H13 y M2 mediante el sistema dúplex con base a los procesos TRD (Carburos) y sputtering RF ($Bi_xTi_yO_z$).
- Evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos producidos mediante la prueba de Extrapolación Tafel y Espectroscopia de Impedancia
- Caracterizar la estructura de los recubrimientos producidos mediante microscopía electrónica de barrido, microscopía CONFOCAL láser y difracción de rayos X.
- Correlacionar los resultados de los ensayos de corrosión y la estructura de los recubrimientos producidos.

1. Marco Teórico

1.1 Antecedentes

1.1.1 Locales

Actualmente en el país se han desarrollado estudios con el fin de optimizar la producción de recubrimientos de carburos duros por diferentes técnicas de deposición, entre ellas: Sputtering de corriente continua (DC) con magnetrón desbalanceado, difusión termo-reactiva y proyección térmica. De igual forma existen trabajos en los que se han producido recubrimientos de titanato de bismuto ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) por medio de sputtering de radio frecuencia (RF). Los resultados de los estudios permitieron conocer los parámetros necesarios para el crecimiento de películas de NbC, VC, la mezcla de ambos VNbC_2 y el $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. También fueron de gran aporte en el proceso de caracterización de la microestructura por medio de difracción de rayos x (DRX), microscopía óptica, microscopía Confocal de barrido láser (MCBL), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en ingles).

En su tesis de doctorado[5] y diferentes artículos[11]–[15], **Castillejo *et al.***, depositaron carburos binarios de niobio, vanadio y cromo sobre dos aceros para herramientas (AISI D2 y H13), utilizando el proceso de deposición por TRD. El tratamiento consistió en un baño de sales compuesto por bórax fundido, aluminio (agente reductor) y el respectivo elemento formador de carburo (EFC). Posteriormente realizaron tratamientos TRD sobre los mismos aceros, pero esta vez combinado dos ECFs para obtener carburos ternarios de Nb-V, Cr-Nb y Cr-V y estudiar las propiedades tribológicas y electroquímicas de los

recubrimientos obtenidos. Para encontrar las condiciones óptimas de depósito en los tratamientos TRD, los autores variaron la temperatura del baño (1223, 1293 y 1363 K) y los tiempos de deposición (2, 3, 4 y 5 horas), obteniendo finalmente buenos espesores y gran uniformidad a una temperatura de 1293K y a 4 horas como tiempo de deposición.

Las fases presentes, el tamaño del cristalito y las microdeformaciones fueron determinadas a través de la difracción de rayos X, las mediciones obtenidas por fluorescencia de rayos X (XRF) permitieron conocer la composición química elemental. Para confirmar la formación de carburos el autor utilizó la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS). Así mismo, el autor realizó pruebas electroquímicas (Extrapolación Tafel y espectroscopia de impedancia) para determinar la resistencia a la corrosión de los carburos. Los resultados de los diferentes procesos de caracterización confirmaron la presencia de carburos de los metales usados, buena regularidad en el espesor, altas durezas, buena resistencia al desgaste y un mejor comportamiento electroquímico que los aceros sin recubrimiento.

Los estudios realizados por Castillejo *et al.*, fueron de gran aporte para el desarrollo de esta tesis, ya que permitieron conocer los principales parámetros de deposición del tratamiento TRD, además como base de comparación de los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión.

Alfonso *et al.*, en su trabajo[6], presentan las propiedades estructurales (DRX), morfológicas (SEM) y electroquímicas (Extrapolación Tafel) de películas delgadas de $BixTiyOz$ depositadas mediante sputtering RF con magnetrón sobre silicio, acero inoxidable 316L, y una aleación de titanio (Ti6Al4V). La composición química de la superficie se evaluó a través de XPS. Los resultados obtenidos indican que las películas son amorfas y homogéneas, pero en algunos casos presentan grietas. La técnica de polarización potenciodinámica mostró que la corriente de corrosión en los recubrimientos se redujo en dos órdenes de magnitud con respecto a los sustratos sin revestir, pero en

ambos casos el mecanismo de corrosión se aceleró debido a la presencia de poros en las películas. El análisis XPS mostró que las películas depositadas contienen Bi^{3+} y Ti^{4+} .

Pinzón *et al.* en su artículo[16], muestran los resultados obtenidos para el crecimiento de películas delgadas de $\text{Bi}_{1.7}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ a través de Sputtering RF con magnetrón. Las películas fueron crecidas en sustrato de vidrio, la microestructura se evaluó para todas las películas en función de la potencia aplicada al blanco y la temperatura del sustrato, también se evaluó el comportamiento óptico en la película más cristalina. Realizando análisis de DRX determinaron que las películas crecidas en un intervalo entre la temperatura ambiente y 573 K, con una potencia desde 100 W hasta 200 W son amorfas, sin embargo, las películas crecidas a 623 K y potencias entre 150 y 200 W mostraron orientación preferencial a lo largo del plano (311) de la fase $\text{Bi}_{1.7}\text{Ti}_2\text{O}_{6.624}$ y una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Por medio de mediciones de transmitancia y mediante el método Swanepoel, los autores calcularon el índice de refracción y el espesor medio de la película más cristalina.

En su tesis de maestría[17] y artículo[18], **Bedoya-Hincapié**, produjo recubrimientos de titanato de bismuto y estudió las propiedades estructurales, morfológicas, químicas y ferroeléctricas de los mismo. Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos de Si(100) mediante la técnica sputtering RF con magnetrón, en atmósferas de oxígeno y aire seco. Los resultados de DRX mostraron la formación de la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. Morfológicamente las películas mostraron superficies suaves con un mayor tamaño de grano y rugosidad en aire, así como en una mejor respuesta ferroeléctrica.

Los estudios de crecimiento de las películas de titanato de bismuto, realizados por los autores Alfonso, Pinzón y Bedoya-Hincapié, fueron de gran aporte para el desarrollo de esta tesis, ya que permitieron conocer los principales parámetros de crecimiento de las películas tanto amorfas como cristalinas, además el trabajo de Alfonso *et al.* sirvió como base de comparación en los ensayos de corrosión.

1.1.2 Internacionales

El ámbito internacional se ha realizado un gran número de estudios sobre los recubrimientos a base de NbC, VC y $BixTiyOz$. Los depósitos de los carburos se han producido a través de diferentes técnicas (CVD, Sputtering, TRD, entre otras), sin embargo en esta tesis los estudios se centraron en los depósitos realizados por TRD. Para las películas de $BixTiyOz$ fue necesario revisar varias técnicas con el fin de conocer las diferentes fases que se podían obtener (por ejemplo la fase pirocloro).

En los estudios desarrollados por **Oliveira et al.**, los autores produjeron capas de NbC sobre aceros AISI H13 y M2 a través de la técnica TRD con parámetros de depósito: 1273K y 4 h. Obtuvieron capas bien definidas en ambos aceros y espesores regulares de 6 μm (H13) y 9 μm (M2). El análisis de DRX mostró capas policristalinas con direcciones preferenciales [111] y [200]. La resistencia al desgaste micro-abrasivo de los aceros recubiertos fue considerablemente más alto que el de los aceros sin recubrir[19]. Adicionalmente, los tratamientos TRD fueron llevados a cabo sobre aceros D2 y nuevamente sobre el acero H13, variando la temperatura de depósito de 1273 a 1293 K, pero manteniendo constante el tiempo de deposición en 4 h. El aumento de la temperatura presento un aumento en el espesor de la capa producida sobre H13 (9 μm); para el acero D2 el espesor de la capa fue de 18 μm , lo que muestra una relación directa entre el espesor y la temperatura de depósito (H13) y entre el contenido de carbono y el espesor (D2)[20].

Los estudios de Oliveira *et al.*, se centran en la producción de recubrimientos de NbC, por su parte Aghaie-Khafri *et al.*[21], [22] y Fan *et al.*[1], [23], [24] produjeron recubrimientos de VC, evaluando la microestructura y dureza de los mismos.

Aghaie-Khafri et al., produjeron recubrimientos de VC sobre aceros DIN 1.2367 en una mezcla en polvo compuesta de EFC, cloruro de amonio, alúmina y naftaleno a temperaturas de 1223, 1323 y 1423K y durante tiempos de depósito entre 1h y 5h. Las capas de carburo fueron caracterizadas mostrando espesores de la capa entre 2.3 hasta 23.2 μm dependiendo del tiempo y la temperatura de deposición. Adicionalmente, lo

recubrimientos mostraron alta resistencia al desgaste. Los estudios cinéticos permitieron estimar el valor de la energía de activación del VC para el proceso de difusión termo-reactiva (173.2 kJ/mol).

Por su parte **Fan et al.**, depositaron recubrimientos de VC sobre acero AISI H13, el tratamiento fue llevado a cabo en un baño de sales fundidas a temperaturas de 1193K y 1273 K, con tiempos de depósito entre 1 y 6 horas. Los recubrimientos obtenidos presentaron la fase V_6C_5 y tenían una orientación preferencial de los planos (111) y (200). Determinaron la variación del espesor del recubrimiento sobre el acero AISI H13 en función del tiempo del tratamiento y la temperatura. El crecimiento de la capa de VC siguió una cinética parabólica con una energía de activación de 199.3 kJ / mol. Adicionalmente, Fan determina que la geometría y el tamaño de grano de los recubrimientos de VC (ver Figura 1-1) están determinados por la actividad de los átomos de carbono en el sustrato[24], de tal manera que para una baja actividad de carbono los granos estarán más separados y serán alargados ($V_l < V_h$), a medida que la actividad de carbono aumente también lo hará la densidad de nucleación lo que conlleva a una reducción en los tamaños de grano, los cuales adquieren una geometría equiaxial ($V_l = V_h$). Finalmente, si la actividad de carbono es alta los granos tendrán un crecimiento columnar ($V_l > V_h$).

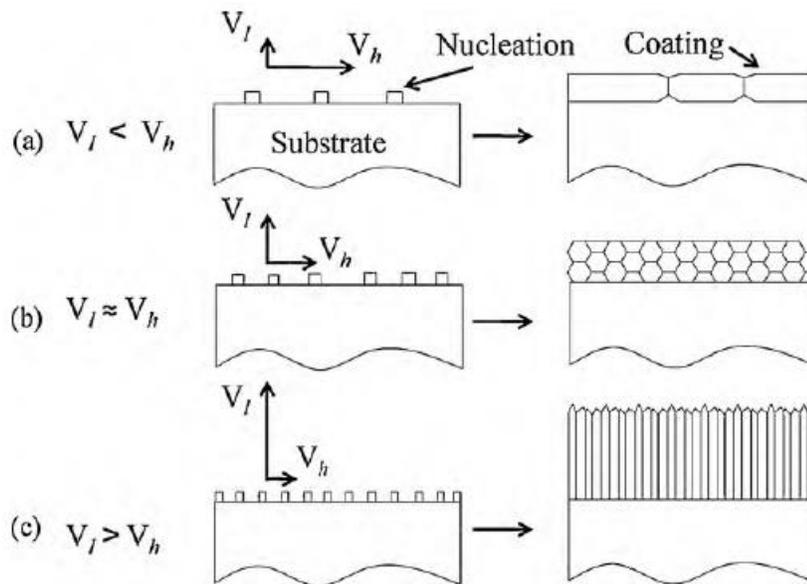
Los estudios realizados por Oliveira, Aghaie-Khafri y Fan, complementaron los aportes realizados por Castillejo, fortaleciendo el conocimiento sobre el tratamiento TRD y el valor de los principales parámetros de deposición; a nivel internacional el carburo ternario $VNbC_2$ no ha sido estudiado.

En cuanto a la deposición del titanato de bismuto, varios autores han llevado a cabo estudios sobre la deposición del mismo, los más relevantes para el desarrollo de este trabajo fueron: Sugibuchi *et al.*[25], Radosavljevic *et al.*[26] y Jovalekic *et al.*[27]

Sugibuchi et al., depositaron una película fina de titanato de bismuto ($Bi_4Ti_3O_{12}$) sobre un sustrato de Si por la técnica de sputtering RF. Para obtener películas de $Bi_4Ti_3O_{12}$ policristalinas sin rupturas, fue necesario realizar un tratamiento térmico post-deposición a temperaturas por encima de 823 K y durante 30 min. A su vez, **Radosavljevic et al.**, obtuvieron por primera vez la estructura de pirocloro del titanato de bismuto, la cual no

existe en el diagrama de fases Bi_2O_3/TiO_2 , esta estructura se pudo sintetizar calentando el recubrimiento a una temperatura final de 873 K durante 16 h. El análisis estructural de la fase pirocloro del titanato de bismuto, se obtuvo utilizando tanto los datos de difracción de rayos X y de difracción de neutrones realizados sobre polvos en un sincrotrón. El parámetro de red la celda cúbica fue de 1.357 nm, y la composición basada en el refinamiento de la estructura fue $Bi_{1.74}Ti_2O_{6.62}$. Adicionalmente, **Jovalekic et al.**, estudiaron la superficie de capas de titanato de bismuto ($Bi_4Ti_3O_{12}$) producidas por sinterización reactiva de los óxidos Bi_2O_3 y TiO_2 . Los espectros obtenidos por los autores muestran claramente los picos característicos de bismuto, titanio y oxígeno. Los datos de XPS y AES, muestran vacantes de oxígeno situadas preferentemente en la proximidad de los iones de bismuto, de igual forma confirmaron que la composición elemental de la superficie del titanato de bismuto no se desvía de la composición total nominal.

Figura 1-1. Esquema de la evolución de las microestructuras en recubrimientos sobre sustratos con (a) baja actividad de carbono; (b) actividad de carbono media (c) alta actividad de carbono. V_h , tasa de crecimiento horizontal; V_l , la tasa de crecimiento longitudinal [24].



Los estudios de crecimiento, análisis estructural y superficial del titanato de bismuto realizados por los autores Sugibuchi, Radosavljevic y Jovalekic, no aportan al conocimiento de los parámetros de crecimiento de las películas usando sputtering RF, sin

embargo, contribuyen a la identificación de las diferentes fases presentes en los recubrimientos de titanato. Adicionalmente, muestran que los estudios realizados sobre el titanato de bismuto se centran en las propiedades ópticas o ferroeléctricas y no en las propiedades electroquímicas.

Finalmente, para el conocimiento del autor el estudio de la producción y caracterización de bicapas de $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ por el proceso dúplex TRD y Sputtering no se ha desarrollado a nivel local ni internacional, lo que motivo el desarrollo de este trabajo.

1.2 Técnicas de deposición de los recubrimientos

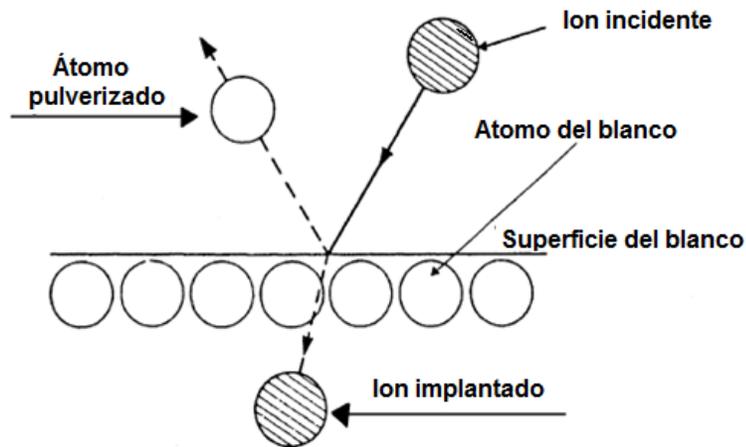
1.2.1 Deposición Física en Fase Vapor (PVD)

Los procesos de Deposición Física en Fase Vapor o PVD (por sus siglas en inglés), son un conjunto de técnicas de deposición atomizada, donde el material que se desea depositar se vaporiza desde una fuente sólida o líquida en forma de átomos o moléculas. Los átomos son transportados en fase vapor a través de un alto vacío o un gas a baja presión (plasma) hacia un sustrato, en donde se condensan. Este proceso de vaporización puede ser térmico o por pulverización (Sputtering)[7], [9]. Usualmente, las técnicas PVD se usan para la deposición de películas con espesores de unos pocos nanómetros hasta miles de nanómetros pudiendo alcanzar tasas entre 1 y 10 nanómetros por segundo. Si se desean recubrimientos de mayores espesores y con estructuras independientes se pueden realizar múltiples capas [7]–[10].

La pulverización catódica o sputtering, es un proceso que implica la vaporización física de átomos de una superficie por medio de transferencia de momento de partículas energéticas de tamaño atómico que han sido bombardeadas. Estas partículas energéticas son iones de un gas, las cuales han sido aceleradas por medio de un campo eléctrico. La deposición por sputtering, se basa en la deposición de partículas originarias

de una superficie la cual está siendo pulverizada (Blanco) [7]–[9], [28]. La deposición de recubrimientos de materiales compuestos se puede presentar de dos diferentes formas: pulverizando un blanco compuesto o pulverizando un blanco de un elemento en una atmosfera de un gas reactivo con una presión parcial (Sputtering Reactivo). En la mayoría de los casos, cuando se hace la deposición usando un blanco compuesto, se produce una pérdida del material más volátil del compuesto (Ej El oxígeno del Sílice SiO_2), aunque esta pérdida puede ser disminuida si la deposición se presenta en un ambiente que contenga una presión parcial de un gas reactivo (Sputtering Cuasi-Reactivo), la presión parcial del gas reactivo es menor que en el sputtering reactivo[7]–[9], [28].

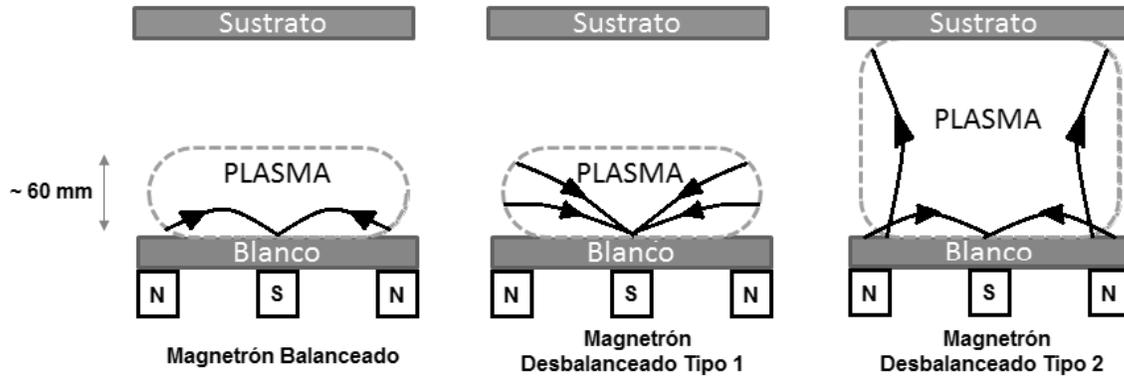
Figura 1-2:Pulverización física.[9]



La Figura 1-2, muestra los eventos que ocurren en la superficie del blanco al ser bombardeado con partículas (iones). Las partículas bombardeadas pueden penetrar físicamente la superficie (Ion implantado) aunque los efectos de las colisiones se sienten en las regiones cercanas a la superficie. El bombardeo crea una serie de colisiones y parte del momento es transferido a los átomos de la superficie los cuales pueden ser expulsados (Átomo pulverizado). La mayor parte de la energía transferida (>95) aparece como calor en la superficie y en las regiones cercanas. Algunas partículas son reflejadas por la superficie.

Para generar una película, el sistema de sputtering debe estar compuesto por un par de electrodos planos (Ánodo y Cátodo). El cátodo esta generalmente refrigerado, pues será sometido a un alto voltaje. La superficie frontal del cátodo es cubierta por el blanco y los sustratos se ubican en el ánodo. La cámara de sputtering es llenada con un gas inerte (generalmente argón) a una presión menor a 5×10^{-3} Pa y la descarga incandescente es mantenida bajo la aplicación de un voltaje (DC o AC) entre los electrodos. Para voltajes AC con frecuencias superiores a 50 kHz, se aplica un potencial de Radio Frecuencia (RF) con una gran voltaje de pico, el cual esta acoplado capacitivamente a un electrodo, lo que permite generar un potencial alternante (positivo/negativo) en la superficie[8]. Durante medio ciclo, el potencial es tal que los iones son acelerados hacia la superficie del blanco con suficiente energía para provocar la pulverización catódica, mientras que en el medio ciclo alterno, los electrones llegan a la superficie para así evitar cualquier acumulación de carga. Las frecuencias de RF utilizados para la deposición por sputtering están en el intervalo entre 0,5 y 30 MHz. La técnica de sputtering RF se puede realizar a presiones bajas del gas (< 1 mTorr)[7], [29]. Adicionalmente, una de las principales ventajas del sputtering RF, es que la superficie del blanco puede ser eléctricamente conductora o aislante, esto es posible ya que el blanco está acoplado capacitivamente al plasma[7]–[9], [28].

Para poder confinar el plasma de electrones en la región del blanco, se implementa un magnetrón, que básicamente es un juego de magnetos, donde un incremento en el campo magnético implica un aumento en la densidad del plasma, lo cual incrementa la densidad de corriente hacia el blanco, resultando en altas tasas de deposición. En las investigaciones de los últimos años se ha mejorado el sistema de magnetrón, llegando al sistema de magnetrón desbalanceado (UBM) y posteriormente al sistema de magnetrón desbalanceado de campo cerrado (CFUBMS). En la Figura 1-3 se observa un esquema de las configuraciones de magnetrones en sputtering.

Figura 1-3. Confinamiento de plasma para distintas configuraciones de magnetrón.[30]

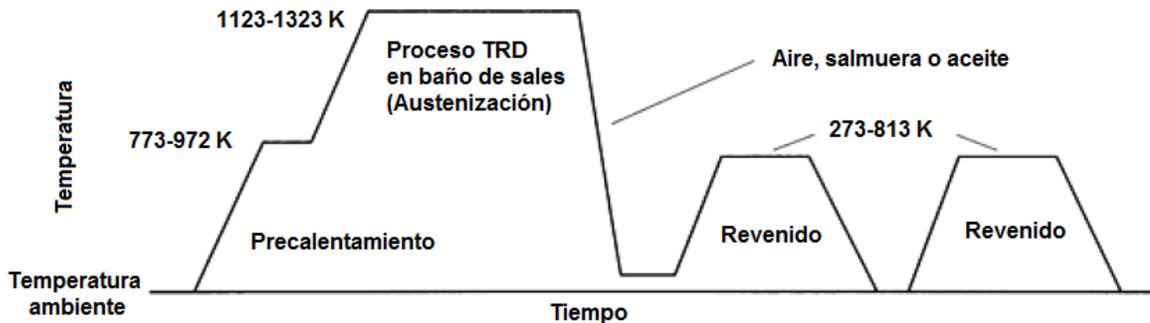
1.2.2 Deposición por Difusión Termo-reactiva (TRD)

En el proceso de Deposición por Difusión Termo-reactiva (TRD), es posible producir recubrimientos de carburos, nitruros o carbonitruros sobre aceros de alto contenido de carbono/nitrógeno, estos recubrimientos presentan buena dureza y son resistentes al desgaste. En este proceso, los átomos de carbono y nitrógeno del sustrato se difunden en una capa depositada con un elemento formador de carburo/nitruro (EFC y EFN, respectivamente) como son el vanadio, niobio, tantalio o tungsteno, reaccionando y formando un recubrimiento de carburo/nitruro en la superficie del sustrato, el cual es denso y metalúrgicamente estable. Los recubrimientos TRD, tienen espesores entre 5 y 15 μm y sus aplicaciones son similares a las de los recubrimientos producidos por la deposición química de fase vapor (CVD) o por PVD[31].

