

**RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS
NANOMÉTRICAS DE CrN_x / Cr DEPOSITADAS CON MAGNETRÓN
DESBALANCEADO**

I.Q. YURI LIZBETH CHIPATECUA GODOY

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MECATRÓNICA
POSGRADO EN MATERIALES Y PROCESOS
BOGOTÁ D.C
2010**

**RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS
NANOMÉTRICAS DE CrN_x / Cr DEPOSITADAS CON MAGNETRÓN
DESBALANCEADO**

**YURI LIZBETH CHIPATECUA GODOY
251454**

**Trabajo presentado para optar al título de Magíster en Ingeniería
Área de Materiales y Procesos**

DIRIGIDO POR:

PhD. JHON JAIRO OLAYA FLÓREZ

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y MECATRÓNICA
POSGRADO EN MATERIALES Y PROCESOS
Bogotá, 2011**

*A Dios por darme el tiempo necesario para seguir mis objetivos.
Por la nueva oportunidad...*

*A mis padres y mi hermano por su apoyo, paciencia,
guía y consejos. Por estar SIEMPRE ahí.*

AGRADECIMIENTOS

De manera especial quiero agradecer a la Unidad de Materiales y Procesos en la que desarrollé mis estudios de maestría. A todas las personas que la constituyen y quienes de una u otra forma han sido partícipes durante estos años y merecen no sólo mi respeto, también mi agradecimiento. Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a las personas que estuvieron directamente involucradas en los aspectos conceptual y práctico de este trabajo, sus aportes han sido fundamentales:

Al Ing. Jhon Jairo Olaya Flórez, por su orientación en la estructuración y el desarrollo del presente trabajo.

Al Ing. Edgar Espejo Mora, Coordinador del Programa de Maestría en Ingeniería – Materiales y Procesos y Líder del grupo de investigación AFIS (Análisis de Fallas, Integridad y Superficies), por haberme dado su aval para poder culminar satisfactoriamente mis estudios, por sus conocimientos y orientación en mi formación académica y en la estructuración y el desarrollo del presente trabajo.

Al Ing. Diego Arias y a su familia, por su colaboración, apoyo, paciencia y el haberme acogido en su casa con tanta hospitalidad haciéndome sentir como en la mía.

Al Prof. Jaime Torres, perteneciente al Departamento de Física, por brindarme sus conocimientos y colaboración.

A Johon, Mauricio, Mónica y demás personas por su colaboración en las diferentes etapas de caracterización.

A Nesticor y Angelita quienes me apoyaron, entendieron y guiaron en los momentos difíciles, a Cami, por darme luz en los momentos de mayor confusión y a Mile por escucharme y animarme. A ellos mil gracias por ser incondicionales.

De igual manera quiero agradecer a quienes fueron compañeros de estudio, de laboratorio y de espacios culturales: Ivonne, Diana, Magda, Jaime, Wilfrand, Manuel, Óscar, Fabio y Héctor.

Nota de Aceptación:

Dr. JHON JAIRO OLAYA FLÓREZ

ING. EDGAR ESPEJO MORA

ING. EDGAR ESPEJO MORA

Dr. ÁNGEL MIGUEL ARDILA

Bogotá, D.C., Febrero de 2011

CONTENIDO

RESUMEN.....	14
ABSTRACT.....	15
INTRODUCCIÓN	16
1. ANTECEDENTES	19
1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN	29
1.2 JUSTIFICACIÓN	29
1.3 OBJETIVOS	29
1.3.1 Objetivo general	29
1.3.2 Objetivos específicos	30
2. MARCO TEÓRICO	31
2.1 RECUBRIMIENTOS DUROS	31
2.1.1 Sistemas de multicapas	31
2.1.2. Adhesión e interfase sustrato/recubrimiento	33
2.2 PLASMA.....	34
2.2.1 Clasificación de los plasmas.....	35
2.2.1.1 Plasmas fríos	35
2.2.1.2 Plasmas térmicos	35
2.3 PROCESOS PVD	36
2.3.1 Procesos PVD por evaporación	37
2.3.2 Procesos PVD por sputtering.....	37
2.3.2.1 Características de la técnica.....	38
2.3.2.2 Modelo de colisión	39
2.3.2.3 Rendimiento de sputtering.....	39
2.3.3 Técnicas de sputtering	40
2.3.3.1 Sputtering magnetrón BM.....	40
2.3.3.2 Sputtering con magnetrón desbalanceado UBM	42
2.3.3.3 Sputtering reactivo	43
2.4 MECANISMOS DE NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS	45
2.4.1 Llegada y acomodación de los átomos a la superficie del sustrato	45
2.4.2 Adsorción/desorción de los átomos en la superficie.....	46
2.4.3 Difusión superficial de los átomos adsorbidos	48
2.4.4 Nucleación con formación de agregados atómicos	50