El proceso TRD se caracteriza principalmente porque los recubrimientos de carburo se producen por inmersión en un baño de sales[32], [33], compuesto por bórax fundido y adiciones de los EFCs, los cuales se combinan con el carbono del acero del sustrato y así producen capas de carburo. Debido a que el crecimiento de las capas depende de la

difusión del carbono, se requieren temperaturas relativamente altas, desde 1073 hasta 1523 K; los carburos formados muestran diferentes espesores en base al tiempo de deposición (generalmente entre 10 min y 8 h), aunque la temperatura de deposición y el contenido de carbono del sustrato también afectan el espesor [20], [24], [31]. Después del depósito se puede llevar a cabo un proceso de revenido, con el fin de mejorar las propiedades del acero recubierto. Con el fin de minimizar la distorsión y el tiempo del tratamiento TRD, previo al mismo, los sustratos a recubrir son precalentados. Durante el proceso TRD el baño de sales debe estar en la temperatura de austenización de cada acero en particular. Después del tratamiento los sustratos recubiertos son enfriados en aire, salmuera o aceite, provocando un endurecimiento en la superficie del sustrato. La Figura 1-4, muestra un esquema de un ciclo típico de TRD, los aceros que tienen temperaturas de temple superiores a 1323 K pueden ser calentados pos-TRD en vacío para lograr la máxima dureza del sustrato[31].

Figura 1-4. Esquema del ciclo típico del proceso de TRD[31].



La formación de los carburos se da, ya que a temperaturas adecuadamente elevadas, los átomos de carbono se combinan químicamente con los EFCs debido a las pequeñas energías libres de formación de carburo. Los EFCs se disuelven en bórax a partir de polvos (principalmente ferro aleaciones Fe-M), y se combina con los átomos de carbono en el acero para producir una capa de carburo en la superficie, el proceso se produce sucesivamente. Para poder combinarse con el carbono, los EFC deben estar en un estado activo. Los reactivos típicos están contenidos en polvo de ferroaleación o en óxidos, adicionalmente se deben agregar agentes reductores, tales como carburo de

boro y aluminio, a fin de reducir la formación de boruros [31]. Así mismo, la mayoría de los materiales que contienen carbono tales como aceros, hierro fundido, aleaciones de cobalto, carburos cementados se pueden usar como los sustratos para recubrimiento de carburo. La composición y las propiedades de los recubrimientos son casi independientes de los materiales de sustrato, por lo tanto, se recomienda utilizar materiales de bajo costo y fácilmente mecanizables. La tasa de crecimiento de recubrimiento se determina por el número de átomos de carbono que puede suministrar el sustrato al recubrimiento por medio del proceso difusivo, adicionalmente se debe tener la cantidad crítica necesaria de EFC para combinarse con el suministro de carbono a partir del sustrato. Por ejemplo, las cantidades mínimas de EFC para la formación de VC son: más de 10 % en peso de Fe-V o 20 % en peso de V₂O₅[34].

Como en la mayoría de los tratamientos de difusión, el efecto de la temperatura y el tiempo en el espesor del recubrimiento (d) se expresa por la ecuación de Arrhenius (1.1):

$$\frac{d^2}{t} = K = K_0 e^{-Q/RT} \quad (1.1)$$

donde d es el espesor de recubrimiento (cm), t es el tiempo (s), K es la constante de velocidad de crecimiento (cm²/s), K₀ es el término constante de K (cm²/s), Q es la energía de activación (167,47 – 209,34 kJ/mol), T es la temperatura absoluta (K), y R es la constante de los gases[5], [23], [33].

La Figura 1-5, muestra la relación entre el espesor de la capa de carburo de vanadio formado en acero AISI H13 y el tiempo de inmersión en el baño de sales fundidas. La temperatura se selecciona por lo general alrededor de la temperatura de austenización del acero (1293 K para el H13). Finalmente, se debe considerar que el contenido de carbono/nitrógeno en el sustrato tiene un efecto positivo en la tasa de crecimiento del recubrimiento, como se aprecia en la Tabla 1-1, la cual muestra los valores de espesor

de recubrimientos de carburo de titanio y carburo de niobio depositados sobre aceros AISI D2 y H13[19].

Figura 1-5. Relación entre el espesor de la capa de VC depositada sobre acero H13 y el tiempo de inmersión en el baño de sales fundidas [23].

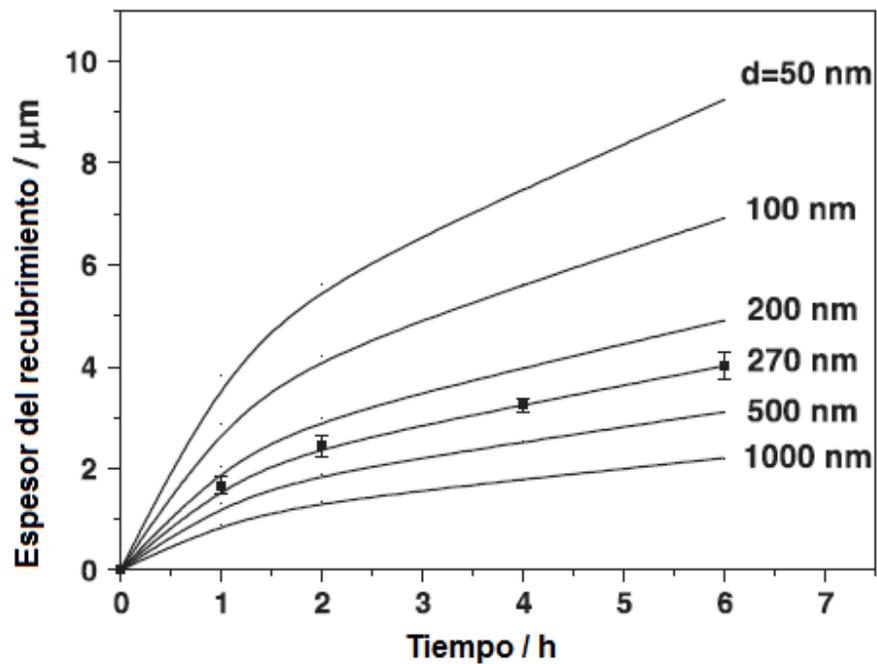


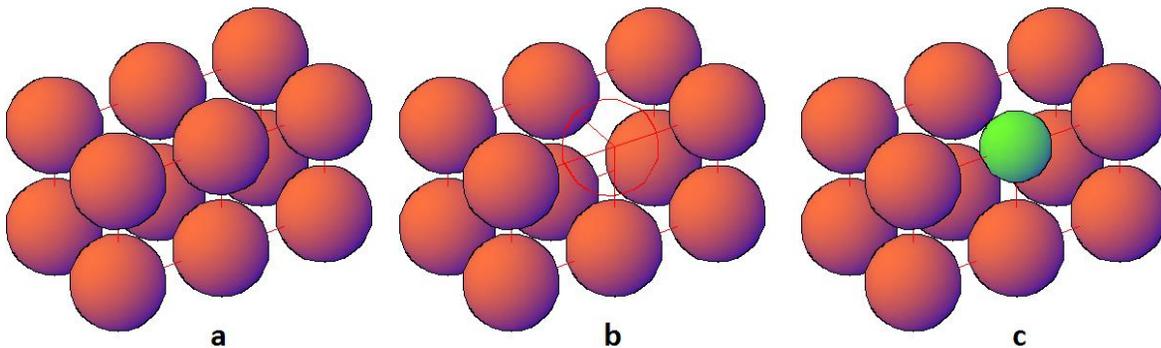
Tabla 1-1: Espesor de los recubrimientos en función del contenido de carbono del sustrato. [19]

Acero (%C)	Espesor (μm)
D2 (1.55)	18
H13 (0.39)	9

1.3 Solidificación e imperfecciones cristalinas

En el proceso de solidificación de los recubrimientos se producen una gran cantidad de defectos e imperfecciones, debido a altas temperaturas o impurezas. Defectos puntuales como las vacancias, son producto de las altas temperaturas (involucradas en el tratamiento TRD), ya que el calentamiento genera movimientos atómicos lo que implica que algunos átomos no ocupen sus posiciones dentro de la red cristalina. De igual forma, algunos átomos de un elemento diferente (impurezas) al mayor constituyente de la red, pueden ocupar estas vacancias lo que conlleva a un defecto sustitucional (ver Figura 1-6).

Figura 1-6. Defectos puntuales de los sólidos. a) Sólido sin imperfecciones, b) vacancia y c) átomo sustitucional.



En el proceso de formación de sólidos metálicos para el uso en ingeniería como los son los recubrimientos producidos en este trabajo, es común adicionar impurezas con el fin de mejorar las propiedades físicas y químicas. La mezcla del sólido original y las impurezas se conoce comúnmente como una aleación metálica. Las impurezas pueden ser átomos de un metal o de un no-metal. La aleación más básica consiste en una solución sólida, dicha solución constas de varios elementos los cuales forman una única

estructura. Las soluciones sólidas se pueden presentar de forma sustitucional e intersticial dependiendo de la posición que ocupe el átomo de la impureza.

Las soluciones sólidas sustitucionales se producen entre dos elementos, soluto y disolvente (elemento de mayor proporción en la mezcla). Los átomos del soluto sustituyen a los átomos del disolvente en las posiciones de la red cristalina[35], [36]. La estructura cristalina del disolvente no cambia pero puede distorsionarse por la diferencia entre los diámetros atómicos de los átomos de soluto y los del disolvente. Para que la mezcla se vea favorecida, se deben cumplir las siguientes condiciones de solubilidad [35], [37]:

1. La relación entre los diámetros atómicos de los elementos debe ser menor al 15%.
2. Las estructuras cristalinas de los elementos tienen que ser las mismas.
3. No debe haber diferencias apreciables en las electronegatividades de los dos elementos para evitar que formen compuestos.
4. Los dos elementos deben tener la misma valencia.

Otro tipo de defectos a tener en cuenta durante el proceso de solidificación son las superficies externas, las cuales se consideran defectos ya que los átomos de la superficie están enlazados solo por un lado, lo que implica que cada átomo de la superficie tienen un menor número de vecinos. Debido a esto, los átomos de la superficie tienen un mayor estado de energía (energía superficial) en comparación con los átomos situados en el interior del sólido los cuales presentan un número óptimo de vecinos. Una mayor energía de superficie permite una mayor reacción con los elementos del ambiente [35], [37]. Finalmente, los estudios sobre la energía superficial en un solo cristal, han mostrado que esta depende de la orientación cristalográfica, ya que el empaquetamiento

atómico es diferente para los distintos planos cristalográficos, un menor empaquetamiento implica un mayor número de átomos no enlazados.

En el caso de las estructuras FCC la energía superficial será mayor para un plano (100) que a un plano (111) debido a que el plano (111) es más alta la densidad planar (es decir, los átomos tienen una mayor cantidad de vecinos en el plano), lo que implica que los átomos están mayormente enlazados en el plano (111), dando lugar a una menor energía superficial [38], [39].

1.4 Técnicas de caracterización superficial

1.4.1 Difracción de Rayos X (DRX)

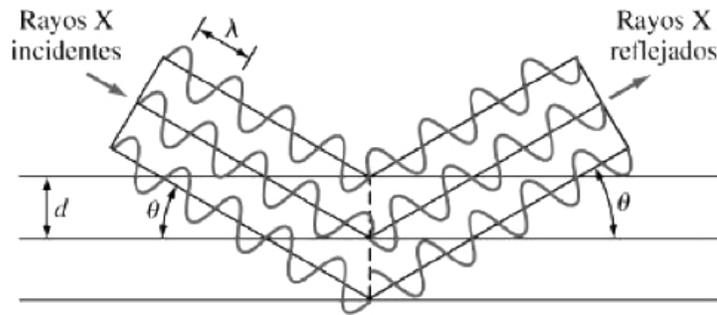
Las técnicas de difracción de rayos X (DRX) brindan gran información sobre la estructura cristalina de los materiales: fases presentes, tamaño del cristalito, microtensiones y macro tensiones, parámetro de red y distancia entre planos [35], [36]. Esto es posible ya que algunas de las longitudes de onda de los rayos X son de la misma longitud de onda que la distancia interplanar de la red cristalina en cuestión. Si se considera un haz de rayos X monocromático (una sola longitud de onda) el cual incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas que abandonan los diferentes planos están en fase, se produce un reforzamiento del haz y ocurre una interferencia constructiva o difracción (ver Figura 1-7) [35]. Para que los rayos sean difractados, se deben satisfacer las condiciones de la ley de Bragg, la cual se puede apreciar en la ecuación (1.2)

$$\lambda = 2(d_{hkl})\text{sen}\theta \quad (1.2)$$

donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda del haz incidente y d_{hkl} es la distancia entre los planos que causan la difracción[35], [36].

El análisis de los datos obtenidos por DRX puede ser un poco complejo, sin embargo al interpretar estos datos junto con la ecuación de la distancia entre planos (1.3), el método de Nelson- Riley [40], [41] y la ecuación de Scherrer [42]–[44], es posible determinar el parámetro de red (a) y los tamaños medios del cristalito (L).

Figura 1-7. Reflexión de un haz de rayos X incidente en los planos (hkl) de un cristal. En el ángulo de Bragg θ los rayos se difractan[35].



El cálculo del parámetro de red es posible cuando se correlacionan las ecuaciones (1.2) y (1.3), obteniendo así la ecuación (1.4).

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1.3)$$

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \operatorname{sen} \theta} \quad (1.4)$$

donde h , k y l son los índices de miller del plano cristalográfico y a el parámetro de red.

Para obtener el valor de parámetro de red con la mayor precisión se utiliza el método Nelson-Riley, en el cual, el parámetro de red correspondiente a la reflexión de cada pico se grafica frente a la función de Nelson-Riley (FNR) y el parámetro de red preciso es tomado de la intersección del eje con el ajuste lineal. La función de Nelson-Riley se indica en la ecuación (1.5).

$$FNR = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right) \quad (1.5)$$

Durante el proceso TRD se producen fuerzas internas generadas por el enfriamiento después de la deposición y a las diferencias entre el coeficiente de expansión térmica del recubrimiento y del sustrato, estas fuerzas aportan una tensión permanente, que se conoce como la tensión residual. La tensión residual resultante del proceso de deposición influye en las propiedades de los recubrimientos tales como la dureza, la adherencia y desgaste[43].

En los resultados de la difracción de rayos X, se refleja el efecto que tienen las tensiones residuales sobre los granos del material. Un cambio en el ensanchamiento de los picos, implica una microtensión presente. La influencia específica de las microtensiones y el tamaño de los cristalitas en el perfil de picos de DRX se indica por la ecuación de Scherrer [42]–[44]:

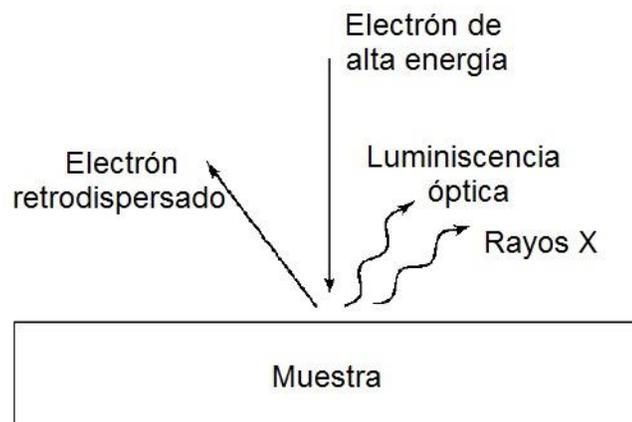
$$\beta_t^2 = \left(\frac{0.9\lambda}{L * \cos\theta} \right)^2 + (4\varepsilon * \tan\theta)^2 + C^2 \quad (1.6)$$

donde β_t^2 es el ensanchamiento total, ε es la contribución de las micro-deformaciones y C es el ensanchamiento instrumental (C=0.035). Por lo tanto, para poder conocer las microtensiones y el tamaño de los cristalitas, es necesario realizar un ajuste a los picos que pertenecen al mismo material[42]–[44].

1.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Entre las técnicas más empleadas para la caracterización de sólidos se encuentra la técnica de microscopía de barrido electrónico o SEM (por sus siglas en inglés), la microscopia electrónica permite ver partículas del orden de los nanómetros e incluso según la muestra y las condiciones poder ver redes cristalinas. Por medio de la interacción de los electrones con la materia, se pueden construir imágenes topográficas, composicionales y obtener información de tipo analítico. Tradicionalmente, la muestra se coloca en una cámara de alto vacío y un rayo de electrones irradia la muestra[45], [46]. La Figura 1-8 muestra los diversos tipos de electrones producidos por el haz de electrones de alta energía que ha irradiado la muestra. La mayoría de los microscopios electrónicos poseen analizadores que les permiten capturar los espectros de energía de los electrones secundarios emitidos. Hay un gran número de acrónimos para las diferentes técnicas de medición asociados con microscopía electrónica. Por ejemplo Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS), difracción de electrones retrodispersados (EBSD), espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopia de electrones Auger (AES) [45], [46].

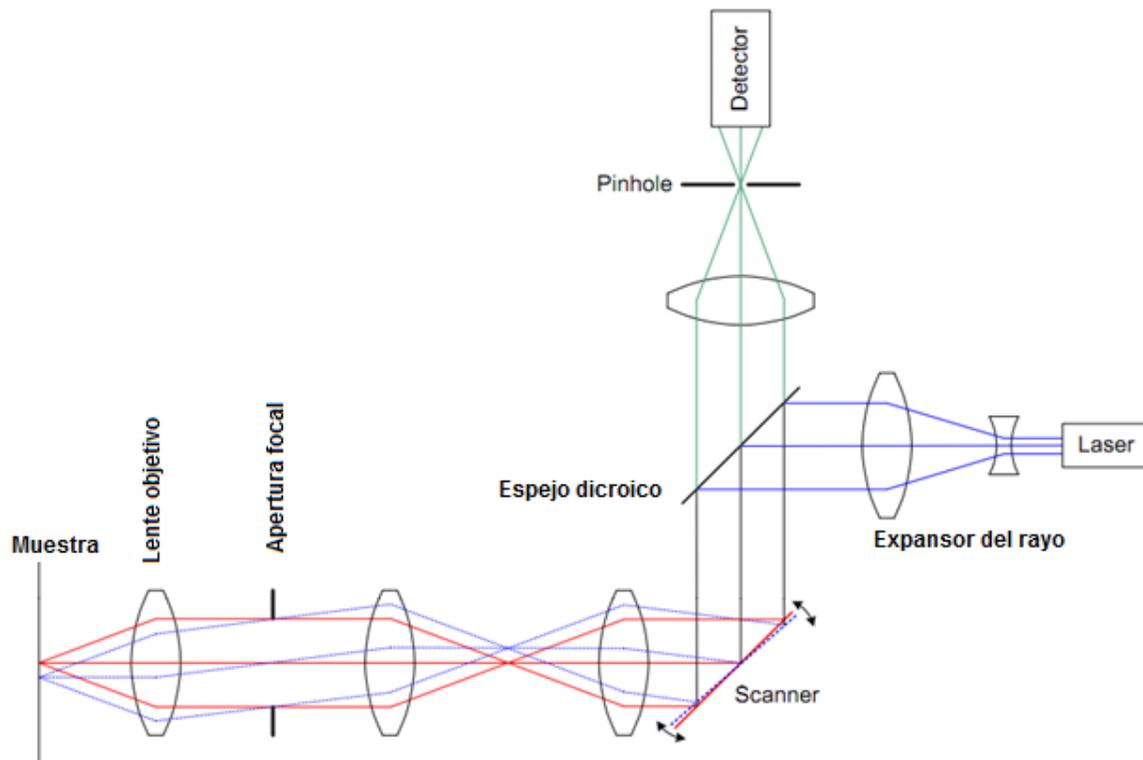
Figura 1-8. Esquema de los diferentes productos creados a partir del golpe de un rayo de electrones sobre un material[45].



1.4.3 Microscopía Confocal de Barrido Láser (MCBL)

La microscopía CONFOCAL láser es una nueva técnica de observación microscópica que está logrando excelentes resultados en diversas ramas de la ciencia. Su éxito se debe a las ventajas indudables que ofrece frente a la microscopía óptica tradicional (imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal, etc.) y, sobre todo, a la posibilidad de obtener "secciones ópticas" de la muestra, lo que permite su estudio tridimensional.

Figura 1-9. Esquema de un microscopio CONFOCAL.



La mayor parte de las muestras observadas con microscopía óptica son traslúcidas o, en el caso de ser opacas, su superficie de reflexión no se encuentra perfectamente pulida. En ambos casos la luz interacciona con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que llega al observador presenta áreas borrosas debidas a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque, lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen. El principio de la microscopía CONFOCAL láser se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores (ver Figura 1-9)[47]–[50].

1.5 Técnicas de caracterización electroquímica

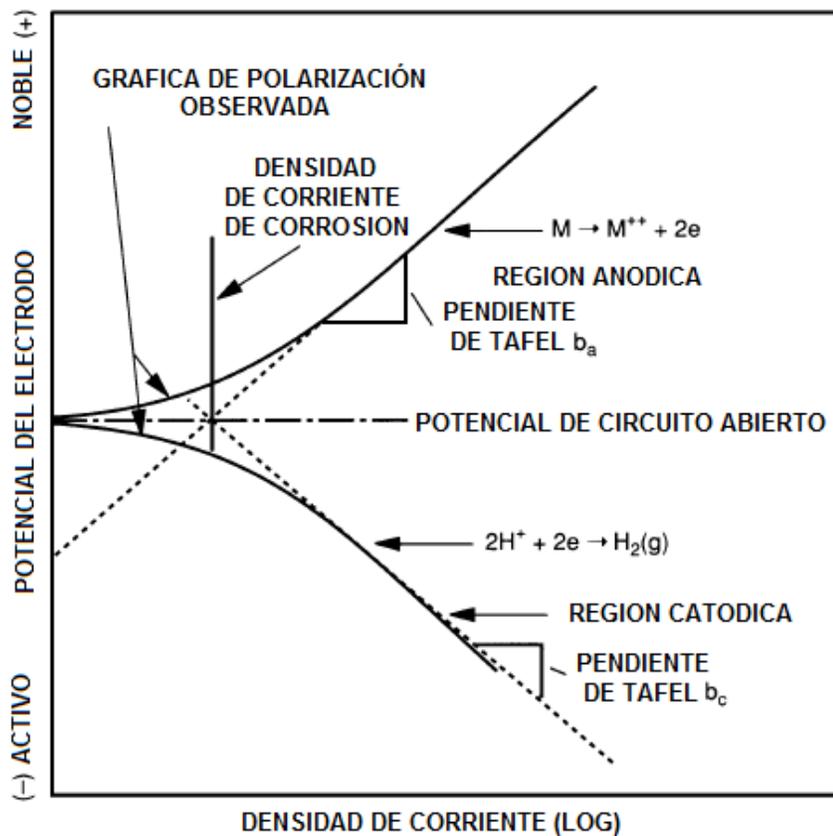
1.5.1 Polarización potenciodinámica (Extrapolación Tafel)

La prueba de polarización potenciodinámica, consiste en una polarización de alto campo, en la que se aplican sobrepotenciales de 250 a 300mV tanto en sentido catódico, como anódico. Con esta técnica se obtiene la densidad de corriente (i_{corr}) de una muestra gracias a la extrapolación de las regiones catódica y anódica en el potencial de corrosión (E_{corr}) (ver Figura 1-10). Además, es posible calcular las pendientes de Tafel anódica y catódica (b_a y b_c respetivamente), que son parámetros cinéticos útiles en el cálculo de la i_{corr} cuando se conoce la resistencia de polarización (R_p). La ecuación de Stern-Geary (ver ecuación (1.7)), permite el cálculo de la i_{corr} , en función de las pendientes de Tafel y la resistencia de polarización.

$$i_{corr} = \frac{b_c * b_a}{2,303 (b_c + b_a) R_p} \quad (1.7)$$

El principal inconveniente de la extrapolación de Tafel es que desplaza a la interfaz de sus condiciones naturales, con la posibilidad de que no sea restablecido el estado estacionario inicial, o que tarde mucho tiempo. Tiene además como limitación que no es aplicable a sistemas pasivos, en los cuales la rama anódica describe una tendencia a mantener o reducir la salida de corriente a medida que se incrementa el potencial, haciendo imposible la extrapolación [51]–[55]

Figura 1-10. Diagrama hipotético de la polarización anódica y catódica [52].

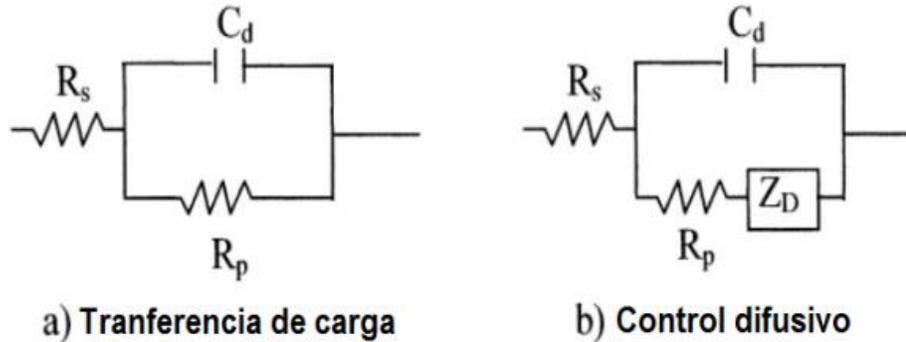


1.5.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopia de impedancia electroquímica es empleada tradicionalmente en el registro y estudio de los procesos de corrosión y electrodeposición, en la evaluación de recubrimientos. El método se basa en medir la respuesta de un electrodo (metal a ser corroído) al cual se le ha aplicado una señal de corriente alterna. La respuesta se compara con un circuito equivalente a la interfaz solución-electrodo. Este análisis se puede realizar por medio de la función de transferencia, con una pequeña amplitud en el potencial de excitación a diferentes señales de barrido. El potencial de excitación resulta en una respuesta en la corriente y viceversa [53], [54], [56]–[58].

Los resultados obtenidos por EIS pueden ser analizados mediante la revisión de los gráficos de Nyquist o Bode, aunque pueden ser ajustados con el uso de modelos de circuitos eléctricos equivalentes (CEE), para la representación de la celda electroquímica. La celda electroquímica tiene una serie de reacciones análogas a un circuito eléctrico compuesto por las combinaciones específicas de resistores y capacitores, como el mostrado en la Figura 1-11. Cuando los datos de EIS se simulan con un circuito eléctrico equivalente, se obtienen diferentes parámetros eléctricos que se pueden utilizar para obtener información sobre velocidad de corrosión y los mecanismos de corrosión. En el CEE los términos de impedancia Z y resistencia R se refieren a elementos que limitan el flujo de electrones o corriente en un circuito. En corriente directa solo las resistencias producen este efecto, mientras que en corriente alterna lo producen los capacitores o inductores. La impedancia puede ser representada por un número complejo donde la resistencia representa la parte real y los capacitores la componente imaginaria [53], [54], [56]–[58].

Figura 1-11. Circuitos electroquímicos equivalentes. Circuito Randles a) simple y b) con control difusivo [53].



En la simulación de procesos electroquímicos utilizando espectroscopia de impedancias, la resistencia no varía su valor con respecto al cambio de la frecuencia y es utilizada para la representación de la resistencia de la solución, a la transferencia de carga o polarización y la resistencia del poro [54]. El capacitor es utilizado para sistemas donde la doble capa o el recubrimiento mismo tienen la capacidad de cargarse sin permitir el flujo de cargas a través de ellos. El inductor, si bien es cierto no tiene un significado electroquímico análogo, es útil en la simulación de procesos de desorción de especies de la doble capa, como en el caso de películas pasivas inestables. La impedancia de Warburg representa procesos mixtos entre capacitor y resistencia y no es un elemento que encuentre analogía en corriente alterna, es más bien, al igual que el elemento de fase constante, puramente electroquímico [53], [54], [56]–[58].

1.6 Materiales

Durante el desarrollo de este trabajo, se usaron probetas de aceros para herramientas AISI D2, M2 y H13, los cuales se implementaron como sustratos al momento de depositar los recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ a través de la técnica TRD, una vez

depositados los diferentes carburos se produjo encima de ellos una capa de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ usando la técnica sputtering RF.

1.6.1 Sustratos

El acero AISI D2, es un acero ledeburítico con un contenido de cromo del 12%, presenta buena tenacidad y es especialmente apto para el temple al aire. Sus principales aplicaciones son las herramientas de corte (matrices, punzones, cizallas), así como su implementación en la industria minera, plástica (moldes que exigen gran resistencia al desgaste), farmacéutica y de cerámica. El acero AISI H13, se caracteriza por su buena tenacidad y su gran resistencia al desgaste y a las fisuras en caliente, lo que lo hace apto para el trabajo en ambientes a altas temperaturas, adicionalmente se presta para el enfriamiento en agua. Este acero es especialmente utilizado para el diseño de herramientas de fundición, o para el corte en caliente, así como para la fabricación de tuercas, remaches y tornillos. Finalmente, el acero rápido AISI M2, es aleado al tungsteno y molibdeno, muestra gran tenacidad y buenas propiedades de corte, lo que permite su uso en la fabricación de brocas (espirales, machos de roscar) y herramientas para trabajar en frío. La composición química de cada uno de los aceros usados en el desarrollo de este trabajo se puede ver en la Tabla 1-2. El contenido de carbono de cada uno de los aceros, es el principal parámetro a estudiar, ya que como se mencionó anteriormente este porcentaje es fundamental en el tratamiento TRD.

Tabla 1-2: Composición química de cada uno de los aceros y su respectiva temperatura de Austenización.

Acero	Composición Química (wt. %)							Temperatura de Austenización (K)
	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	W	
D2	1,55	0,30	0,30	11,00	0,70	0,70	-	1293
H13	0,39	1,10	0,40	5,20	1,40	0,95	-	1293
M2	0,90	0,25	0,30	4,10	5,00	1,00	6,20	1483

1.6.2 Recubrimientos

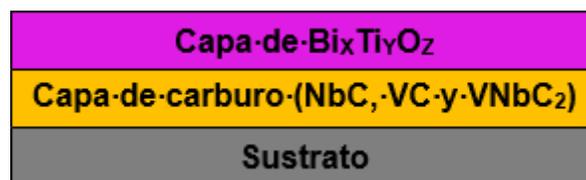
Los carburos de metales de transición presentan gran estabilidad a altas temperaturas, además se produce una reacción directa entre el carbono y el metal. La reacción metal-carbono se puede realizar variando la temperatura, la atmosfera o la presión. Los recubrimientos de carburo que se pueden producir por medio del proceso de baño de sales a altas temperaturas incluyen al carburo de vanadio, al carburo de niobio y al carburo de cromo. Los carburos de vanadio y de niobio presentan una alta dureza superficial, resistencia al desgaste y a la corrosión. En cuanto al carburo ternario $VNbC_2$, este ha mostrado mejores propiedades que los carburos de niobio y vanadio[5], [19], [20], [23], [34].

El titanato de bismuto ($BixTiyOz$) presenta buenas propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y ópticas, por lo cual sus estudios y aplicaciones se han centrado en la fabricación de dispositivos ópticos, memorias ferroeléctricas, entre otras. Para la estequiometría $Bi_4Ti_3O_{12}$, el titanato de bismuto es un material con una estructura cristalina Aurivillius, que a su vez se compone de capas de tipo fluorita y capas de tipo perovskita. Aproximadamente a 948 K, el material presenta una transición de un comportamiento ferroeléctrico a uno paraeléctrico [25], [27], [59], [60].

2.Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen los parámetros de deposición de las técnicas usadas en el proceso dúplex, el análisis estructural y morfológico, así como los ensayos de corrosión realizados a las bicapas $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. Durante el desarrollo de este trabajo, se realizaron varios depósitos con el fin de identificar cuál era la relación Carburo/Titanato que proporcionaría el máximo aumento en la resistencia a la corrosión de los sustratos. En la Figura 2-1 se muestra la configuración de las capas Carburo/Titanato, la capa del respectivo carburo (VC, NbC y VNbC_2) se depositó sobre los diferentes sustratos (M2, D2, H13) por medio de la técnica TRD, y la capa de titanato de bismuto ($\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$) fue depositada sobre la capa de carburo a través de la técnica sputtering RF.

Figura 2-1. Configuración de las bicapas crecidas por el proceso dúplex (TRD y Sputtering RF).



2.1 Producción de carburos a través de TRD

Los recubrimientos de VC, NbC y VNbC_2 fueron depositados a través del tratamiento TRD sobre aceros para herramientas AISI D2, H13 y M2, previamente los aceros fueron dimensionados a un área de 1-1.5 cm^2 y un espesor de 5 mm, se les realizó un orificio de

2 mm de diámetro en la parte superior para propósitos de colgado. Todos los aceros se devastaron con papel de lija de tamaños de grano 220, 400, 600, 1000 y 1200. Posteriormente se realizó un pulido de paño con alúmina, una vez obtenido un acabado espejo, se realizó una limpieza por ultrasonido durante 5 minutos en alcohol isopropílico y otra en acetona.

Los tratamientos TRD se llevaron a cabo en una mezcla fundida constituida por bórax pentahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$) como material fundente, polvos de ferro-vanadio (Fe-V) y/o ferro-niobio (Fe-Nb) como EFC y polvo de aluminio (Al) como agente reductor. La composición de esta mezcla se muestra en la Tabla 2-1.

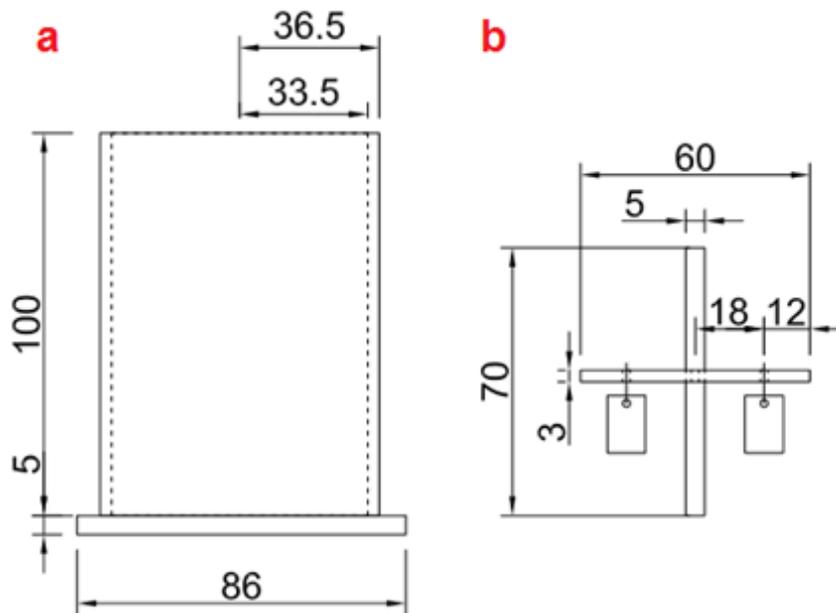
Tabla 2-1: Composición química del baño de sales en el cual se llevó a cabo el tratamiento TRD.

Recubrimiento	Composición Química del baño de sales (wt. %)			
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	Fe-V	Fe-Nb	Al
VC	81	16	0	3
NbC	81	0	16	3
VNbC₂	81	8	8	3

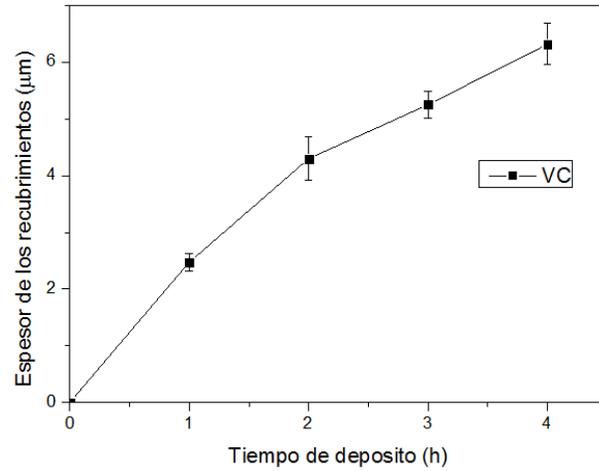
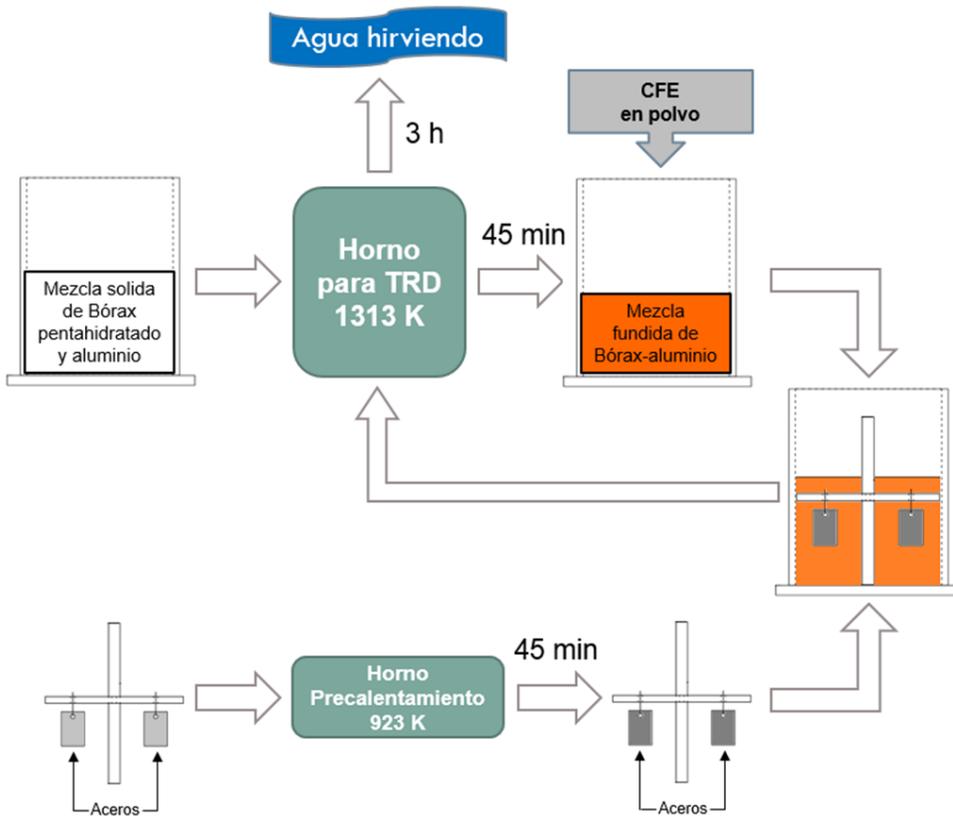
Para contener la mezcla o baño de sales, se usó un crisol de acero inoxidable 316L, el cual es de forma cilíndrica y sus dimensiones se muestran en la Figura 2-2-a. Dentro del crisol se introdujeron 234.52g de bórax pentahidratado, una vez se alcanza una temperatura de 395K los cristales de bórax pierden el agua de hidratación y la masa total de bórax se ve reducida en un 30.92% (la masa final de bórax puro fue 162 g). Posteriormente, se adicionaron 6g de aluminio en polvo grado 2, esta mezcla se introdujo en un horno de calentamiento por resistencias eléctricas con control de temperatura, en el cual se estableció una temperatura de 1313 K, allí permaneció el crisol con la mezcla de sales durante 45 min con el fin de fundirla. Paralelamente, los aceros fueron colocados en un porta-muestras (ver Figura 2-2-b) y fueron llevados a un horno auxiliar en donde se calentaron a una temperatura de 923 K durante 45 min, con el fin de producir la difusión de los átomos de carbono hacia la superficie. Al transcurrir los 45 min,

la mezcla de bórax y aluminio ya es totalmente homogénea, en este instante se procedió a adicionar 32 g de los polvos de Fe-V y Fe-Nb, los cuales previamente fueron molidos hasta obtener un grano con diámetro menor a 0.21 mm, inmediatamente se extrajo el porta-muestras del horno de auxiliar y se introdujo en el crisol, a partir de este momento se contabiliza el tiempo de depósito para el proceso TRD. Una vez transcurrido el tiempo de depósito, los aceros recubiertos se enfriaron y limpiaron en agua hirviendo.

Figura 2-2. Modelo del crisol (a) y porta-muestras (b) implementados en el proceso TRD.



Para determinar el tiempo de depósito adecuado del tratamiento TRD, se realizó una prueba piloto, en la cual se utilizaron sustratos de acero AISI D2 y sobre ellos se depositaron capas de VC. Los tiempos de deposición fueron de 1h, 2h, 3h y 4h, en la Figura 2-3 se graficaron el espesor de los recubrimientos en función del tiempo de depósito, se observa un comportamiento directamente proporcional. En cada uno de los depósitos creció una capa de VC con espesor regular, se decidió realizar los depósitos de 3h, ya que además de presentar un espesor uniforme, el recubrimiento fue uniforme sobre toda la superficie a diferencia de los recubrimientos de 1h y 2h. Finalmente, en la Figura 2-4, se puede observar el diagrama de pasos del tratamiento TRD explicado anteriormente.

Figura 2-3. Espesor de los recubrimientos de VC sobre acero D2 para diferentes tiempos de deposición**Figura 2-4.** Diagrama del tratamiento TRD

2.2 Deposición de las películas delgadas de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ por Sputtering RF

Con el fin de mejorar el comportamiento electroquímico de los recubrimientos de carburos, se depositó una película delgada de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ sobre ellos a través de técnica sputtering RF. Se utilizó un equipo Alcatel HS 2000, el cual se compone de un magnetrón RF de 10 cm de diámetro y 180 W de potencia máxima de trabajo, un sistema generador de vacío el cual está compuesto por una cámara de vacío fabricada en acero inoxidable y un par de bombas (mecánica y turbo molecular), un flujómetro, un mezclador de gases y por último un sistema de control de presión que cuenta con sensores pirani y de cátodo frío, para bajo y alto vacío respectivamente. La Figura 2-5 muestra el esquema del equipo de sputtering utilizado y la Figura 2-6 muestra equipo de Sputtering RF perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, a la derecha se puede observar el sistema Alcatel HS 2000 y a la izquierda la cámara de deposición[6].

Figura 2-5. Esquema del equipo de Sputtering RF[28].

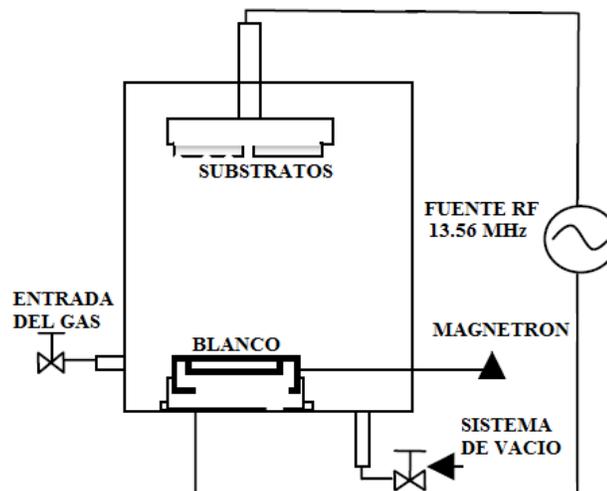


Figura 2-6. Equipo de Sputtering RF. A la derecha (1) Fuente RF, (2) Bombas mecánica y (3) turbo molecular de vacío, (4) Sensores de presión y (5) flujómetros. A la izquierda, cámara de deposición[6].



Los recubrimientos se obtuvieron de un blanco de $Bi_4Ti_3O_{12}$ (99.99%) situado a una distancia de 5 cm del sustrato, inmersos en una atmósfera de Ar (99.99%), el flujo de Argón se mantuvo constante a un valor de 20 sccm. La presión base fue de 5.4×10^{-3} Pa y la presión de trabajo total se mantuvo constante a 7.4×10^{-1} Pa. Con base a trabajos previos[6], las condiciones de deposición de los recubrimientos de $Bi_xTi_yO_z$ fueron: Una potencia suministrada por la fuente de 150 W, el sustrato se mantuvo la temperatura ambiente (293 K), y el tiempo de deposición fue de media hora. Los recubrimientos obtenidos son de un espesor aproximado de 350 nm.[6], [16], [18]

2.3 Caracterización de los recubrimientos

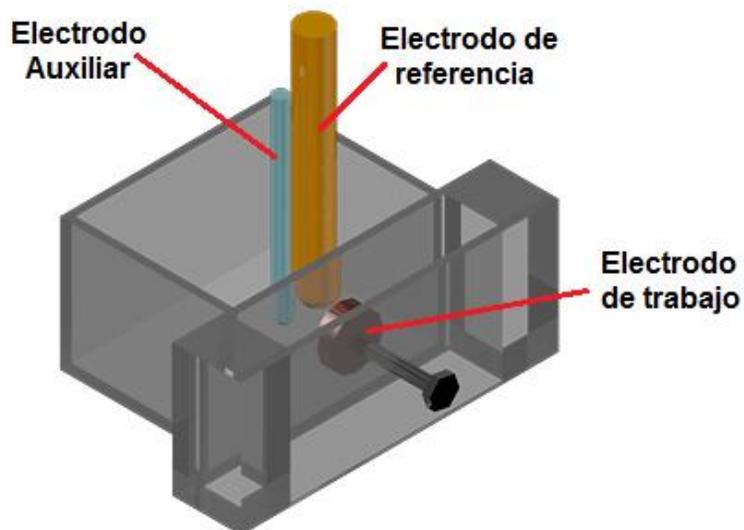
Se llevó a cabo un análisis cristalográfico de los recubrimientos bicapa a través de DRX utilizando un difractómetro X'PertPro Panalitical. Las mediciones se realizaron en una configuración de Bragg- Brentano, utilizando radiación monocromática Cu-K α ($\lambda = 1.56\text{\AA}$) en el intervalo entre 20° y 100° en pasos de 0.02°. Los datos obtenidos fueron analizados por los software X'Pert HighScore Plus y OriginPro 9.0.