2.4.5 Crecimiento de la película	52
2.5 MICROESTRUCTURA DE PELÍCULAS DELGADAS	52
2.6 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN	55
2.6.1 Fenómeno corrosivo	55
2.6.1.2 Clasificación de los tipos de corrosión	56
2.6.2 Termodinámica de la corrosión	57
2.6.2.1 Energía libre	57
2.6.3 Cinética de la corrosión.....	58
2.7 NITRURO DE CROMO, CrN	61
2.7.1 Cromo, Cr	62
2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MULTICAPAS	63
2.8.1 Perfilometría.....	63
2.8.2 Difracción de rayos X.....	64
2.8.3 Microscopía electrónica de barrido(SEM)	65
2.8.3.1 Análisis de dispersión de rayos X (EDX)	66
2.8.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	67
2.8.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)	67
2.8.6 Microscopía láser confocal	68
2.9 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	70
2.9.1 Curvas de polarización potenciodinámica.....	70
2.9.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).....	72
2.9.2.1 Representación gráfica de los resultados de EIS	74
2.9.2.2 Circuitos eléctricos equivalentes	76
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	80
3.1 SISTEMA DE SPUTTERING CON MAGNETRÓN DESBALANCEADO, UBM.....	80
3.2 SUSTRATOS EMPLEADOS.....	82
3.3 DEPÓSITO DE LAS MULTICAPAS	82
3.4 DEPÓSITO DE CROMO DURO.....	83
3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS	84
3.5.1 Espesor	84
3.5.2 Análisis estructural con XRD	85
3.5.3 Morfología superficial y transversal con SEM y TEM	85
3.5.4 Composición química	85
3.5.5 Topografía con AFM.....	85

3.5.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión	85
3.5.6.1 Resistencia a la polarización	86
3.5.6.2 Porosidad	87
3.5.7 Circuitos eléctrico equivalentes	87
3.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	87
3.6.1 Análisis Anova	90
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	91
4.1 SUSTRATOS.....	91
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Cr Y CrN.....	92
4.2.1 Caracterización de películas delgadas de Cr.....	92
4.2.2 Caracterización de películas delgadas de CrN.....	93
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CrN/Cr	95
4.3.1 Espesor del recubrimiento	95
4.3.2 Difracción de rayos X.....	95
4.3.3 Microscopía electrónica de barrido.....	97
4.3.4 Microscopía de fuerza atómica	98
4.3.5 Sección transversal median SEM	100
4.3.6 Análisis de composición química.....	102
4.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS	103
4.4.1 Polarización potenciodinámica.....	103
4.4.1.1 Análisis Anova.....	111
4.4.1.2 Caracterización XRD	113
4.4.1.3 Caracterización SEM	113
4.4.1.4 Microscopía láser confocal	116
4.4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica	117
4.4.2.1 EIS en función del tiempo.....	117
4.4.2.2 Modelamiento del circuito eléctrico equivalente	119
4.4.2.3 Análisis Anova.....	130
4.4.2.4 Difracción de rayos X	130
4.4.2.5 Caracterización SEM	131
4.4.2.6 Microscopía de fuerza atómica	133
4.4.2.7 Microscopía láser confocal	134
4.5 MECANISMO DE CORROSIÓN PROPUESTO	135
CONCLUSIONES	140