Con el fin de determinar el espesor de las capas de los recubrimientos de carburos, se observó el espesor de los recubrimientos a través de un microscopio óptico Leco 500, en el cual se realizó una medición de sección transversal con un aumento de 1000X. La morfología superficial fue observada por medio de microscopía electrónica usando un Microscopio Electrónico de Barrido FEI QUANTA 200 el cual trabaja a una presión de alto vacío (3×10^{-7} torr) y un voltaje de 30 KV, éstas mediciones se realizaron a 5000X, 10000X y 20000X. De igual forma se usó un equipo SEM VEGA3 SB – EASYPROBE con un microanalizador EDS totalmente integrado, el cual que permitió realizar un análisis elemental cuantitativo y automático. Finalmente se usó un microscopio láser CONFOCAL marca Zeiss LSM 700 con una resolución máxima de 250 nm y longitud de onda 405 nm, con el fin de observar la rugosidad de los recubrimientos, los parámetros de rugosidad están bajo la norma DIN EN ISO 4287.

La resistencia a la corrosión se analizó mediante las pruebas de polarización potenciodinámica o extrapolación Tafel, y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) usando un Potenciostato/Galvanostato referencia Gamry 600. Las muestras se colocaron en una celda galvánica con un área de exposición de 0.159 cm² que entró en contacto con la solución del ensayo (3.5 % de NaCl). Las pruebas electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos (ver Figura 2-7), un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), la superficie del acero recubierto actúo como el electrodo de trabajo, y un electrodo auxiliar de platino, la celda fue

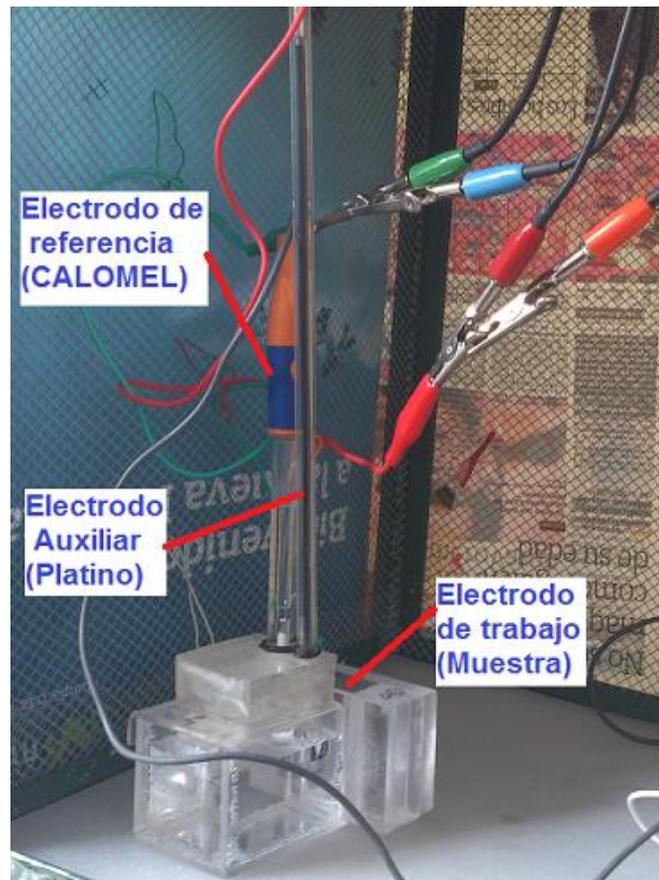
colocada dentro de una jaula de Faraday con el fin de minimizar los efectos de campos magnéticos y eléctricos en el medio ambiente[6].

Figura 2-7.Esquema de una celda de tres electrodos.



Las muestras se sumergieron en la solución de prueba durante 1 hora antes de comenzar la prueba de polarización potenciodinámica, a temperatura ambiente. Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo entre -0.3 y 0.3 V con respecto al potencial de circuito abierto (OCP) a una velocidad de barrido de 0.5 mV/s. Con el fin de investigar el comportamiento de la corrosión y resistencia a la polarización de los diferentes recubrimientos, se obtuvieron datos por medio espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) durante tiempos de inmersión en la solución de ensayo de 1 h, 24 h, 48 h, 72 h y 168 h; y en una gama de frecuencias desde 100 kHz hasta 10 mHz. Finalmente, el análisis de las curvas de polarización potenciodinámicas y los circuitos equivalentes se realizó con el software Gamry Echem Analyst. El montaje utilizado en los ensayos electroquímicos se muestra en la Figura 2-8

Figura 2-8. Celda de tres electrodos usada en los ensayos electroquímicos.



2.4 Diseño de experimentos

Para determinar el número de réplicas necesarias en las mediciones del comportamiento electroquímico, se realizó una prueba piloto. Las unidades experimentales fueron: probetas de aceros D2, H13 y M2 de 12 mm de diámetro y 5 mm de espesor, las cuales fueron pulidas hasta obtener un acabado espejo y sobre ellas se depositaron capas de VC y NbC. El diseño experimental planteado fue tipo factorial con dos factores (sustrato y recubrimiento) fraccionado en 3 y 2 niveles respectivamente, obteniendo así un total de 6 combinaciones diferentes (ver Tabla 2-2) y n observaciones para cada combinación.

Tabla 2-2: Diferentes combinaciones para el diseño experimental.

Recubrimiento	Sustrato	Combinación
VC	D2	1
	M2	2
	H13	3
NbC	D2	4
	M2	5
	H13	6

Los aceros fueron sumergidos en una solución de NaCl al 3.5%. Se utilizó un equipo marca Gamry 600, en el cual se midió la corriente de corrosión a partir del método de extrapolación Tafel. La Tabla 2-3 muestra los resultados obtenidos en la prueba piloto, se calculó la desviación estándar de estas mediciones para poder determinar el número de réplicas necesarias (ecuación (2.1)).

Tabla 2-3: Mediciones de i_{corr} de la prueba piloto.

Combinación	i_{corr} (A/cm ²)
1	2.15 x10 ⁻⁶
2	2.30 x10 ⁻⁶
3	2.14 x10 ⁻⁶
4	2.26 x10 ⁻⁶
5	2.17 x10 ⁻⁶
6	2.32 x10 ⁻⁶

$$n = \frac{s^2 t^2}{(\bar{x} - \alpha)^2} \quad (2.1)[61]$$

Donde n es el número de repeticiones, s es la desviación estándar, t es el valor de la distribución de Student, teniendo en cuenta el nivel de confianza seleccionado y los grados de libertad (GL), \bar{x} es el promedio de los valores obtenidos, α es el nivel de

confianza, que para este caso se toma del 0.05 [62]. Los parámetros se relacionan en la Tabla 2-4

Tabla 2-4: Parámetros para el cálculo del número de réplicas. Los valores se obtuvieron de la prueba piloto.

\bar{x}	2.22×10^{-6}
s	7.91×10^{-8}
GL	5
t	2.05
α	0.05

Se obtuvo un valor de $n = 2.132$, por lo tanto el número de réplicas por cada ensayo electroquímico fue 2.

3. Análisis y Resultados

3.1 Espesor de los recubrimientos

La Figura 3-1 muestra la microscopía óptica de sección transversal realizada a las probetas de acero D2 recubiertas con VC para tiempos de deposición de 1h, 2h, 3h y 4h. Todos los recubrimientos de VC presentaron un espesor homogéneo, sin embargo, se decidió realizar depósitos con tiempo de depósito de 3h, ya que además de presentar un espesor homogéneo, el recubrimiento fue uniforme sobre toda la superficie a diferencia de los recubrimientos de 1h y 2h. Adicionalmente, el espesor de los recubrimientos de titanato de bismuto (~350 nm) fue medido por perfilometría. Finalmente, la Figura 3-2 muestra la microscopía óptica de la sección transversal de los diferentes carburos producidos (NbC, VC y VNbC₂).

3.2 Análisis microestructural

La Figura 3-3 muestra los patrones de difracción de rayos X de los carburos producidos a través del tratamiento TRD sobre el acero para herramientas AISI D2, estos patrones permitieron establecer que los recubrimientos formados para las diferentes configuraciones del baño de sales (ver Tabla 2-1) corresponden a los carburos binarios NbC, VC y el carburo ternario VNbC₂. Los patrones de DRX correspondientes al carburo de vanadio coinciden con la carta PDF 01-073-0476 y los del carburo de niobio con la carta PDF 00-038-1364, el compuesto ternario coincide con los reportes de Castillejo et al. [5], [11]. Los carburos binarios presentaron una estructura policristalina con

intensidades similares a las publicadas en las cartas PDF y el carburo ternario presenta una alta textura a lo largo del plano (200). Todos los recubrimientos presentaron una estructura cúbica centrada en las caras (FCC).

Figura 3-1. Microscopía óptica de sección transversal para los recubrimientos de VC depositados sobre acero AISI D2. Tiempos de depósito de a) 1 hora, b) 2 horas, c) 3 horas y d) 4 horas.

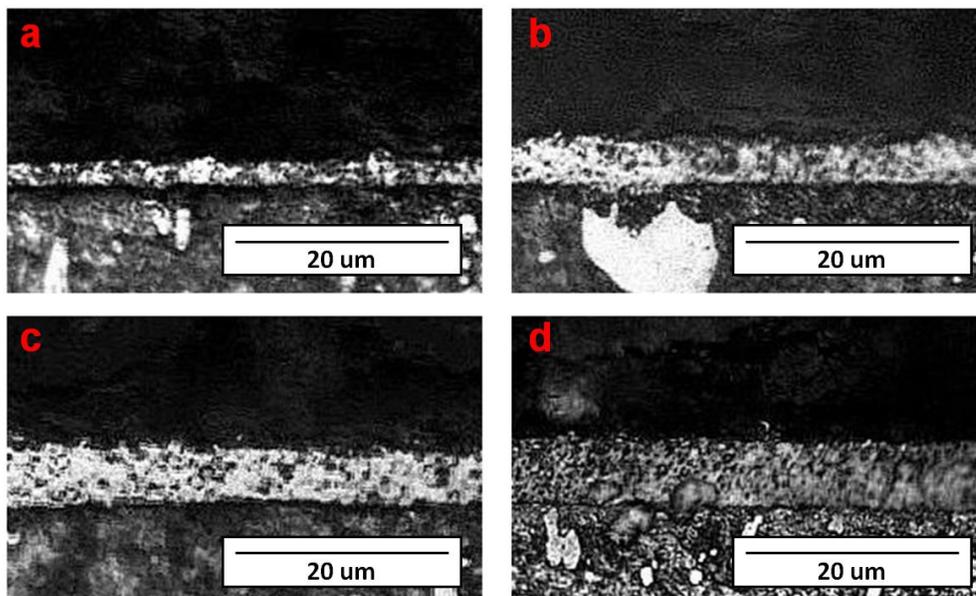
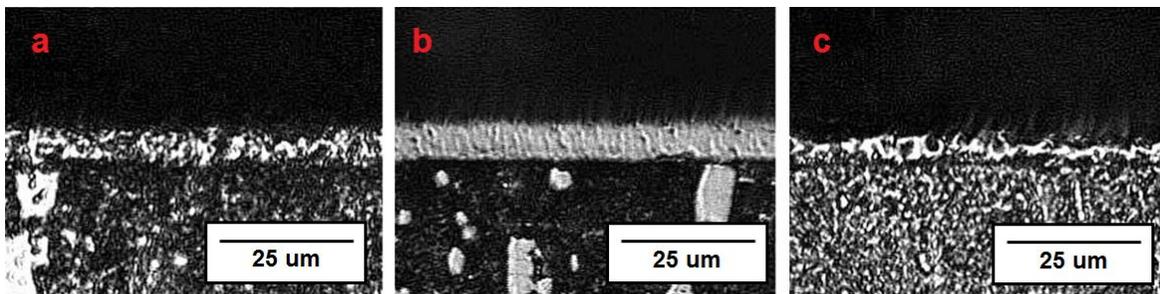


Figura 3-2. Microscopía óptica de sección transversal obtenida con un aumento de 1000X para a) carburo de vanadio, b) carburo de niobio y c) carburo de ternario, producidos sobre acero D2.



Los patrones de difracción para el compuesto ternario, muestran un corrimiento del pico generado por el plano (200) hacia la derecha con respecto al mismo pico del NbC. Este corrimiento posiblemente se debe a que el recubrimiento ternario está compuesto de NbC y VNbC₂, no se evidencia la formación de VC. Probablemente el VC no creció debido a que su energía de activación (199.3 kJ / mol)[23], [63] es mayor que la del NbC (91.2 kJ / mol) [20], [63].

En base a estos resultados se asume que durante el crecimiento del carburo ternario por medio del tratamiento TRD, se produjo una matriz de NbC la cual debida a las altas temperaturas contiene una gran cantidad de vacancias, estas vacancias a su vez fueron ocupadas por los átomos de vanadio incluidos en el baño de sales, lo que conlleva a una solución sólida sustitucional. Para corroborar si los átomos de vanadio se disolvieron en la red del NbC, se realizaron los cálculos de solubilidad indicados en la Sección 1.3, estos cálculos se muestran en la Tabla 3-1:

Tabla 3-1: Parámetros de solubilidad de los átomos de vanadio en la red cristalina del NbC. Sistema V-Nb.

Diferencia de radios atómicos (%)	Diferencia de electronegatividades
8.21	0

Los resultados de Tabla 3-1 y el hecho de que el vanadio y el niobio presenten la misma estructura cristalina (FCC) y la misma valencia, da una pauta para asumir la formación de la solución sólida sustitucional. Esta solución creció a lo largo del plano (200), debido a que para las estructuras FCC la energía superficial del plano (200) es mayor que la del plano (111), debido a que en el plano (111) la densidad planar es mayor, lo que implica que los átomos presentan una menor cantidad de enlaces disponibles [38], [39].

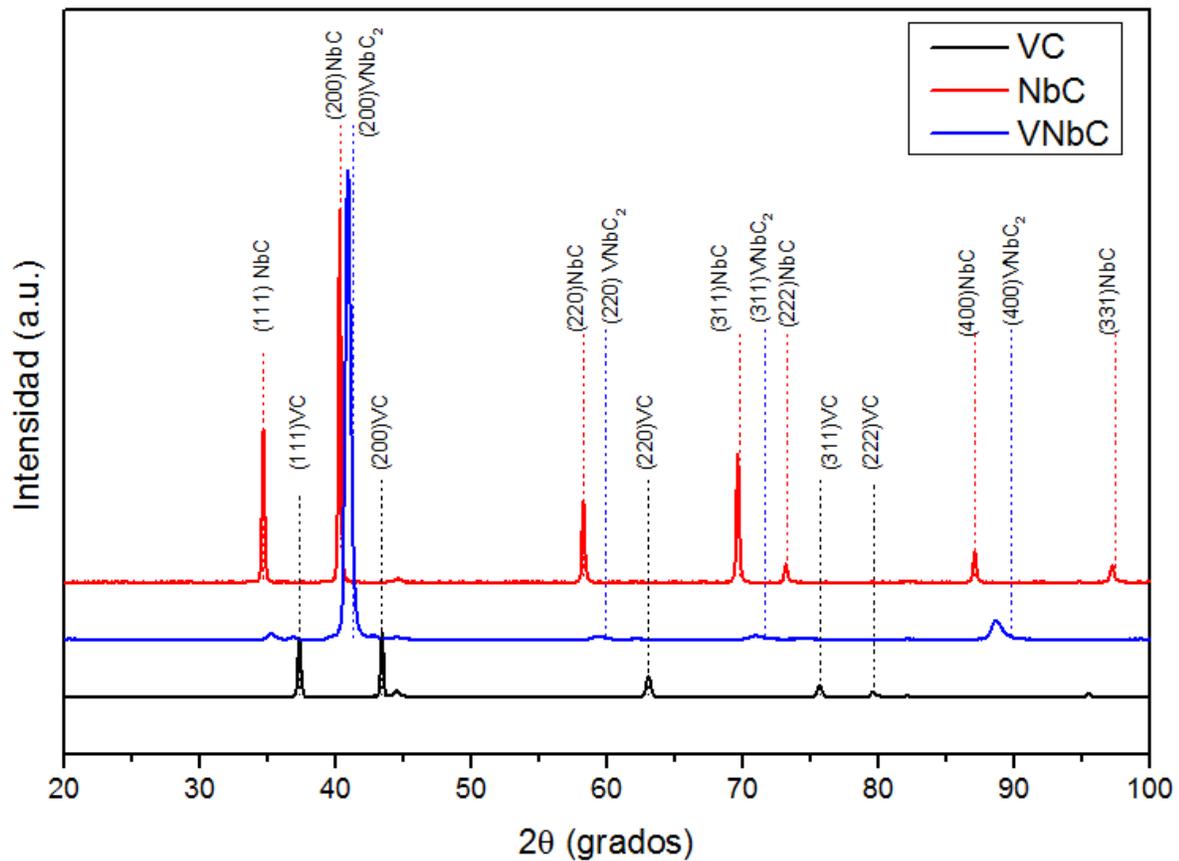
Adicionalmente, los patrones de DRX permitieron calcular el valor del parámetro de red de cada uno de los picos significativos de los diferentes recubrimientos. La Tabla 3-2 muestra los valores de parámetro de red calculados usando la ecuación (1.4). Para

obtener un valor preciso del parámetro de red, se usó el método de Nelson-Riley, los valores de la función de Nelson-Riley (FNR) fueron calculados con la ecuación (1.5).

Tabla 3-2: Parámetro de red (a) para cada uno de los recubrimientos depositados sobre acero D2, adicionalmente se muestran los valores de la función de Nelson-Riley (FNR).

VC		NbC		VNbC	
a (nm)	FNR	a (nm)	FNR	a (nm)	FNR
0.4168	2.7790	0.4476	3.0337	0.4398	2.4779
0.4163	2.3047	0.4472	2.5319	0.4362	1.4687
0.4166	1.3546	0.4475	1.5336	0.4372	1.0912
0.4165	0.9806	0.4474	1.1447	0.4391	0.6879

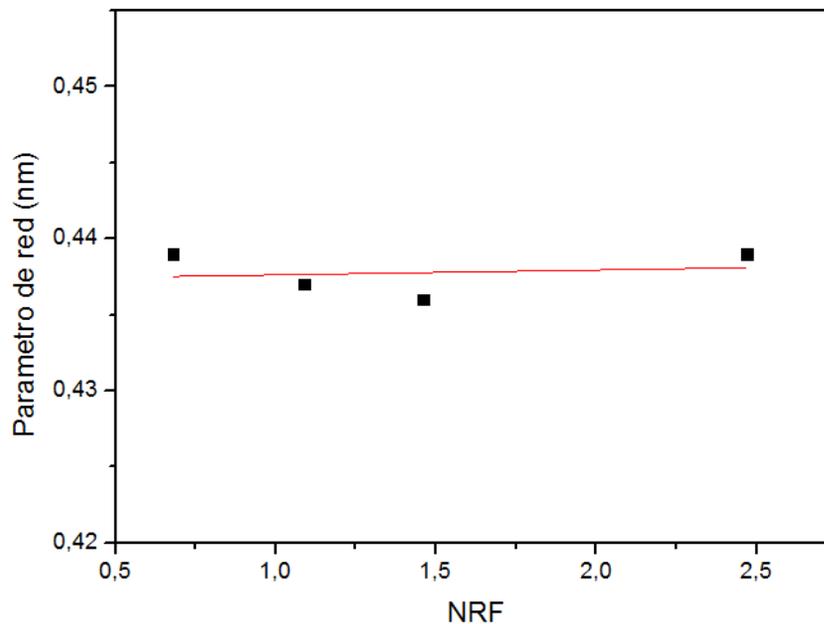
Figura 3-3. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de VC, NbC y VNbC₂ producidos mediante el proceso de TRD sobre acero AISI D2.



La Figura 3-4 muestra los valores de parámetro de red para los diferentes picos del recubrimiento de VNbC_2 , los cuales fueron graficados contra los valores de la función de Nelson-Riley. El ajuste lineal de estos valores permitió calcular un valor más preciso de parámetro de red, el cual corresponde al valor del intercepto con el eje y.

Los valores precisos del parámetro de red de cada uno de los recubrimientos se muestran en la Tabla 3-3 e indican que el parámetro de red de NbC es mayor que la del carburo ternario y el del carburo de vanadio.

Figura 3-4. Ajuste lineal del valor de parámetro de red para un recubrimiento de VNbC_2 sobre acero D2, por medio del método de Nelson-Riley.



Utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación (1.6)) [37], [40] se calcularon los tamaños medios del cristalito "L". Para esto fue necesario realizar un ajuste no lineal, usando la ecuación (1.6), la cual se introdujo al software Origin 9.0 de la siguiente forma:

$$y = \left(\frac{A}{\cos(x)} \right)^2 + (B * \tan(x))^2 + C^2 \quad (3.1)$$

La constante C corresponde al ensanchamiento instrumental y es igual a 0.035. Las constantes A y B, son:

$$A = \frac{0.9\lambda}{L} \quad (3.2)$$

$$B = 4\varepsilon \quad (3.3)$$

Por medio del ajuste se determinan los valores de A=0.0032 y B=0.0021. Al despejar las ecuaciones (3.2) y (3.3), se obtienen los valores de tamaño de cristalito (L) y de las microdeformaciones (ε) y son mostrados en la Tabla 3-3.

Tabla 3-3: Espesor (d), parámetro de red (a), tamaño de cristalito (L) y microdeformaciones (ε) para los diferentes recubrimientos de carburo producidos sobre acero D2 a través de TRD.

Recubrimientos	d (um)	a (nm)	L (nm)	ε
VC	5.1 ±0.2	0.4164 ±0.0003	47.3	0.00204
NbC	7.3 ±0.3	0.4473 ±0.0003	42.2	0.00054
VNbC ₂	2.7 ±0.2	0.4400 ±0.0021	11	6.63x10 ⁻⁸

Estos cálculos se realizaron para cada uno de los recubrimientos de carburos (NbC, VC y VNbC₂) depositados sobre los diferentes sustratos (Aceros D2, H13 y M2). Los valores obtenidos para los recubrimiento depositados sobre los aceros H13 y M2 se observan en la Tabla 3-4. Los recubrimientos depositados sobre el acero M2 presentaron los mayores espesores. Para los recubrimientos de VNbC₂, el depositado sobre el acero M2 presento el mayor valor de parámetro de red y de tamaño de cristalito. Los datos de parámetro de red para cada uno de los recubrimiento presentan valores aproximados a los reportados en las cartas PDF 01-073-0476 (a_{VC} =0.416 nm) y PDF 00-038-1364 (a_{NbC} = 0.446). El

valor de parámetro de red del compuesto ternario en menor al reportado ($a=0.454$ nm) por castillejo [5], [11].

Con el fin de mejorar las propiedades electroquímicas de los carburos (ver Sección 3.3), se depositó una capa de titanato de bismuto sobre ellos. Los patrones de difracción de rayos X del titanato de bismuto permitieron establecer que los recubrimientos son principalmente amorfos (ver Figura 3-6-a), a excepción de la señal presente a un ángulo de 29.967° . La Figura 3-6-b muestra el patrón de alta resolución del recubrimiento de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ depositado sobre el recubrimiento de NbC producido en el acero D2, se observa una evolución cristalina a lo largo del plano (117) perteneciente a la estequiometría $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ reportada en la carta PDF 00-047-0398. Para corroborar esta información se realizó un calentamiento sobre la probeta hasta alcanzar una temperatura de 873 K y se tomaron difractogramas para variaciones de temperatura de 100 K. Los difractogramas se muestran en la Figura 3-6. Para temperaturas superiores a 773 K el recubrimiento de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ pasa de una fase amorfa a una fase cristalina con estequiometría $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ orientada a lo largo de los planos (117) y (201) con una estructura tipo Perovskita. Al seguir aumentando la temperatura (873 K) el titanato de bismuto presenta un nuevo cambio de fase, pasando de una estructura tipo Perovskita a una estructura tipo Pirocloro con estequiometría $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ orientada a lo largo del plano (622). También se evidencia la formación de óxidos de titanio y bismuto (ver Figura 3-7).

Tabla 3-4: Espesor (d), parámetro de red (a) y tamaño de cristalito (L) para los diferentes recubrimientos de NbC, VC y VNbC₂ producidos sobre los aceros H13 y M2 a través de TRD.

Sustrato	Recubrimientos	d (um)	a (nm)	L (nm)	ϵ
H13	VC	3.7±0.2	0.4160±0.0003	17.7	-2.772x10 ⁻⁹
	NbC	4.6±0.2	0.4471±0.0006	58.7	0.00202
	VNbC ₂	2.1±0.1	0.4147±0.0022	9.7	4.41x10 ⁻⁸
M2	VC	4.3±0.2	0.4163±0.0002	20.6	-1.835x10 ⁻¹⁰
	NbC	5.9±0.2	0.4473±0.0003	70.7	0.00085
	VNbC ₂	2.3±0.1	0.4403±0.0001	16.3	0.00151

Figura 3-5. Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos de NbC y NbC/BiTiO producidos mediante el proceso dúplex TRD/Sputtering sobre acero AISI D2. a) Patrones de difracción de rayos X de los recubrimientos NbC (Negro) y NbC/BiTiO (Rojo). b) Patrón de alta resolución del recubrimiento de BiTiO depositado sobre NbC.

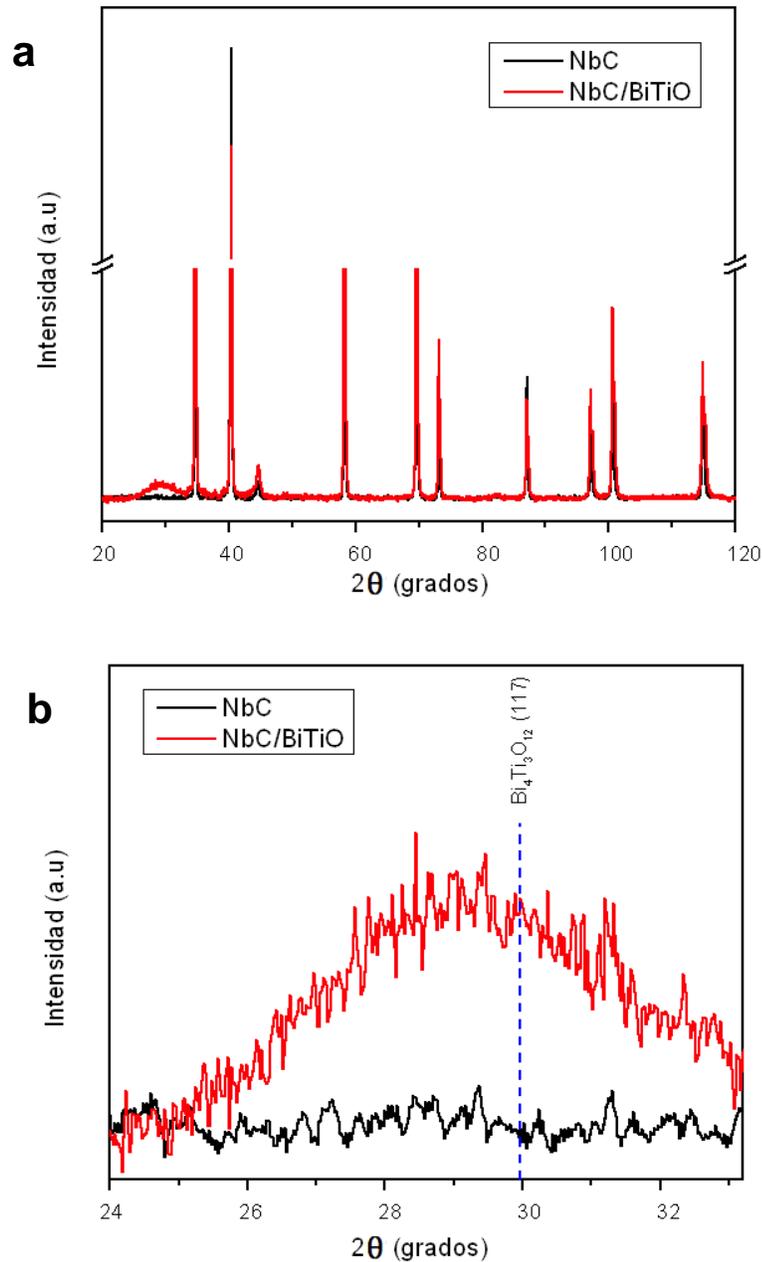
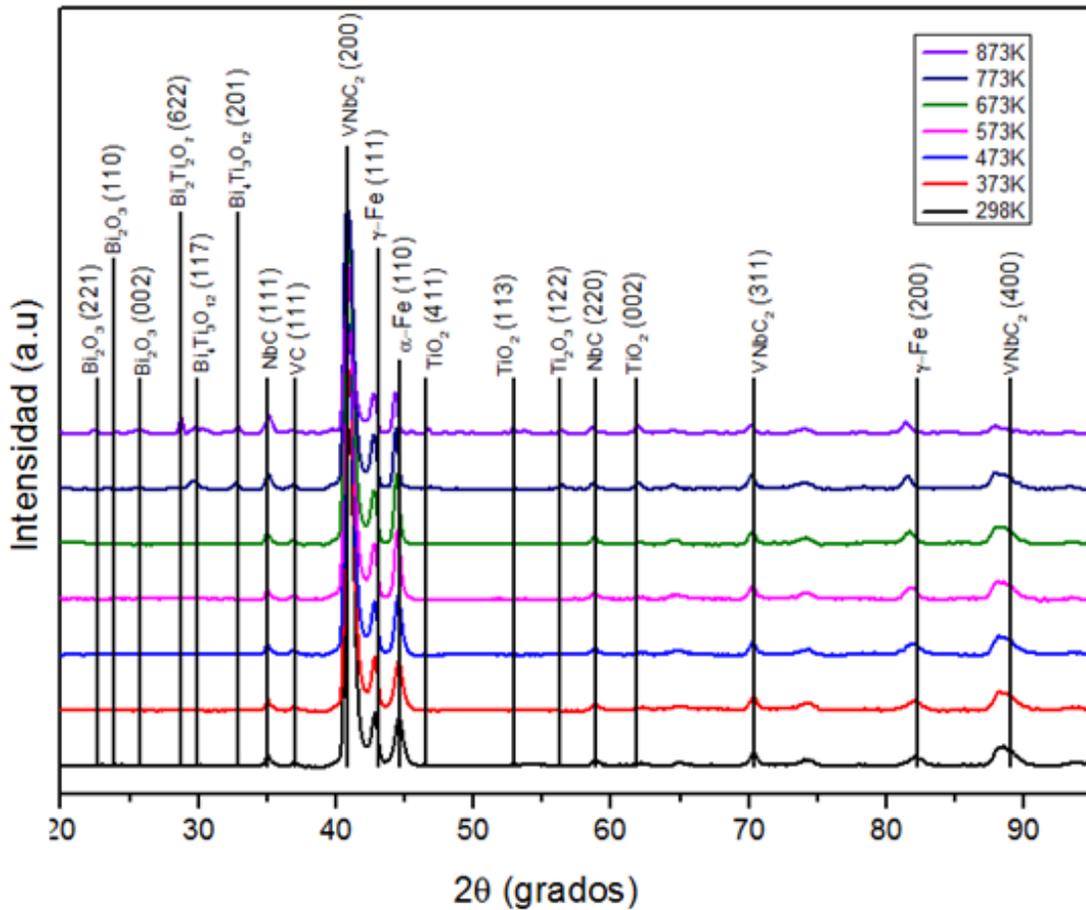


Figura 3-6. Patrones de difracción de rayos X del recubrimiento $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ producidos mediante el proceso dúplex TRD/Sputtering sobre acero AISI D2. La probeta se calentó hasta los 873 K, se tomaron difractogramas para variaciones de temperatura de 100 K.



Se optó por usar recubrimiento de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ amorfos, ya que al depositar recubrimientos cristalinos de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ sobre los carburos, se presentarían esfuerzos y tensiones entre los dos recubrimientos debido a la diferencia entre las estructuras cristalinas y los valores de parámetros de red [64], [65]. Estos esfuerzos y tensiones pueden producir fallas en los recubrimientos. Adicionalmente, los recubrimientos amorfos pueden presentar una mejor resistencia a la corrosión comparados con los recubrimientos cristalinos, ya que al no

formarse granos no se presenta la corrosión intergranular, la cual se puede derivar en una corrosión de picadura.

Se realizó microscopia electrónica de barrido sobre los diferentes recubrimientos de carburos. Las imágenes tomadas en SEM se pueden ver en la Figura 3-8, se usó una magnificación de 5000X. Se observa un crecimiento homogéneo sobre la superficie. Para los carburos VC y NbC, se puede apreciar un crecimiento granular[23], [24], por el contrario, para el carburo ternario, este crecimiento no es apreciable a dicha magnitud, esto se puede asociar con los resultados de L obtenidos por la ecuación de Scherrer, la cual determino que el tamaño de cristalito del carburo ternario es mucho menor (relación 1 a 4) que el de los carburos VC y NbC.

Adicionalmente, se puede observar la presencia de poros en el recubrimiento. La Figura 3-9 muestra superficie de la bicapa $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$, se perciben tres zonas: las zonas más oscuras corresponden a los poros del recubrimiento, las más claras el recubrimiento de $Bi_xTi_yO_z$ y las zonas intermedias el recubrimiento de $VNbC_2$. Finalmente, las mediciones realizadas en SEM, permitieron obtener un análisis cuantitativo de la composición química de los recubrimientos. La Figura 3-10-a, muestra el espectro EDS obtenido para el recubrimiento de $VNbC_2$, depositado sobre acero AISI D2, en este se puede observar que la presencia de Niobio (60.02%) es mayor que la de Vanadio (22.09%), lo cual se puede relacionar con las energías de formación, la cual es menor para el carburo de niobio. La Tabla 3-5, muestra la presencia de sodio y oxígeno, estos picos se deben al baño en el cual fueron inmersos los aceros, el cual estaba constituido en su gran mayoría por bórax, de igual manera los picos de hierro son residuos de los elementos formadores de carburos (Fe-Nb y Fe-V) presentes en el baño de sales.

Figura 3-7. Patrones de difracción de rayos X de alta resolución de los recubrimientos de $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ calentados hasta los 873 K. a) Evolución cristalina del recubrimiento de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$. b) Formación de óxidos de titanio en la superficie.

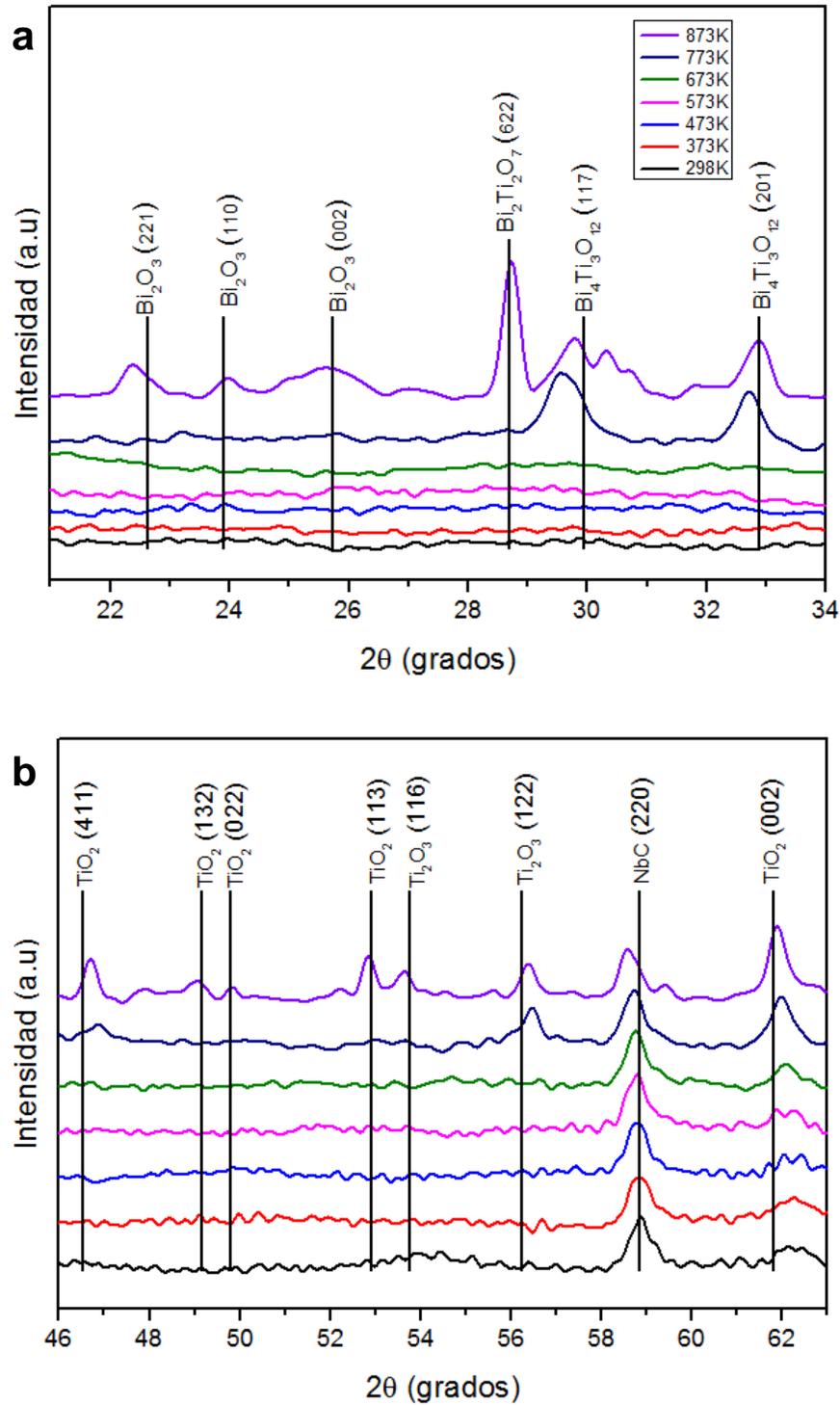
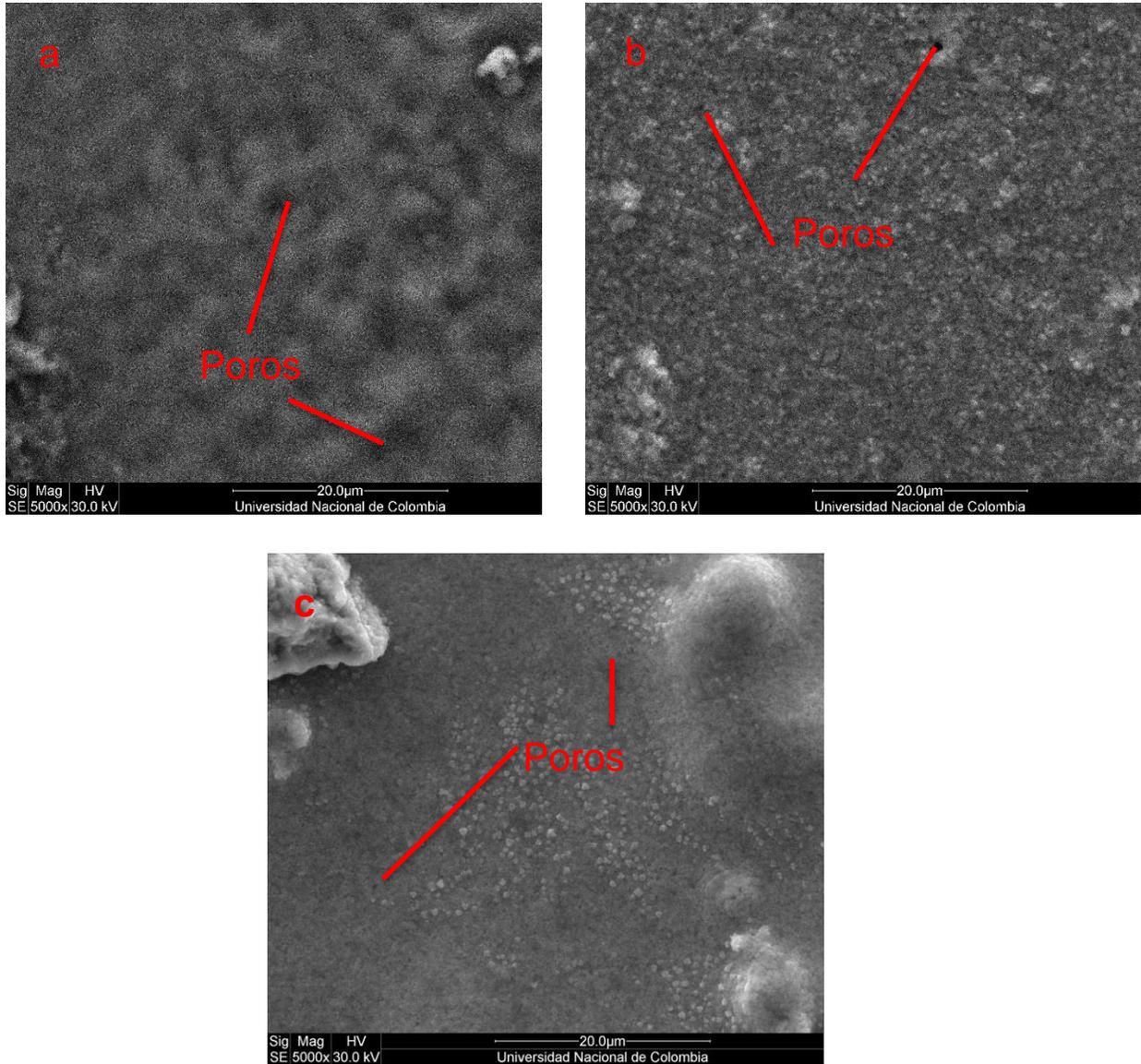


Figura 3-8. Microscopia SEM de los recubrimientos de depositados por TRD. a) VNbC₂, b) VC y c) NbC. Las imágenes fueron tomadas a una magnificación de 5000X



Los análisis de EDX (ver Figura 3-10-b) para las capas de titanato de bismuto se muestran en la Tabla 3-6, se observan concentraciones de Bi (8.59%), Ti (0.89%) y O (15.59%). El alto porcentaje de O, indica la posible mezcla de titanato de bismuto y óxido de bismuto (Bi₂O₃).

Tabla 3-5: Análisis cuantitativo de la composición química del recubrimiento VNbC₂, depositado sobre acero D2.

	Elemento					
	Nb	V	C	O	Fe	Na
Composición Normalizada (wt. %)	60.02	22.09	10.93	4.37	1.50	1.09

Figura 3-9. Microscopia SEM de los recubrimientos bicapa de VNbC₂/Bi_xTi_yO_z.