RECOMENDACIONES.....	142
REFERENCIAS.....	143
ANEXOS.....	149
ANEXO A. METALOGRAFÍA DEL SUSTRATO DE ACERO INOXIDABLE AISI 304.....	149
ANEXOS B. DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS DATOS REPRESENTATIVOS DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS PARA EL AISI 304, EL CROMO DURO Y LAS MULTICAPAS DE CrN/Cr.....	150
ANEXOS C. ESPECTROS EIS PARA LAS MULTICAPAS DE CrN/Cr Y EL CROMO DURO	151
ANEXOS D. GRÁFICOS DE BODE EN FUNCIÓN DEL PERIODO PARA CADA ESPESOR EVALUADO CON AJUSTE DEL CEE.....	154
ANEXOS E. GRÁFICOS DE BODE EN FUNCIÓN DEL ESPESOR PARA CADA PERIODO EVALUADO CON AJUSTE DEL CEE.....	155
ANEXOS F. DIFRACTOGRAMAS XRD DE LOS RECUBRIMIENTOS CrN/Cr CON ESPESOR DE 1 Y 3 μm POSTERIOR A LAS PRUEBAS DE EIS.....	156
ANEXOS G. IMÁGENES AFM DESPUÉS DE LAS PRUEBAS DE EIS EN LOS RECUBRIMIENTOS DE CrN/Cr	159
PRODUCTOS OBTENIDOS CON ESTE ESTUDIO.....	160

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1. Estudios de CrN depositados mediante sputtering.....	19
Tabla 1.2 Estudios de resistencia a la corrosión en multicapas depositadas mediante técnicas PVD	20
Tabla 1.3 Estudios y evaluación de diferentes propiedades de multicapas de Cr/CrN	26
Tabla 2.1 Métodos para la obtención de capas delgadas [41]	33
Tabla 2.2 Clasificación de procesos PVD respecto al material a depositar [41]	36
Tabla 2.3 Clasificación de las técnicas de procesos PVD por sputtering	40
Tabla 2.4 Propiedades físico-químicas del CrN [58].....	61
Tabla 2.5 Efectos de la técnica sobre la dureza del CrN [1]	62
Tabla 2.6 Composición química de cromo puro comercial [62].....	63
Tabla 2.7 Principales propiedades térmicas del α -Cr [58,59]	63
Tabla 2.8 Elementos eléctricos más empleados en la simulación de los espectros EIS con circuitos equivalentes [71]	77
Tabla 3.1 Composición nominal del acero inoxidable AISI 304 [55].....	82
Tabla 3.2 Composición nominal del acero estructural A36 [61].....	82
Tabla 3.3 Resumen de las condiciones de depósito de las multicapas de CrN/Cr	83
Tabla 3.4 Resumen de las condiciones de depósito de los recubrimientos de cromo duro electrolítico	84
Tabla 3.5 Resultados de la prueba piloto	88
Tabla 3.6 Factores y niveles de experimentación	88
Tabla 3.7 Interacción de los factores A y B	89
Tabla 4.1 Composición química del acero inoxidable AISI 304	90
Tabla 4.2 Espesor promedio de las multicapas	95
Tabla 4.3 Rugosidad de las multicapas medidos por AFM	100
Tabla 4.4 Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para el AISI 304, el cromo duro y las multicapas de CrN/Cr	106
Tabla 4.5. Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para las multicapas con periodo de 20 nm y espesor de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm	108
Tabla 4.6 Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para las multicapas con periodo de 100 nm y espesor de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm	108
Tabla 4.7 Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para las multicapas con periodo de 200 nm y espesor de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm	109
Tabla 4.8. Parámetros estadísticos de las multicapas obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica, E_{corr} [mV]	112
Tabla 4.9. Parámetros estadísticos de las multicapas obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica, I_{corr} [nA/cm^2].....	112
Tabla 4.10. Anova para E_{corr} [mV].....	113
Tabla 4.11. Anova para I_{corr} [nA/cm^2].....	113
Tabla 4.12. Valores de los parámetros electroquímicos de las multicapas de CrN/Cr, los recubrimientos de cromo duro y el sustrato de AISI 304	121
Tabla 4.13. Parámetros estadísticos de las multicapas obtenidos del ajuste del CEE para R_{total} [Kohms/cm^2].....	130
Tabla 4.14. Anova para R_{total} [Kohms/cm^2].....	130
Tabla 4.15. Rugosidad de las multicapas de CrN/Cr posterior a las pruebas EIS	134