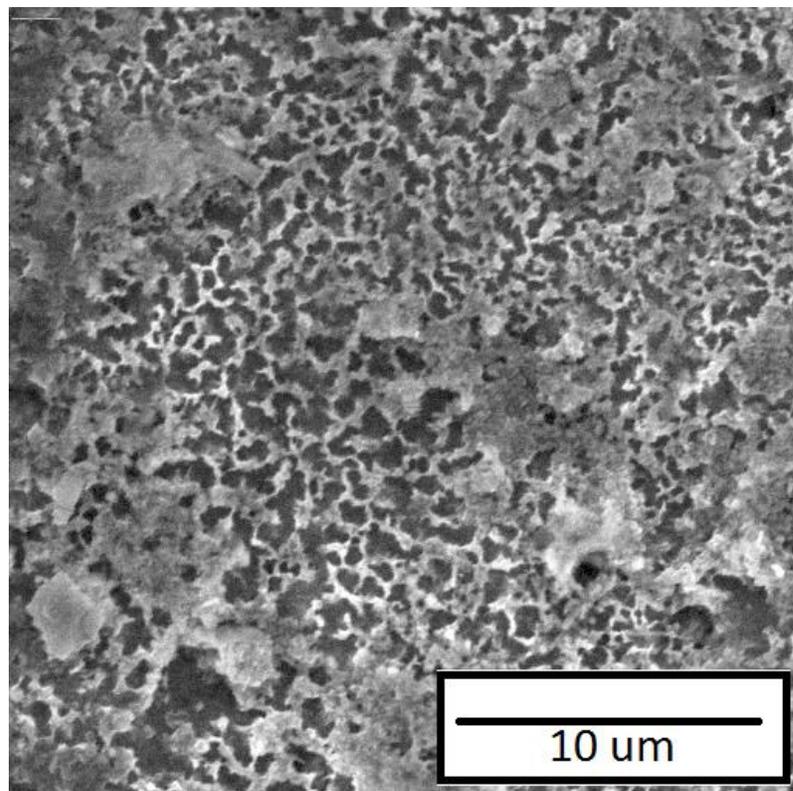
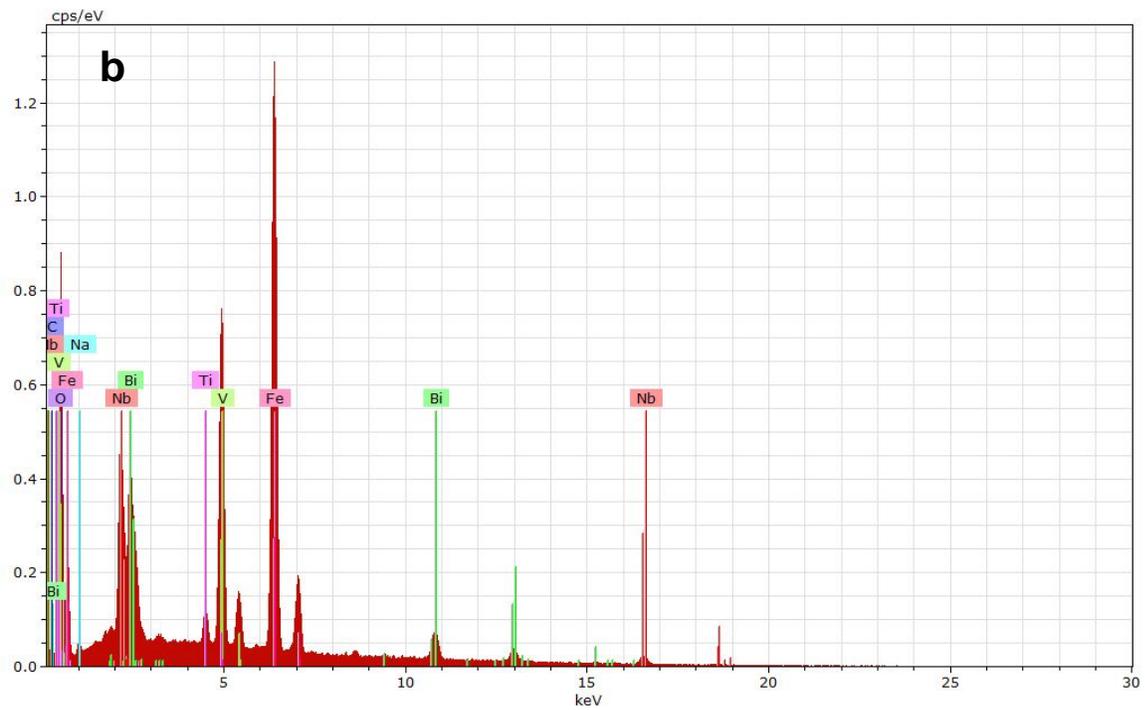
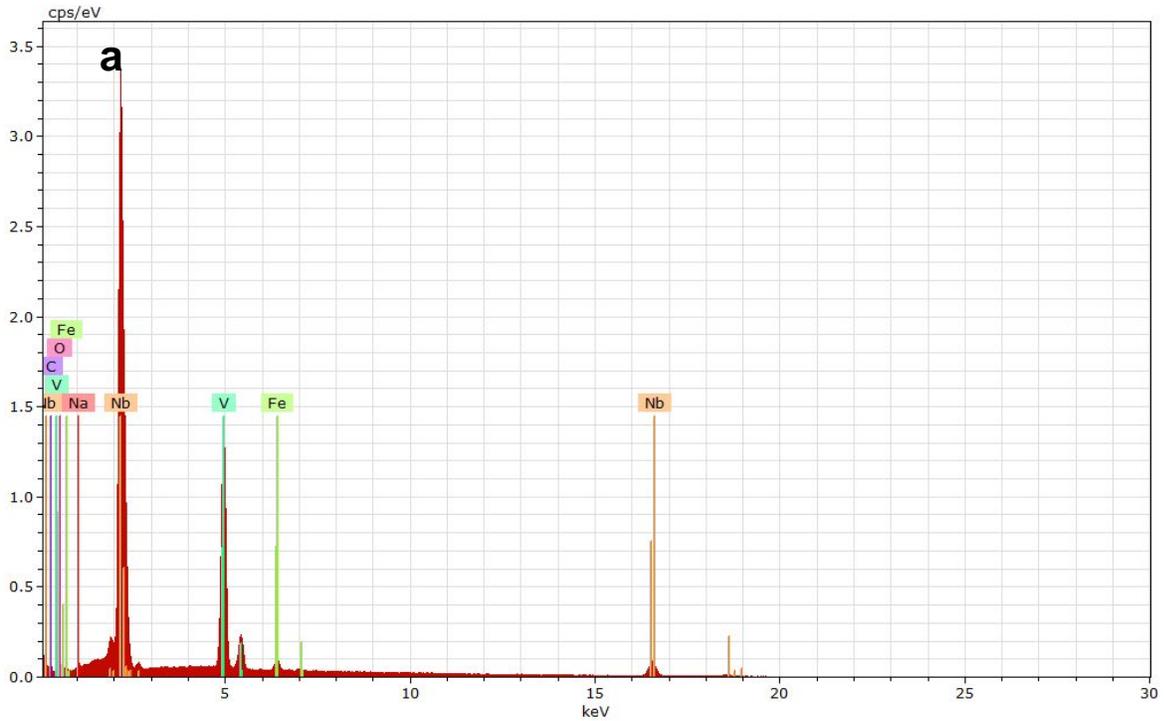


Tabla 3-6: Análisis cuantitativo de la composición química del recubrimiento VNbC₂/Bi_xTi_yO_z, depositado sobre acero.

	Elemento							
	Nb	V	O	Fe	Bi	C	Na	Ti
Composición Normalizada (wt. %)	9.33	9.52	41.2	22.54	8.59	3.04	1.15	0.89

Figura 3-10. Espectro EDX del recubrimiento de a) $VNbC_2$ y b) $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$ depositados sobre acero D2.



La microscopia CONFOCAL, mostro que la superficie de los recubrimientos de $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ depositados sobre los diferentes aceros es homogénea. La Figura 3-11 muestra la medición realizada sobre el recubrimiento de $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ depositado sobre acero H13. Los parámetros del perfil de rugosidad superficial para el recubrimiento de VNbC_2 y $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ se muestran en la Tabla 3-7, la rugosidad media y la profundidad de valle se redujeron una vez se aplicó la capa de titanato mostrando que el titanato se alojó en los valles de la superficie. Los valores de oblicuidad de Skewness ($\text{PS}_{\text{SK}} = 5.309$) y del parámetro de Curtosis ($\text{PS}_{\text{KU}}=47.815$) para la capa de carburo ternario indican que la superficie del carburo ternario tiene picos (valor de PS_{SK} positivo) y estos picos tienen un perfil puntiagudo ($\text{PS}_{\text{KU}} > 3$)[48], [66], [67]. Los valores de $\text{PS}_{\text{KU}}=12.643$ y $\text{PS}_{\text{SK}}=2.09$ para la bicapa muestran que la superficie es más regular. Los parámetros de rugosidad indican que las moléculas de titanato se alojaron en los valles de la superficie del carburo ternario.

Figura 3-11. Microscopia CONFOCAL del recubrimiento de $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ depositado sobre acero H13.

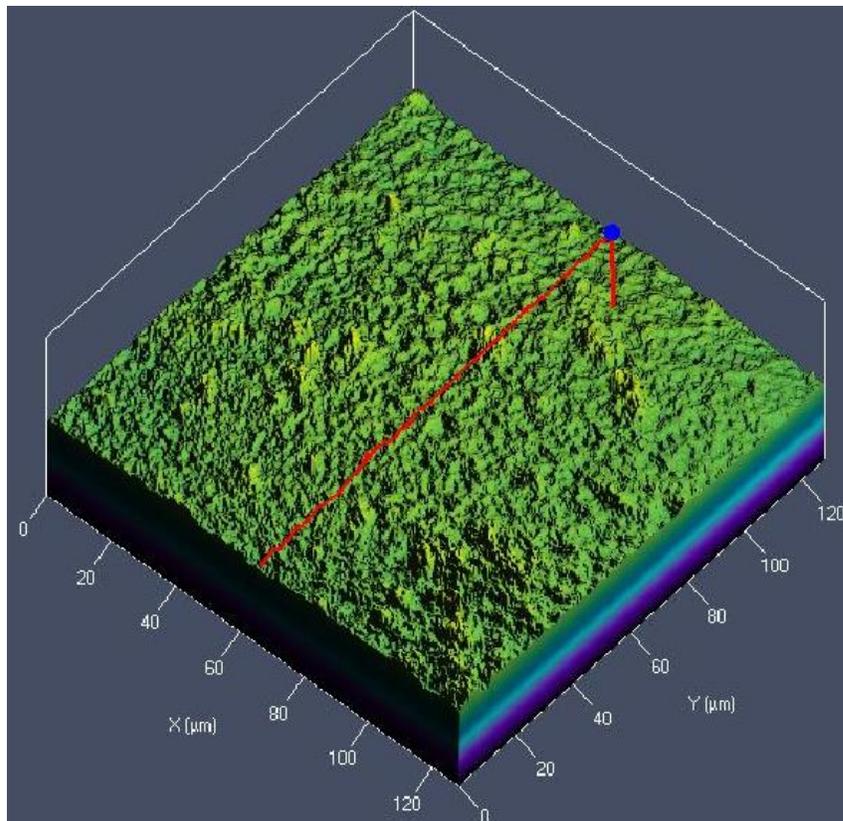


Tabla 3-7: Parámetros del perfil de rugosidad para los recubrimientos de $VNbC_2$ y $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$ depositados sobre acero AISI H13. Rugosidad media de la superficie (PS_a), profundidad de valle media de la superficie (PS_v), oblicuidad de Skewness media de la superficie (PS_{sk}) y del parámetro de Curtosis de la superficie (PS_{ku}).

Muestra	PS_a (um)	PS_{sk}	PS_{RU}	PS_v (um)
$VNbC_2$	0.273	5.309	47.815	2.674
$VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$	0.252	2.090	12.643	2.669

3.3 Comportamiento ante la corrosión

3.3.1 Ensayos de polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica del sustrato AISI D2, los recubrimientos de carburos (VC, NbC y $VNbC_2$) y de las bicapas de carburo/titanato ($VC/Bi_xTi_yO_z$, $NbC/Bi_xTi_yO_z$ y $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$) medidos en una solución de ensayo con una concentración de NaCl del 3.5 % se muestran en la Figura 3-12. Los parámetros electroquímicos: densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), y resistencia a la polarización (R_p), obtenidos se muestran en la Tabla 3-8.

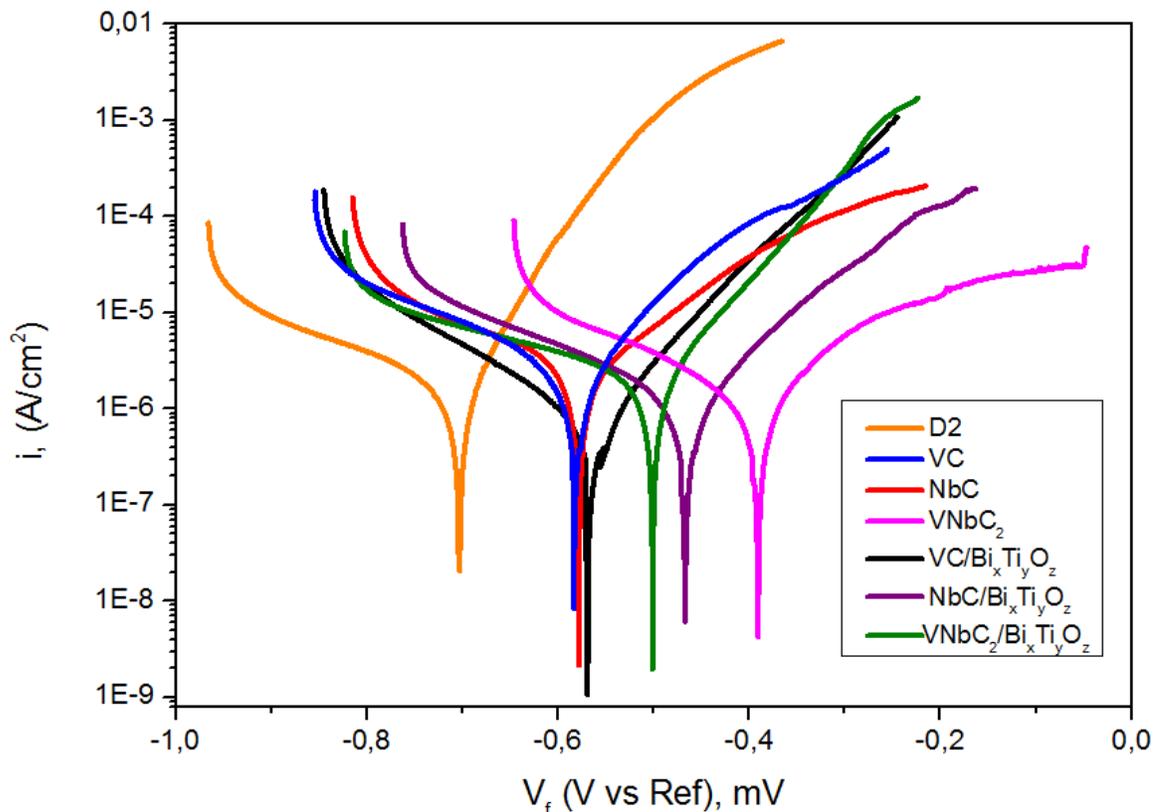
La resistencia de polarización se calculó utilizando las curvas de Tafel [68], [69]. Todos los recubrimientos de carburo y de carburo/titanato exhibieron una densidad de corriente de corrosión menor en un orden de magnitud comparada con la del sustrato. La resistencia de polarización para todos los recubrimientos fue mayor que para el acero D2. Finalmente, los recubrimientos mostraron un potencial de corrosión más electropositivo que el acero, lo que indica un comportamiento más noble [70]–[72]. Si el potencial de corrosión se mantiene en el rango potencial de pasividad, el electrodo de trabajo puede

hacerse pasivo, ya que se crean finas capas de óxido metálico en la superficie del mismo.

Tabla 3-8: Parámetros electroquímicos para el sustrato D2, los recubrimientos de carburos y de carburo/titanato: densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p).

Muestra	i_{corr} (A/cm ²)	σ	E_{corr} (mV)	σ	R_p (ohm)
D2	4.18×10^{-6}	1.87×10^{-7}	-703	12	5.10×10^4
VC	1.48×10^{-6}	2.14×10^{-7}	-583	32	8.34×10^4
VC/Bi _x Ti _y O _z	6.43×10^{-7}	8.63×10^{-8}	-567	42	2.36×10^5
NbC	3.06×10^{-6}	8.48×10^{-7}	-578	21	8.48×10^4
NbC/ Bi _x Ti _y O _z	1.37×10^{-6}	1.61×10^{-7}	-466	12	1.61×10^5
VNbC ₂	3.74×10^{-7}	1.49×10^{-8}	-393	25	9.47×10^5
VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z	1.58×10^{-6}	1.17×10^{-7}	-499	21	1.17×10^5

Figura 3-12. Curvas de polarización potenciodinámica del acero D2, los recubrimientos de carburos y de carburo/titanato medidos en una solución de ensayo de NaCl al 3.5%.



Un valor más alto de R_p sugiere una mejora en la resistencia a la corrosión del conjunto bicapa/sustrato. En comparación con el acero, las mediciones de R_p fueron más altas en todos los recubrimientos. También, los potenciales de corrosión fueron más cercanos al potencial del electrodo de referencia que el del acero desnudo, lo que significa que los recubrimientos presentan un efecto barrera beneficioso ante la corrosión.[4], [72] Entre los recubrimientos de carburos, el carburo ternario exhibió un mejor comportamiento electroquímico que los carburos de niobio y vanadio; ya que presentó la i_{corr} más baja, el E_{corr} más electropositivo y el valor de R_p más alto. Finalmente cuando se adiciono la capa de titanato, los valores de R_p y E_{corr} aumentaron en los recubrimientos de carburos binarios (VC, NbC), y para el carburo ternario disminuyeron.

Este análisis se repitió para cada uno de los recubrimientos sobre los diferentes sustratos. Los resultados de las pruebas de polarización potenciodinámica realizadas sobre los diferentes tipos de recubrimientos y los aceros desnudos, mostraron que para todos los casos, el carburo ternario presenta el mejor comportamiento ante la corrosión, y que la capa de titanato de bismuto produjo un aumento en esta propiedad sobre los carburos binarios, sin embargo la capa de titanato de bismuto mostro un efecto reductor sobre los carburos ternarios, exceptuando al carburo producido sobre H13 el cual presentó una mejora. Adicionalmente y para realizar un mejor análisis se compararon los recubrimientos de $VNbC_2$ y $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$ depositados sobre los diferentes tipos de sustratos, los resultados se muestran en la Figura 3-13. y la Figura 3-14 respectivamente.

Los parámetros electroquímicos de cada uno de los recubrimientos y los sustratos se muestran en la Tabla 3-9. El recubrimiento de $VNbC_2$ depositado sobre el acero AISI D2 mostro un mejor comportamiento electroquímico que los depositados sobre los aceros AISI H13 y AISI M2. Para el caso de las bicapas de $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$, solo se mostró una mejora en el comportamiento electroquímico para los recubrimientos depositados sobre el acero AISI H13.

Figura 3-13. Curvas de polarización potenciodinámicas de los recubrimientos de carburos ternarios depositadas sobre los diferentes sustratos.

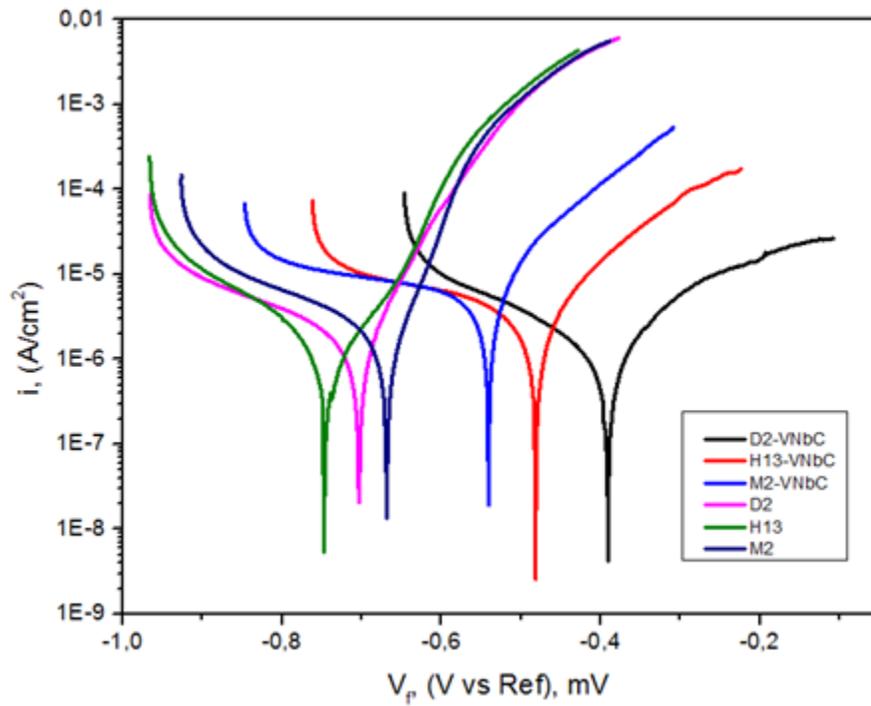


Figura 3-14. Curvas de polarización potenciodinámicas de las bicapas de carburos ternarios y titanato de bismuto depositadas sobre los diferentes sustratos.

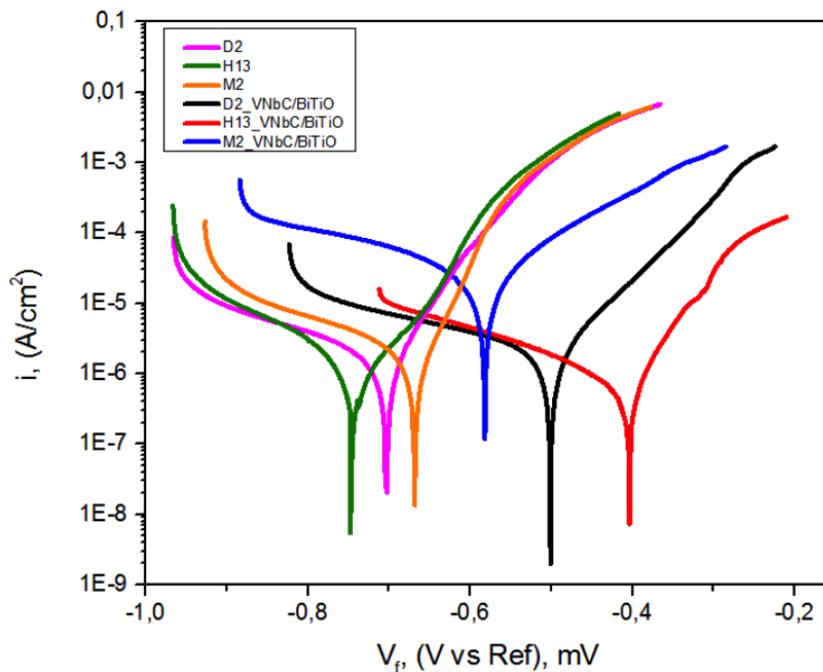


Tabla 3-9: Parámetros electroquímicos para los recubrimientos de carburos y de carburo/titanato sobre los sustratos D2, H13 y M2: densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p).

Muestra	i_{corr} (A/cm ²)	σ	E_{corr} (mV)	σ	R_p (ohm)
D2	4.18×10^{-6}	9.61×10^{-7}	-703	86	5.10×10^4
D2/VNbC ₂	3.74×10^{-7}	1.32×10^{-8}	-393	30	9.47×10^5
D2/VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z	1.58×10^{-6}	6.43×10^{-7}	-499	15	1.17×10^5
H13	3.21×10^{-6}	7.46×10^{-7}	-741	49	5.19×10^4
H13/VNbC ₂	8.86×10^{-7}	3.10×10^{-8}	-481	17	4.09×10^5
H13/VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z	1.34×10^{-7}	1.61×10^{-8}	-404	15	1.14×10^6
M2	6.43×10^{-7}	8.67×10^{-8}	-567	11	1.84×10^4
M2/VNbC ₂	1.89×10^{-6}	3.07×10^{-7}	-543	22	1.92×10^5
M2/VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z	7.35×10^{-6}	1.58×10^{-7}	-582	23	4.82×10^4

3.3.2 Análisis de espectroscópica de impedancia electroquímica

Los resultados de la prueba de polarización potenciodinámica mostraron que entre los carburos producidos a través de TRD, el carburo ternario tiene la mejor resistencia a la corrosión, y para los recubrimientos bicapa, el titanato de bismuto produjo un aumento en esta propiedad. Los espectros de impedancia del sustrato D2, el recubrimiento VNbC₂ y la bicapa VNbC₂/Bi_xTi_yO_z fueron analizados con el fin de obtener el circuito equivalente (ver Figura 3-15), y así poder determinar cómo es el comportamiento de los recubrimientos a largos periodos de exposición.

El ajuste de los datos de EIS se realizó a través de un circuito equivalente, como los resultados obtenidos por la microscopia SEM y CONFOCAL, mostraron que los recubrimientos de carburo ternario son porosos, se usó el modelo de Randles [11], [68], [73], los elementos eléctricos usados fueron: Resistencia de la solución (R_{sol}), resistencia

a través de los poros (R_{por}), capacitancia del recubrimiento (C_{coat}), resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de doble capa (C_{dl}). El circuito equivalente utilizado se ve en la Figura 3-16, para modelar el sustrato desnudo, se omitieron los elementos R_{por} y C_{coat} , ya que estas son propiedades del recubrimiento. Con el fin de obtener un mejor ajuste de los datos de EIS, la capacitancia se modeló como un elemento de fase constante (CPE), en el que la impedancia característica está representada por la ecuación (3.4):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_0(j\omega)^\alpha} \quad [74] \quad (3.4)$$

donde, Y_0 es la capacitancia y α el valor que determina si el comportamiento del CPE es un condensador ideal ($\alpha=1$) o una resistencia ($\alpha=0$)[73]–[75]. Los resultados obtenidos a partir de análisis de los diagramas de fase de Bode del acero D2 y los recubrimientos de la bicapa, se muestran en las Tabla 3-10.