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Mecanismo de corrosión propuesto por Takenori Nakayama para multicapas de Al/Si y Fe/Zr [35].	24
Figura 1.2. Mecanismo de corrosión para multicapas de WC-Ti _{1-x} Al _x N [36,37].	24
Figura 1.3. Circuitos Electrónicos Equivalentes para las multicapas de (a) WC-Ti _{0.72} Al _{0.28} N y (b) WC-Ti _{0.43} Al _{0.57} N [36,37].	25
Figura 1.4. Mecanismo de corrosión para multicapas de TiN/CrN [40].	26
Figura 1.5. Simulación del crecimiento de celdas de Cr y CrN ensambladas [6].	28
Figura 2.1. Características del sistema sustrato / recubrimiento [42].	33
Figura 2.2. Técnicas de procesamiento por plasma.	35
Figura 2.3. Configuración básica del sistema de sputtering [40].	38
Figura 2.4. Modelo real de colisión de sputtering [42].	39
Figura 2.5. Zonas de alto sputtering [45].	41
Figura 2.6. Magnetron cilíndrico: (a) Sistema UB con magnetron cilíndrico, (b) funcionamiento del magnetron cilíndrico [42].	42
Figura 2.7. Magnetron balanceado y desbalanceado [45].	43
Figura 2.8. Curva de histéresis del proceso de sputtering reactivo [42].	44
Figura 2.9. Tipos de arco eléctrico en el sputtering reactivo [41].	44
Figura 2.10. Etapas iniciales de crecimiento de películas delgadas depositadas mediante técnicas en fase vapor [42].	45
Figura 2.11. Procesos de acomodación, adsorción, desorción y captura de átomos durante el crecimiento de la película [42].	49
Figura 2.12. Modelos de nucleación de: (a) <i>Volmer-Weber</i> , (b) <i>Frank-van der Merwe</i> y (c) <i>Stranski-Krastanov</i> [46].	51
Figura 2.13. Maduración y coalescencia de los agregados: (a) Maduración, (b) coalescencia [42].	52
Figura 2.14. Modelos de estructura por zonas (TMD) para el crecimiento de una película. (a) En función de la temperatura homogénea, (b) Influencia de la temperatura homogénea y la presión de depósito y (c) Influencia de la polarización y la temperatura homogénea [47,50,51].	54
Figura 2.15. Proceso de corrosión [52-54].	55
Figura 2.16. Corrosión por picaduras.	56
Figura 2.17. Clasificación de los mecanismos de corrosión.	56
Figura 2.18. Doble capa electroquímica [56].	57
Figura 2.19. Polarización por: (a) activación y (b) concentración [56].	60
Figura 2.20. Curva de polarización derivada de las reacciones de óxido-reducción.	61
Figura 2.21. Esquema del perfilómetro [62].	64
Figura 2.22. Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido.	65
Figura 2.23. Esquema del difracción de rayos X en modo haz rasante [63].	65
Figura 2.24. (a) Esquema del funcionamiento del SEM, (b) señales originadas al interactuar el haz de electrones con la superficie de la muestra [64].	66
Figura 2.25. Esquema básico del AFM [65].	68
Figura 2.26. Diferentes modos de funcionamiento de AFM [66].	68
Figura 2.27. Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal [67].	69
Figura 2.28. Diagrama de Tafel para determinar densidad corriente de la corrosión.	71
Figura 2.29. Curva de polarización [72].	72
Figura 2.30. Representación del corrimiento de fase con respecto a la frecuencia.	73
Figura 2.31. Diagrama de Nyquist [71].	74
Figura 2.32. Gráfica de Bode del circuito eléctrico equivalente [74].	75

Figura 2.33. Circuito electrónico equivalente, CEE [71].	76
Figura 2.34. Circuito eléctrico equivalente de Randles [71].	77
Figura 2.35. Circuito eléctrico equivalente de Randles con la componente de impedancia Warburg. [71]	77
Figura 2.36. Gráfico de Nyquist para el circuito Randles con la componente de impedancia Warburg.[71]	79
Figura 2.37. Gráficos de Bode para el circuito Randles con la componente de impedancia Warburg.[71]	79
Figura 3.1. Desarrollo Experimental	80
Figura 3.2. Sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado, UBM	81
Figura 3.3. Esquema del sistema UBM: (a) Entrada sistema de vacío, (b) pre-cámara, (c y d) magnetrones desbalanceados, (e) shutter, (f) sistema de rotación y ajuste de distancia, (g) sistema de calentamiento, (h) porta-muestras, (i) entradas para sensores de vacío.	81
Figura 3.4. Perfilometría de la multicapa de CrN/Cr	84
Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X del acero inoxidable AISI 304	91
Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X del acero estructural ASTM A36	92
Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X: (a) de la monocapa de Cr y (b) monocapas de Cr y CrN (tomado de [6]).	92
Figura 4.4. Micrografía AFM de la monocapa de Cr	93
Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X de la monocapa de CrN	93
Figura 4.6. Micrografía AFM de la monocapa de CrN	94
Figura 4.7. Patrón de difracción de rayos X de CrN/Cr, cromo duro y AISI304	94
Figura 4.8. Patrón de difracción de rayos X las multicapas de CrN/Cr, variando el número de bicapas	96
Figura 4.9. Imágenes SEM de la morfología superficial de las multicapas: (a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr2, (c) CrN/Cr3, (d) CrN/Cr4, (e) CrN/Cr5, (f) CrN/Cr6, (g)CrN/Cr7, (h) CrN/Cr8, (i) CrN/Cr9	97
Figura 4.10. Imágenes AFM de las multicapas variando espesor y periodo	99
Figura 4.11. Imágenes SEM de sección transversal de las multicapas: (a) CrN/Cr4, (b) CrN/Cr7, (c) CrN/Cr5, (d) CrN/Cr8, (e) CrN/Cr6, (f) CrN/Cr9	101
Figura 4.12. Imagen TEM de la multicapa de CrN/Cr1	102
Figura 4.13. Espectro EDX de las multicapas de CrN/Cr	103
Figura 4.14. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr1, CrN/Cr2 y CrN/Cr3	104
Figura 4.15. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr4, CrN/Cr5 y CrN/Cr6	105
Figura 4.16. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr7, CrN/Cr8 y CrN/Cr9	105
Figura 4.17. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr1, CrN/Cr4 y CrN/Cr7	107
Figura 4.18. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr2, CrN/Cr5 y CrN/Cr8	107
Figura 4.19. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr3, CrN/Cr6 y CrN/Cr9	108
Figura 4.20. Potencial de corrosión en función del espesor y el periodo de las multicapas de CrN/Cr	110
Figura 4.21. Densidad de corriente de corrosión en función del espesor y el periodo de las multicapas de CrN/Cr	110
Figura 4.22. Relación del espesor de las multicapas de CrN/Cr con el volumen y la porosidad	111
Figura 4.23. Patrón de difracción de rayos X las multicapas de CrN/Cr previo y posterior a las pruebas polarización potenciodinámica en una solución	