Tabla 3-10: Parámetros de impedancia obtenidos para el acero D2 y las bicapas VNbC₂/Bi_xTi_yO_z para un tiempo de inmersión de 168 horas en una solución de NaCl 3,5%

Muestra	R_{sol} (ohm)	R_{por} (ohm)	CPE _{coat}		R_{ct} (ohm)	CPE _{dl}		R_p ($R_{por}+R_{ct}$) (ohm)
			Y_{coat} ($S \cdot s^\alpha$)	α		Y_{dl} ($S \cdot s^\alpha$)	α_{dl}	
D2	90,23	-	-	-	$1,6 \times 10^4$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,792	$1,63 \times 10^4$
VNbC ₂	79,01	$4,6 \times 10^2$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,696	$4,5 \times 10^4$	$9,3 \times 10^{-5}$	0,756	$4,56 \times 10^4$
VNbC ₂ /Bi _x Ti _y O _z	90,71	$4,5 \times 10^4$	$2,9 \times 10^{-4}$	0,792	$1,73 \times 10^4$	$0,4 \times 10^{-5}$	1	$6,27 \times 10^4$

Figura 3-15. Diagramas de Bode de la impedancia y del ángulo de fase experimentales para tiempos de inmersión de 1 h, 24h, 48h, 72h y 168h en una solución de ensayo con una concentración de NaCl al 3,5%: (a), (b) sustrato desnudo de D2; (c), (d) recubrimiento $VNbC_2$; (e), (f) recubrimiento $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$.

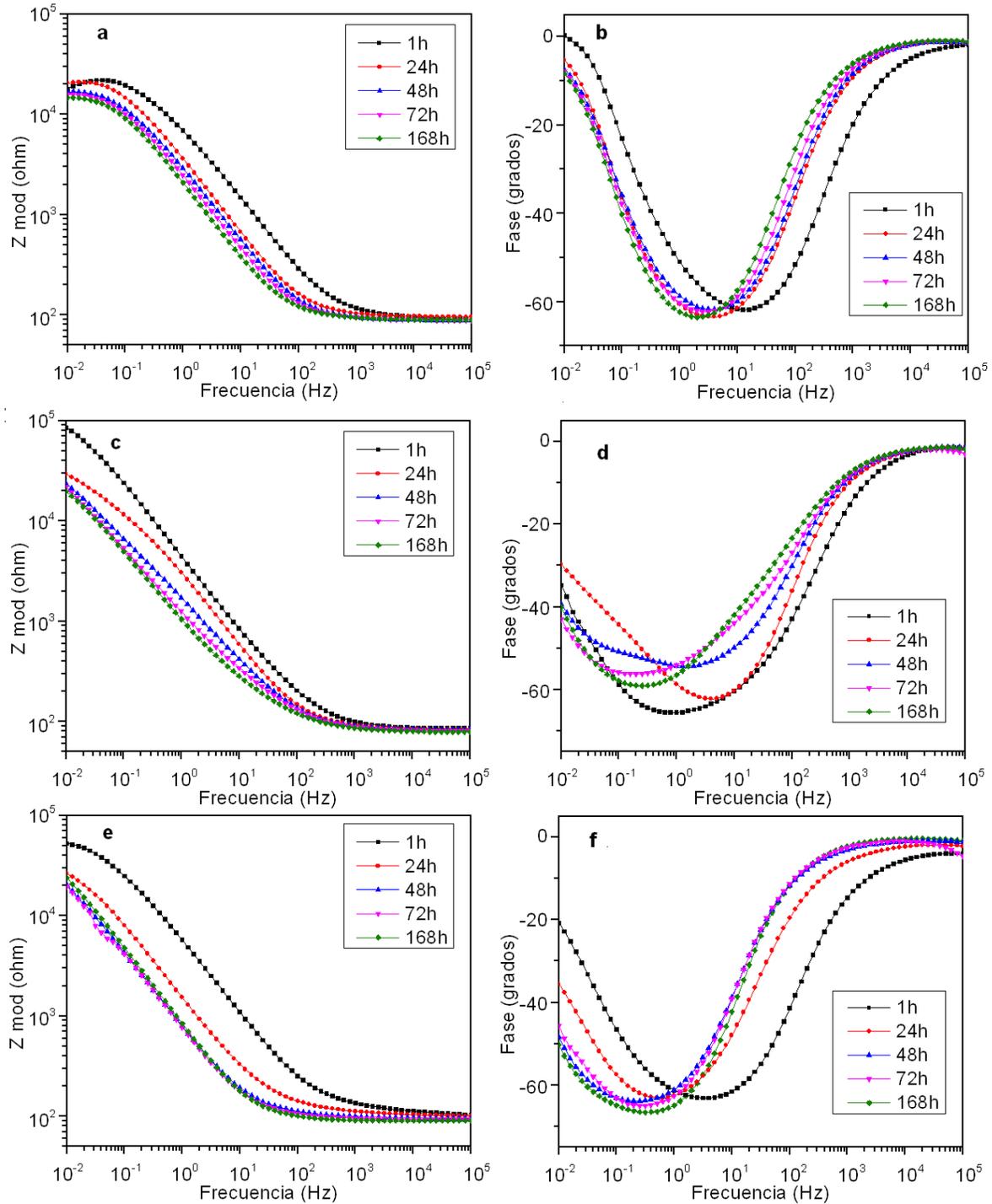
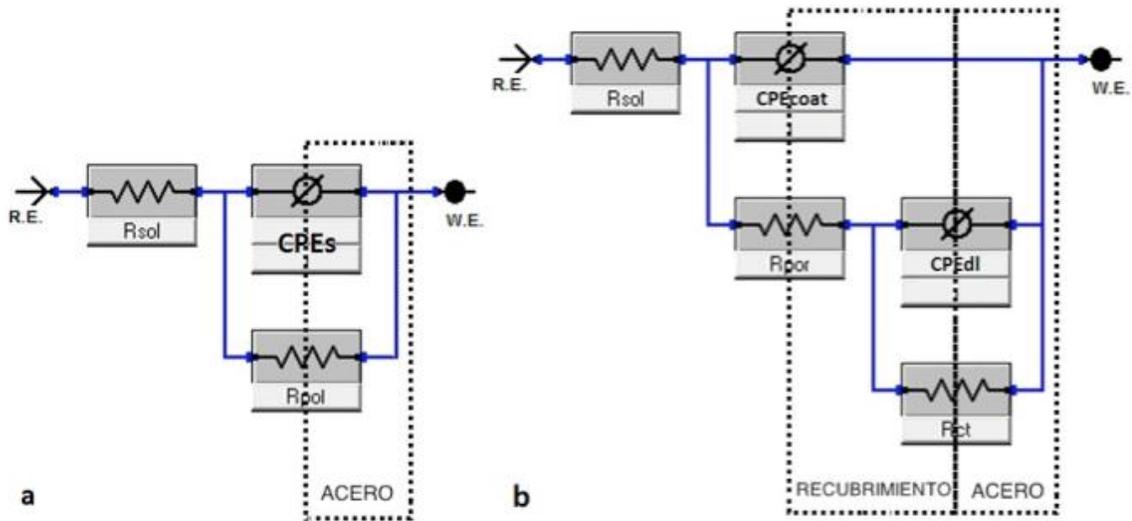


Figura 3-16. Modelo general del circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de EIS. a) Sustrato desnudo y b) recubrimientos producidos.

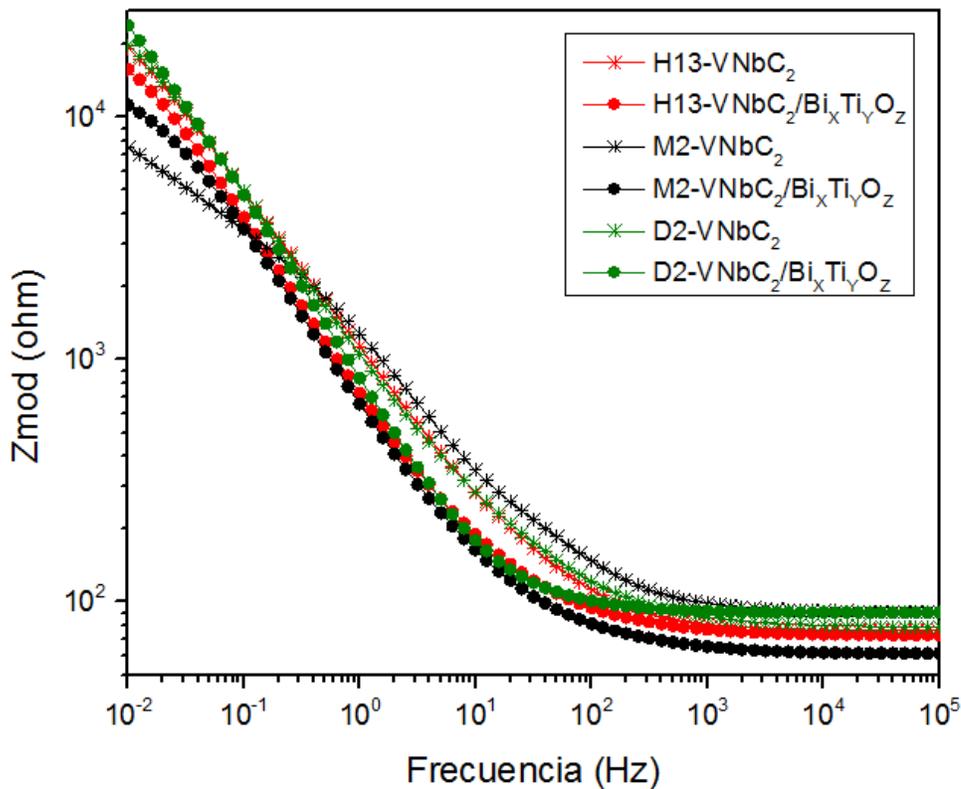


Los datos del ajuste muestran que el recubrimiento ternario exhibe un comportamiento capacitivo ($\alpha = 0.696$ y $\alpha_{dl} = 0.756$) y un valor bajo de R_{por} . El recubrimiento bicapa tiene un comportamiento altamente capacitivo ($\alpha = 0.962$ y $\alpha_{dl} = 1$) y un alto valor de R_{por} , lo que indica que el titanato bloquea los poros de los carburos.

La Figura 3-17 muestra los diagramas de bode de la impedancia medida sobre los recubrimientos de $VNbC_2$ y $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$, depositados sobre los sustratos de AISI H13, M2 y D2. Se puede observar que los recubrimientos exhiben un comportamiento similar, en el cual los recubrimientos depositados sobre los aceros AISI D2 y H13 presentan un mayor valor de impedancia que los depositados sobre el acero AISI M2, para corroborar esto, se calculó la resistencia de polarización de cada recubrimiento y los resultados se muestra en la Tabla 3-11. Los recubrimiento depositados sobre el acero H13 presentan el mejor comportamiento electroquímico para largos periodos de inmersión, lo cual es debido a que al tener un menor porcentaje de carbono, el crecimiento de los granos del recubrimiento fue equiaxial (velocidades de crecimiento perpendicular y longitudinal cercanas) lo que produjo una mejor densidad de nucleación, es decir un menor tamaño

de grano y una microestructura más compacta comparado con los sustratos de alto contenido de carbono los cuales muestran un crecimiento columnar, este comportamiento se asocia a la reducción de los límites de grano [59],[68],[69]. El buen comportamiento electroquímico también se da por el bajo tamaño de cristalito del recubrimiento producido sobre el acero H13[78].

Figura 3-17. Diagramas de Bode de la impedancia experimental para un tiempo de inmersión de 168h para los recubrimientos de $VNbC_2$ y $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$, sobre los diferentes sustratos (H13, M2 y D2)



La resistencia a la polarización disminuye al aumentar el tiempo de inmersión para el recubrimiento ternario, como se muestra en la Figura 3-18, lo que indica que el recubrimiento ternario es poroso, tal como se evidencio en la microscopia SEM (Figura 3-8). Al ser un recubrimiento poroso el electrolito penetra a través de los poros o

microgrietas, y produce una corrosión localizada. Esto también puede explicar el bajo valor de R_{por} . Por otro lado, el recubrimiento bicapa muestra una mejora de la resistencia a la polarización para largos tiempos de inmersión, lo que muestra que el titanato tiene efectos de barrera sobre los defectos del recubrimiento ternario, lo cual se refleja con el alto valor de R_p .

Tabla 3-11: Valores de resistencia de polarización para los recubrimientos de $VNbC_2$ y $VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$, sobre los diferentes sustratos (H13, M2 y D2) con tiempo de inmersión de 168h.

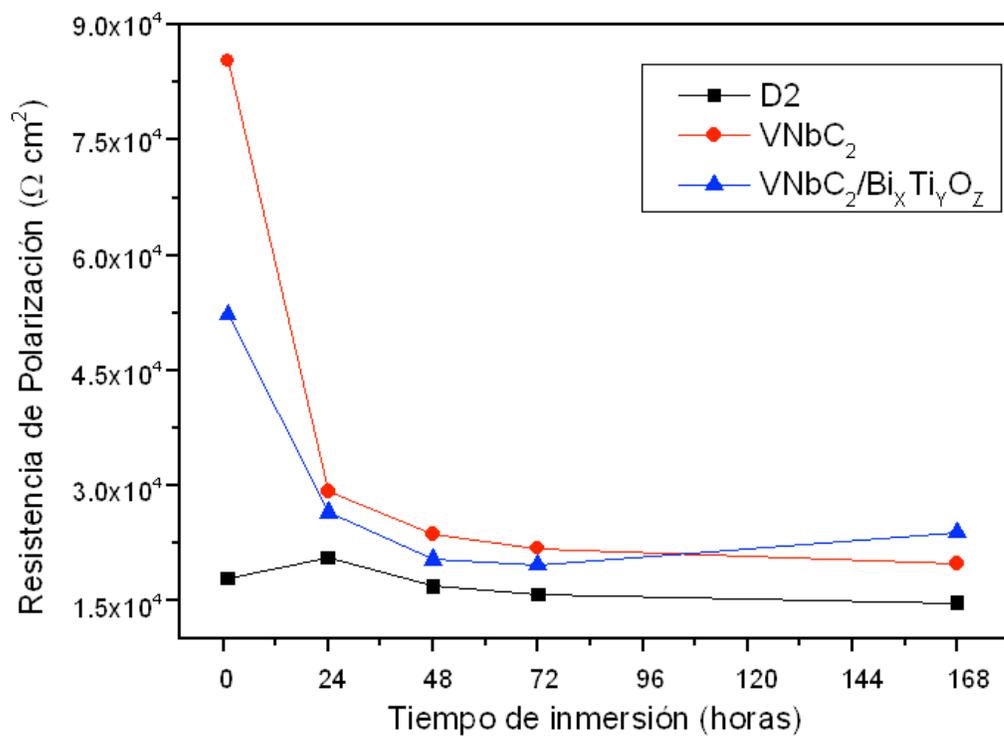
	$VNbC_2$			$VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$		
	D2	H13	M2	D2	H13	M2
R_p (ohm)	$4,56 \times 10^4$	$5,06 \times 10^4$	$1,71 \times 10^4$	$6,27 \times 10^4$	$7,25 \times 10^4$	$1,71 \times 10^4$

Tabla 3-12: Valores de impedancia para diferentes tiempos de inmersión y baja frecuencia (0,01 Hz).

Muestra	Zreal (ohm)				
	1h	24h	48h	72h	168h
D2	1.8×10^4	2.0×10^4	1.7×10^4	1.6×10^4	1.5×10^4
$VNbC_2$	8.5×10^4	2.9×10^4	2.4×10^4	2.2×10^4	2.0×10^4
$VNbC_2/Bi_xTi_yO_z$	5.2×10^4	2.6×10^4	2.0×10^4	1.9×10^4	2.4×10^4

Por último, a baja frecuencia (0.01 Hz) los recubrimientos exhibieron un mejor comportamiento electroquímico con respecto al acero, esto se refleja en un valor de impedancia alto (ver Tabla 3-12). Transcurridas las primeras 24h de inmersión, el acero se pasiva pero luego se produce corrosión por picadura. El carburo ternario es poroso, lo que conlleva a una reducción de su resistencia de polarización. Aunque la bicapa también es porosa, luego largos tiempos de inmersión se produce una paliación sobre la superficie, esto debido a la posible formación de óxido de titanio el cual es altamente estable.

Figura 3-18. Resistencia a la polarización en función del tiempo de inmersión del sustrato D2, el carburo ternario, y la bicapa.



4. Conclusiones

En este trabajo se produjeron recubrimientos de $\text{NbC}/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, $\text{VC}/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ y $\text{VNbC}_2/\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ por medio de un proceso dúplex. Los carburos se depositaron por el proceso TRD y sobre ellos se crecieron películas de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ usando la técnica de sputtering RF. Se realizó un estudio del comportamiento electroquímico mediante el análisis de las curvas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica.

El análisis de los difractogramas de rayos X y el análisis cuantitativo por EDS permitieron confirmar la formación de carburos ternarios policristalinos, estos recubrimientos tienen una orientación mixta y estructura FCC. En cuanto a las películas de $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, estas fueron amorfas y se evidenció la formación de óxido de bismuto en ellas.

La evaluación de la resistencia a la corrosión mostró que para todos los casos, el carburo ternario presentó un mejor comportamiento electroquímico. Al adicionar la película de titanato de bismuto sobre los carburos binarios (NbC y VC), se produjo una mejora en el comportamiento electroquímico. Los recubrimientos depositados sobre el acero AISI H13 presentan el mejor comportamiento a la corrosión.

Las medias de rugosidad mostraron una reducción en la profundidad media de los valles cuando se depositó la película de titanato de bismuto, lo que mejoró levemente la

resistencia a la polarización, posiblemente esto se deba a que el titanato de bismuto tuvo un efecto de barrera sobre los defectos del recubrimiento ternario.

5.Recomendaciones

Para trabajos futuros se recomienda realizar un tratamiento con láser sobre los recubrimientos de carburos con el fin de mejorar la rugosidad superficial.

Para mejorar los estudios en cuanto al comportamiento de los recubrimientos en aplicaciones como las herramientas de corte, es importante realizar ensayos de tribocorrosión en los recubrimientos dúplex.

A. Anexo: Producción bibliográfica

Artículo sometido: Morphological and electrochemical characterization of VXNbYCZ/BiXTiYOZ coatings produced through thermo-reactive diffusion and the sputtering. Materials. 2014

[Materials] Manuscript ID: materials-70996 - Manuscript Uploaded Recibidos x



Submission System submission@mdpi.com [a través de](#) unal.edu.co

20 de nov.

para Jose, Sergio, Jhon, José ▾

Dear Dr. Alfonso,

Thank you very much for uploading the following manuscript to the MDPI submission and editorial system at www.mdpi.com. One of our editors will be in touch with you soon.

Journal name: Materials

Manuscript ID: materials-70996

Type of manuscript: Article

Title: Morphological and electrochemical characterization of VXNbYCZ/BiXTiYOZ coatings produced through thermo-reactive diffusion and the sputtering technique

Authors: Sergio Castro-Hermosa, Jhon J. Olaya , José E. Alfonso *

Received: 20 November 2014

E-mails: sacastrroh@unal.edu.co, jjolayaf@unal.edu.co, jealfonsoo@unal.edu.co

Submitted to section: Structure Analysis and Characterization,
http://www.mdpi.com/journal/materials/sections/struct_analysis

Kind regards,

MDPI AG

--

Materials Editorial Office
Postfach, CH-4005 Basel, Switzerland
Office: Klybeckstrasse 64, CH-4057 Basel
Tel. [+41 61 683 77 34](tel:+41616837734) (office)
Fax [+41 61 302 89 18](tel:+41613028918) (office)
E-mail: materials@mdpi.com
<http://www.mdpi.com/journal/materials/>

*** This is an automatically generated email ***

B. Anexo: Ponencias Internacionales

Presentación Póster: MORPHOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL CHARACTERIZATION OF VXNBVCZ/BIXTIYOZ COATINGS PRODUCED THROUGH TRD AND THE SPUTTERING TECHNIQUE. *41st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films (ICMCTF)*. San Diego, USA. 2014

Session: Morphological and Electrochemical Characterization of $V_xNb_yC_z$ Coatings **Abstract #**
BP44 Produce by Thermo-reactive Diffusion **702**

Author(s)	Presenter	Correspond
S.A. Castro Hermosa; Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia	X	X
J.E. Alfonso; Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia		
J.J. Olaya; Universidad Nacional de Colombia Bogotá, Colombia		

Abstract:

The transition metal carbides have an unusual combination of physicochemical properties, the among best known are high melting temperatures and hardness, for instance, the vanadium carbide (VC) is a hard transition metal and exhibit some other properties like good corrosion resistance. In the same way, Niobium carbide (NbC) studies have shown that it has a good corrosion resistance at high temperatures. Nevertheless, the studies in production and characterization of ternary carbides of these transition metals ($V_xNb_yC_z$) have been very few. Therefore, the aim of this work is to present an experimental study of the structural evolution of $V_xNb_yC_z$ coatings produced by thermo-reactive diffusion (TRD). The treatments were carried out in a molten mixture constituted of borax, ferro-niobium, ferro-vanadium and aluminum, at 1313 K for 3 hours, using a resistance heating furnace. The crystallographic structure of the coatings was determined by X-ray diffraction (XRD), the morphology of coatings was observed by cross-sectional optical microscopy and the corrosion resistance was analyzed by potentiodynamic polarization test (Tafel Extrapolation). The XRD analysis shows that the coatings are polycrystalline. The optical microscopy exhibited that the coatings grew in homogeneous form with a regular thickness, and potentiodynamic polarization evidenced that the resistance corrosion enhancement with respect than the bare substrate, because the corrosion current (i_{corr}) is less, and the corrosion potential (E_{corr}) is approximately equal to the reference electrode (SCE).



Morphological and electrochemical characterization of $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ coatings produced through TRD and the sputtering technique

S.A. Castro-Hernandez¹, J.I. Olayo^{1,2}, J.E. Alfonso²

¹ Grupo de Investigación Análisis de Fallas, Integridad y Superficies, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

² Grupo de Ciencia de Materiales y Superficies, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

*Corresponding author. Tel.: +57-3004523441; e-mail: sacastroh@unal.edu.co

ABSTRACT

We present an experimental study of the structural evolution of a bilayer $V_xNb_yC_z/Bi_xTi_yO_z$ coating produced via thermo-oxidative diffusion (TRD) and the RF sputtering process. The TRD treatments were carried out in a molten mixture consisting of borax, ferro-niobium, ferro-vanadium, and aluminum, at 1313 K for 3 hours, using a resistance heating furnace. $Bi_xTi_yO_z$ coatings were deposited using RF magnetron sputtering on TRD coatings, in order to carry out a study of the corrosion behavior of this compound. The crystallographic structure of the coatings was determined via X-ray diffraction (XRD), the morphology was observed using cross-section optical microscopy, and the corrosion resistance was analyzed through the potentiodynamic polarization test (Tafel Extrapolation). Electrochemical impedance spectroscopic analysis (EIS). XRD patterns showed that the ternary coating (VNbC_z) was preferentially oriented along the [200] direction with a cubic-centred face structure, and the $Bi_xTi_yO_z$ coatings were amorphous. The optical microscopy showed that the coatings grew homogeneously with a regular thickness. The electrochemical studies showed that the resistance corrosion of the coatings increased with respect to the bare substrate, and that polarization resistance in the bilayer coatings increased with respect to the ternary coatings, suggesting that the titanate has anticorrosive barrier effects.

Keywords: TRD, Borax, VNbC coatings, Corrosion resistance, RF Sputtering, EIS

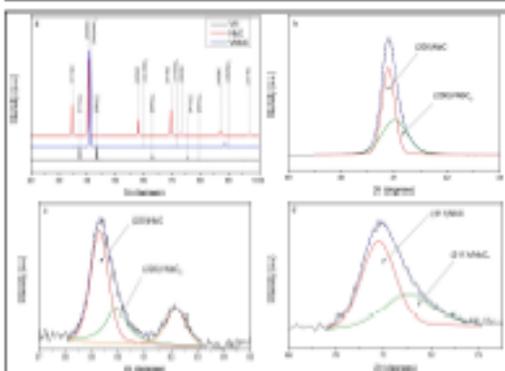


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of carbide coatings produced via the TRD process: (a) XRD patterns of V_xC_z , NbC and VNbC_z coatings. High resolution VNbC_z pattern deconvolution shows peaks corresponding to VNbC_z and NbC with preferential orientations at h(200) c(020) and d(011).



Fig. 2. Cross-section optical microscopy obtained at a magnification of 100x for (a) V_xC_z , (b) NbC and (c) VNbC_z.

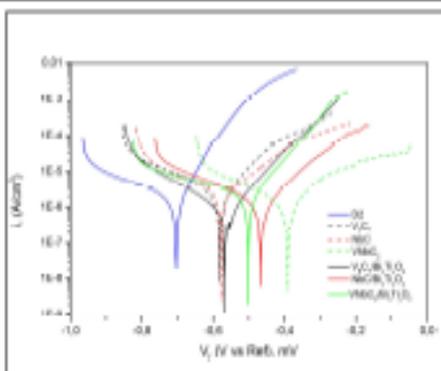


Fig. 3. Potentiodynamic polarization curves for (a) steel, carbides and carbide-titanate coatings measured in a 3.5% NaCl test solution.

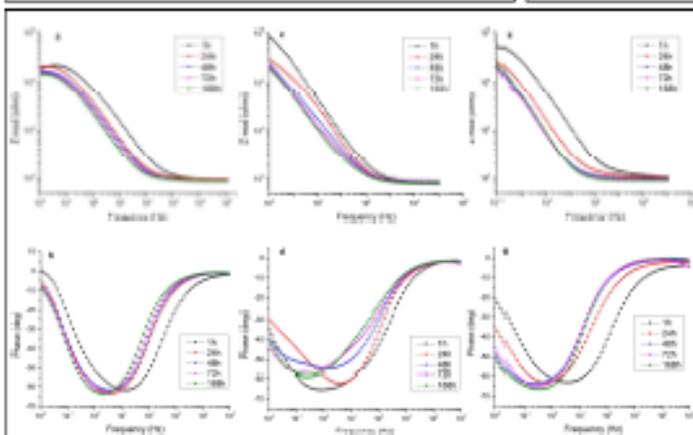


Fig. 4. Nyquist and Bode diagrams of impedance and phase angle plots for immersion times of 1h, 24h, 48h, 72h and 168h in 3.5% NaCl test solution: (a) (b) bare (c) steel; (d) VNbC_z coating; (e) (f) VNbC_z/Bi_xTi_yO_z coating.

Table 1. Thickness (d), lattice parameter (a) and crystallite sizes (L) for different carbide coatings produced through TRD.

Coating	d (nm)	a (nm)	L (nm)
NbC	9	0.4	47
NbC	7	0.4	43
VNbC	2	0.4	11

Table 3. Electrochemical parameters for the (a) steel, carbides and carbide-titanate coatings: corrosion current density (i_{corr}), corrosion potential (E_{corr}) and polarization resistance (R_p).

Sample	i_{corr} (A/cm ²)	E_{corr} (mV)	R_p (ohm)
steel	4.28×10^{-6}	-729	5.22×10^2
V_xC_z	1.48×10^{-6}	-681	8.91×10^2
$V_xC_z/Bi_xTi_yO_z$	8.49×10^{-7}	-687	2.99×10^3
NbC	3.08×10^{-6}	-678	8.49×10^2
NbC/ $Bi_xTi_yO_z$	1.87×10^{-6}	-686	1.81×10^3
VNbC	2.80×10^{-6}	-691	1.89×10^3
VNbC/ $Bi_xTi_yO_z$	1.88×10^{-6}	-699	1.57×10^3

Table 4. Impedance parameters obtained for bare and coatings for immersion time of 168h in 3.5% NaCl solution.

Sample	Real (ohm)	Circuit		R _{ct} (ohm)	R _{sp} (ohm)
		W	Z		
steel	80.29	-	-	1.89×10^2	1.89×10^2
VNbC _z	79.01	4.49×10^2	-	4.91×10^2	4.91×10^2
VNbC _z /Bi _x Ti _y O _z	80.71	1.81×10^3	-	3.49×10^3	3.49×10^3
Sample	W _{max} (pF/s)	W _{min} (pF/s)	Z _{max} (pF/s)	Z _{min} (pF/s)	α (ohm)
steel	-	-	1.29×10^2	-	0.762
VNbC _z	1.79×10^2	0.988	9.37×10^2	-	0.768
VNbC _z /Bi _x Ti _y O _z	3.96×10^2	0.762	3.49×10^3	-	0.14

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to the Universidad Nacional de Colombia for financial support grants through the projects 13222 and 13229 of the DIB, and the European Community Struct. Programme (7th-FWP-2019-01-MED322) under grant agreement No. 101019761.

Presentación Oral: CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL CARBIDE AND BISMUTH BILAYERS PRODUCED BY TRD AND MAGNETRON SPUTTERING. XXII International Materials Research Congress. Cancún, México. 2013.

XXII INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS



Sociedad Mexicana de Materiales A.C.

CHARACTERIZATION OF TRANSITION METAL CARBIDE AND BISMUTH BILAYERS PRODUCED BY TRD AND MAGNETRON SPUTTERING

S. A. Castro Hermosa¹, J.J. Olaya², J.E. Alfonso³,
^{1,2,3} Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Colombia

The transition metal carbides have an unusual combination of physicochemical properties, among them high melting temperatures and hardness [1]. As one of the hardest transition metal carbides, vanadium carbide (VC) coating shows some other distinguished properties like corrosion resistance [2]. In the same way, Niobium carbide (NbC) studies have shown that it has a good corrosion resistance at high temperatures [3]. Furthermore, it has been found that bismuth nanoparticles have very good antiwear properties at high temperatures and can be used as lubricating additives [4] and [5]. Coatings based on a multilayered structure produced by PVD techniques, such as magnetron sputtering, combine the effects of individual layers and can further improve the coating properties [6], thermo-reactive diffusion (TRD) coatings have applications similar to those of coatings produced by CVD or PVD [7]. This effect was used to obtain a bilayer which combines the benefit of individual components of high wear and corrosion resistant of transition carbides produced by TRD and the low friction coefficient of bismuth produce by sputtering, with this leading to a further refinement of coating properties.

The aim of this work is to present an experimental study of the structural evolution of NbC and VC thin films synthesized TRD. The treatments were carried out in a molten mixture constituted of borax, ferro-niobium (ferro-vanadium), and aluminum, at 1040 °C for 3 hours, using a resistance heating furnace. The crystallographic structure of the films was analyzed by X-ray diffraction (XRD). The XRD analysis has shown polycrystalline phases for VC and NbC coatings. In the first case, it was verified that the layer consisted of VC with high intensity peaks in orientations (111) and (200) with FCC structure. In the second case, the layer consisted of NbC with high intensity peaks in orientations (111) and (200) with FCC structure. The cross-sectional micrographs for the coatings, and in both cases it is observed that the layers were homogeneous with thickness regularity. A bismuth thin film was deposited on metal transition carbide films growth with the cubic phase in order to study its influence on friction coefficient. The Bismuth thin films were sputtered at different plasma powers. XRD analysis showed that the film was amorphous for powers up to 100 Watts.

Keywords: Bismuth, Carbide, Magnetron Sputtering, Niobium, Thermo-Reactive Diffusion, Vanadium.

References:

- [1] X.S. Fan et al. Surface & Coatings Technology 205 (2010) 641–646.
- [2] C. Aguzzoli et al. Surface & Coatings Technology 206 (2012) 2725–2731
- [3] M. Braic, et al. Thin Solid Films, 519 (2011), p. 4064–4068
- [4] Yanbao Zhaoa, Zhijun Zhangb, Hongxin Danga. Materials Letters, 58 (2004), p. 790–793
- [5] S. Chau. ISIJ International, 45 (2005), p. 1297-1306
- [6] S. PalDey, S.C. Deevi, Materials Science and Engineering, A342 (2003), p. 58-79
- [7] M. Azizi and M. Soltanieh. IJE Transactions B: Applications. Vol. 23, No. 1, February 2010 - 77

Presenting author's email: sacastroh@unal.edu.co

Bibliografía

- [1] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, Y. D. Zhang, and H. Q. Che, "Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 2, pp. 641–646, Oct. 2010.
- [2] B. Chicco, W. . Borbidge, and E. Summerville, "Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 266, no. 1–2, pp. 62–72, Jun. 1999.
- [3] C. Aguzzoli, C. a. Figueroa, F. S. de Souza, A. Spinelli, and I. J. R. Baumvol, "Corrosion and nanomechanical properties of vanadium carbide thin film coatings of tool steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 10, pp. 2725–2731, Jan. 2012.
- [4] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C. N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga, and F. Miculescu, "Preparation and characterization of biocompatible Nb–C coatings," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 12, pp. 4064–4068, Apr. 2011.
- [5] F. Castillejo, "Recubrimientos de Carburos Ternarios Depositados con la Técnica TRD," Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [6] J. Alfonso, J. Olaya, M. Pinzón, and J. Marco, "Potentiodynamic Polarization Studies and Surface Chemical Composition of Bismuth Titanate (Bi₂TiO₅) Films Produced through Radiofrequency Magnetron Sputtering," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 10, pp. 4441–4449, Oct. 2013.
- [7] D. M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD)*. Albuquerque, New Mexico: Noyes Publications., 1998, p. 943.

- [8] K. Wasa and S. HAYAKAWA, *Handbook of sputter deposition technology*. Osaka: Noyes Publications, 1992.
- [9] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, "Thin film materials," *Met. Finish.*, vol. 97, no. 9, p. 117, Sep. 1999.
- [10] S. PalDey and S. Deevi, "Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al) N: a review," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 342, pp. 58–79, 2003.
- [11] F. Castillejo, "Estudio de recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio producidos sobre acero D2 usando la técnica de deposición por difusión termorreactiva," *Rev. Latinoam. Metal. y Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 230–239, 2014.
- [12] D. Bernal, F. Castillejo, and D. Marulanda, "Deposición de carburos de niobio por la técnica de deposición/difusión termorreactiva (TRD) en aceros de bajo carbono.," *inge@uan*, vol. 2, no. 3, pp. 56–58, Jan. 2011.
- [13] F. Castillejo, D. Marulanda, O. Rodríguez, and J. Olaya, "Electrical furnace for producing carbide coatings using the thermoreactive deposition/diffusion technique," *Dyna*, vol. 170, no. 78, pp. 192–197, 2011.
- [14] F. Castillejo, J. Olaya, and M. Arroyo-osorio, "Nb – Cr complex carbide coatings on AISI D2 steel produced by the TRD process," *Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 37, pp. 87–92, 2015.
- [15] F. E. Castillejo, D. M. Marulanda, J. J. Olaya, and J. E. Alfonso, "Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 254, pp. 104–111, 2014.
- [16] M. J. Pinzon, J. E. Alfonso, and J. J. Olaya, "Influence of the parameters of fabrication on the optical properties of $Bi_{1.7}Ti_{2.0}O_{6.624}$ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 549, pp. 8–11, Dec. 2013.

- [17] C. M. Bedoya Hincapié, "Crecimiento y Caracterización Eléctrica y Estructural de Películas delgadas de BixTiyOz Producidas Mediante Magnetron Sputtering," Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [18] C. M. Bedoya-Hincapié, E. Restrepo-Parra, J. J. Olaya-Flórez, J. E. Alfonso, F. J. Flores-Ruiz, and F. J. Espinoza-Beltrán, "Ferroelectric behavior of bismuth titanate thin films grown via magnetron sputtering," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 11831–11836, 2014.
- [19] C. K. N. Oliveira, R. M. M. Riofano, and L. C. Casteletti, "Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, no. 16–17, pp. 5140–5144, Apr. 2006.
- [20] C. K. N. Oliveira, R. M. Muñoz Riofano, and L. C. Casteletti, "Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe–Nb and Fe–Ti powders," *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 14–15, pp. 1719–1722, Jun. 2005.
- [21] M. Aghaie-Khafri and F. Fazlalipour, "Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 69, no. 10, pp. 2465–2470, Oct. 2008.
- [22] M. Aghaie-Khafri and F. Fazlalipour, "Kinetics of V(N,C) coating produced by a duplex surface treatment," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 17, pp. 4107–4113, May 2008.
- [23] X. S. Fan, Z. G. Yang, C. Zhang, and Y. D. Zhang, "Thermo-reactive deposition processed vanadium carbide coating: growth kinetics model and diffusion mechanism," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 208, pp. 80–86, Sep. 2012.
- [24] X. S. Fan, Z. G. Yang, Z. X. Xia, C. Zhang, and H. Q. Che, "The microstructure evolution of VC coatings on AISI H13 and 9Cr18 steel by thermo-reactive deposition process," *J. Alloys Compd.*, vol. 505, pp. 15–18, 2010.

- [25] K. Sugibuchi, Y. Kurogi, and N. Endo, "Ferroelectric field-effect memory device using $Bi_4Ti_3O_{12}$ film," *J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 7, 1975.
- [26] I. Radosavljevic, J. Evans, and A. Sleight, "Synthesis and structure of pyrochlore-type bismuth titanate," *J. Solid State Chem.*, vol. 136, pp. 63–66, 1998.
- [27] Č. Jovalekić, M. Zdujić, and L. Atanasoska, "Surface analysis of bismuth titanate by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1–2, pp. 441–444, Feb. 2009.
- [28] J. Alfonso, J. Torres, and J. Marco, "Influence of the substrate bias voltage on the crystallographic structure and surface composition of Ti_6Al_4V thin films deposited by rf magnetron sputtering," *Brazilian J. Phys.*, vol. 36, no. 3, pp. 994–996, 2006.
- [29] R. F. Bunshah, *Handbook of deposition technologies for films and coatings*. Noyes Publications, 1994, p. 885.
- [30] M. Ortiz, "Recubrimientos de bismuto depositados por la técnica sputtering D.C pulsado," Universidad Nacional de Colombia, 2012.
- [31] T. Arai, G. Baker, C. Bates, and B. Becherer, *ASM Handbook, Vol. 4: Heat Treating*. ASM International, 1991, p. 2173.
- [32] T. Arai and N. Komatsu, "Carbide Coating Process by Use of Salt Bath and its Application to Metal Forming Dies," in *Proceedings of the 18th International Machine Tool Design and Research Conference*, 1977, pp. 225–231.
- [33] T. Arai, "Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan," *J. Heat Treat*, vol. 18, no. 2, pp. 15–22, 1979.
- [34] T. Arai and H. Oikawa, "Nitride and Carbide Formation onto Ceramics by Molten Salt Dipping Method," in *Proceedings of the International Institute for Science of Sintering (IISS) Symposium*, 1987, pp. 1385–1390.
- [35] W. F. Smith, *Foundation of material science and engineering*. 2006, p. 133.

- [36] D. Askeland, *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3rd ed. Missouri: PWS Publishing Company, 1998.
- [37] W. Callister and D. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed., vol. 94. John Wiley & Sons, Inc, 2007, p. 975.
- [38] B. Hammer and J. K. Nørskov, *Theoretical Surface Science and Catalysis - Calculations and Concepts*, vol. 45. 2000, pp. 71–129.
- [39] N. D. Lang and W. Kohn, "Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy," *Phys. Rev. B*, vol. 1, pp. 4555–4568, 1970.
- [40] H. Lipson, *The study of metals and alloys by X-ray powder diffraction methods*, no. i. University College Cardiff, 1984, p. 18.
- [41] A. K. Srivastav, A. M. Panindre, and B. S. Murty, "XRD Characterization of Microstructural Evolution During Mechanical Alloying of W-20 wt%Mo," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 66, no. 4, pp. 409–414, May 2013.
- [42] A. Monshi, "Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD," *World J. Nano Sci. Eng.*, vol. 02, no. 03, pp. 154–160, 2012.
- [43] H. Jiménez, E. Restrepo, and a. Devia, "Effect of the substrate temperature in ZrN coatings grown by the pulsed arc technique studied by XRD," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 3–4, pp. 1594–1601, Oct. 2006.
- [44] M. Monsalve, E. López, J. Meza, and F. Vargas, "Study by X-ray diffraction of the residual stress produced during deposition of TiN thin films on metallic substrates," *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*, vol. 54, 2010.
- [45] A. R. Clarke and C. N. Eberhardt, *Microscopy techniques for materials science*. Woodhead Publishing Limited, 2002.

- [46] N. Yao and Z. L. Wang, Eds., *Handbook of microscopy for nanotechnology*. Kluwer Academic Publishers, 2005, p. 745.
- [47] R. Price and G. Jerome, *Basic Confocal Microscopy*. Springer, 2011.
- [48] C. Zeiss, "Operating Manual LSM700." 2009.
- [49] D. Semwogerere and E. R. Weeks, "Confocal Microscopy," 2005.
- [50] S. Wilhelm, B. Gröbler, M. Gluch, and H. Heinz, "Confocal Laser-Scanning Microscopy." 2011.
- [51] R. Winston and H. Uhlig, *CORROSION AND CORROSION CONTROL. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. New Jersey: A John Wiley & Sons, 2008.
- [52] R. Treseder, *NACE corrosion engineer's reference book*, 3rd ed. NACE International, 1980, p. 452.
- [53] N. PEREZ, *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [54] M. Fontana, *Corrosion engineering*. New York: Mc Graw Hill, 1978.
- [55] ASTM, "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements." ASTM Standards, 1989.
- [56] A. Zeng, E. Liu, I. Annergren, and S. Tan, "EIS capacitance diagnosis of nanoporosity effect on the corrosion protection of DLC films," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 11, pp. 160–168, 2002.
- [57] J. L. Ortiz, Ó. Olvera, A. Manzano, and M. Pérez, *Principios básicos de corrosión y sus prácticas de laboratorio*, 1st ed. México, 2009, p. 69.
- [58] R. Cabrera-sierra, J. Marín-cruz, and I. González, "La utilización de la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para identificar diferentes

- estados superficiales en el proceso de corrosión del acero al carbono en medios amargos,” *Bol. Soc. Quím, Méx.*, vol. 1, no. 1, pp. 32–41, 2007.
- [59] G. B. Kumar and S. Buddhudu, “Optical , thermal and dielectric properties of Bi 4 (TiO 4) 3 ceramic powders,” *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 6, pp. 1857–1861, 2010.
- [60] E. P. Kashchieva, M. Z. Krapchanska, S. S. Slavov, and Y. B. Dimitriev, “Effect of synthesis route on the microstructure of SiO 2 doped bismuth,” *Process. Appl. Ceram.*, vol. 3, no. 4, pp. 171–175, 2009.
- [61] D. Montgomery, “Diseño y análisis de experimentos,” *Limusa Wiley, Segunda Edición, México*, 2002.
- [62] R. E. Walpole, R. H. Myers, and S. L. Myers, *Probabilidad y Estadística para Ingenieros*. 1999, p. 752.
- [63] Z. J. Shan, Z. G. Pang, F. Q. Luo, and F. D. Wei, “Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V–Nb–RE deposition technique,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 206, no. 19–20, pp. 4322–4327, May 2012.
- [64] D. Sander, “The correlation between mechanical stress and magnetic anisotropy in ultrathin films,” *Reports Prog. Phys.*, vol. 62, no. 5, pp. 809–858, May 1999.
- [65] M. Borgström, *Epitaxial Growth, Processing and Characterization of Semiconductor Nanostructures*, 1st ed., no. November. Sweden: Lund University, 2003, p. 63.
- [66] P. M. Conn, *Techniques in Confocal Microscopy*. Elsevier, 2010, p. 544.
- [67] Mahr Gmbh, *Perthometer. Surface Texture Parameters*. Grottingen, 1999.
- [68] Y. Liu, H. Li, and Z. Li, “EIS investigation and structural characterization of different hot-dipped zinc-based coatings in 3.5% NaCl solution,” *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 8, pp. 7753–7767, 2013.

- [69] F. Walsh, C. Ponce de León, C. Kerr, S. Court, and B. D. Barker, "Electrochemical characterisation of the porosity and corrosion resistance of electrochemically deposited metal coatings," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 21, pp. 5092–5102, Jul. 2008.
- [70] A. M. Valero, "Corrosión galvánica entre implantes dentales y supraestructuras protésicas diseñadas con aleaciones de distinta naturaleza," Universidad de Valencia, 2011.
- [71] L. Calle, "Electrochemical Evaluation of Stainless Steels in Acidified Sodium Chloride Solutions," *CORROSION/2004*, vol. 30403, 2004.
- [72] N. Sato, "Basics of Corrosion Chemistry," in *Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges*, 2011, pp. 1–32.
- [73] W. R. Osório, E. S. Freitas, and A. Garcia, "EIS and potentiodynamic polarization studies on immiscible monotectic Al–In alloys," *Electrochim. Acta*, vol. 102, pp. 436–445, Jul. 2013.
- [74] a. Popova, M. Christov, and a. Vasilev, "Mono- and dicationic benzothiazolic quaternary ammonium bromides as mild steel corrosion inhibitors. Part II: Electrochemical impedance and polarisation resistance results," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 5, pp. 1770–1777, May 2011.
- [75] C. Escobar, M. Villarreal, J. C. Caicedo, W. Aperador, and P. Prieto, "Novel performance in physical and corrosion resistance HfN/VN coating system," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 221, pp. 182–190, Apr. 2013.
- [76] W. R. Osório, L. C. Peixoto, and A. Garcia, "Electrochemical parameters of equiaxed and columnar grain arrays of a Pb1wt%Sn alloy for lead-acid battery applications," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 6, pp. 1522–1536, 2011.
- [77] A. E. Ares, L. M. Gassa, and C. M. Mendez, "Corrosion Resistance of Directionally Solidified Casting Zinc-Aluminum Matrix," in *Corrosion resistance*, D. Shih, Ed. Rijeka, Croatia: InTech, 2012, pp. 35–54.

-
- [78] L. yuan QIN, J. she LIAN, and Q. JIANG, "Effect of grain size on corrosion behavior of electrodeposited bulk nanocrystalline Ni," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.*, vol. 20, no. 50871046, pp. 82–89, 2010.