de 0.5M H ₂ SO ₄ + 0.05M KSCN.....	114
Figura 4.24. Imágenes SEM posterior a las pruebas potenciodinámicas de las multicapas: (a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr2, (c) CrN/C3, (d) CrN/Cr4, (e) CrN/Cr5, (f) CrN/Cr6, (g) CrN/Cr7, (h) CrN/Cr8, (i) CrN/Cr9 y (j) cromo duro	114
Figura 4.25. Análisis topográfico de las multicapas posterior a las pruebas de polarización potenciodinámica: (a) CrN/Cr3, (b) CrN/Cr6 y (c) CrN/Cr7	116
Figura 4.26. Gráficas de Bode para el sustrato de acero inoxidable AISI 304: (a) Ángulo de fase vs frecuencia. (b) Impedancia vs frecuencia	118
Figura 4.27. Gráficas de Bode para el CrN/Cr1: (a) Ángulo de fase vs frecuencia. (b) Impedancia vs frecuencia	119
Figura 4.28. Circuito eléctrico equivalente para las multicapas de CrN/Cr	120
Figura 4.29. Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304, cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr con:	
(a) $\lambda = 20$ nm, (b) $\lambda = 100$ nm y (c) $\lambda = 200$ nm.....	124
Figura 4.30. Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el sustrato de AISI 304, cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr con espesor de:	
(a) 0.2 μ m, (b) 1 μ m y (c) 3 μ m.....	125
Figura 4.31. Potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304 y las multicapas de CrN/Cr con:	
(a) $\lambda = 20$ nm, (b) $\lambda = 100$ nm y (c) $\lambda = 20$ nm	126
Figura 4.32. Potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304 y las multicapas de CrN/Cr con espesor de:	
(a) 0.2 μ m, (b) 1 μ m y (c) 3 μ m.....	127
Figura 4.33. Resistencia total para las multicapas de CrN/Cr en función del periodo y del espesor después de 168h de prueba.....	129
Figura 4.34. Patrón de difracción de las multicapas de CrN/Cr posterior a las pruebas EIS.....	131
Figura 4.35. Imágenes SEM posteriores a las pruebas de EIS de las multicapas:	
(a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr2, (c) CrN/C3, (d) CrN/Cr4, (e) CrN/Cr5, (f) CrN/Cr6, (g) CrN/Cr7, (h) CrN/Cr8, (i) CrN/Cr9 y (j) cromo duro	132
Figura 4.36. Imágenes AFM para las multicapas luego de las pruebas de EIS:	
(a) CrN/Cr3, (b) CrN/Cr6 y (c) CrN/Cr9	133
Figura 4.37. Análisis topográfico de las multicapas luego de las pruebas de EIS:	
(a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr5 y (c) CrN/Cr9	134
Figura 4.38. Mecanismo de corrosión propuesto para las multicapas de CrN/Cr	136
Figura 4.39. Mecanismo de corrosión para recubrimientos con espesor de: (a) 0.2 μ m con pasivación del sustrato, (b) 1 μ m y (c) 3 μ m	138
Figura 4.40. Relación del CEE con el sistema sustrato/recubrimiento.....	139

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de CrN/Cr depositadas sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 por el proceso de Sputtering con magnetrón desbalanceado.

Los ensayos de corrosión se realizaron con técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica en una solución de 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una solución de NaCl al 3 % a temperatura ambiente. La evaluación del fenómeno de corrosión se hizo mediante la información suministrada por las curvas potenciodinámicas, los espectros EIS, La presencia de fases cristalinas mediante difracción de rayos X y la observación de las superficies degradadas por microscopía electrónica de barrido y microscopia de fuerza atómica. Estas pruebas se desarrollaron con el objetivo de establecer el efecto como barrera de protección de los recubrimientos con respecto al acero inoxidable e interpretar los posibles mecanismos de corrosión presentes sobre estas superficies, de manera que se puedan establecer diferencias y ventajas frente a los recubrimientos de cromo duro electrolíticos obtenidos directamente de la industria, los cuales que fueron evaluados mediante las mismas técnicas electroquímicas y bajo los mismos parámetros de prueba.

De esta manera se estudió el efecto del espesor de las multicapas con valores de 0.2, 1 y 3 μm, y el del periodo de la bicapa con valores de 20, 100 y 200 nm, en el comportamiento de la resistencia a la corrosión del sistema sustrato-recubrimiento como resultado de la reducción de la porosidad con el número de interfaces, al igual que el efecto del sustrato debido a sus propiedades pasivantes.

Dentro de los ensayos desarrollados tanto el periodo como el espesor mostraron ser variables relevantes para el control de la resistencia a la corrosión de las multicapas de CrN/Cr, que mostraron ser más eficientes como protección que los recubrimientos de cromo duro electrolítico.

ABSTRACT

This paper reports corrosion resistance of CrN/Cr nano-multilayers deposited onto AISI 304 substrate by unbalanced magnetron sputtering.

Corrosion tests were carried out by potentiodynamic polarization with 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN solution and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with 3% NaCl solution at room temperature. Corrosion phenomena evaluation was carried out through the information of potentiodynamic curves, EIS spectrums and observation of degraded areas by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD). These tests were carried out to establish the coatings effect like protection barrier corrosion compared with stainless steel and to propose the possible corrosion mechanisms into their surfaces, to establish differences and advantages of the electrolytic hard chromium electrodeposition obtaining by industry, evaluated by the same electrochemical tests and same test parameters. Thus was studied the multilayer thickness effect -0.2, 1 and 3 μm- and bilayer period -20, 100 and 200 nm- on the corrosion resistance of substrate/coating system as a result of porosity reduction and number of interfaces, and at the same time the substrate passivation effect.

This investigation aimed at assessing the nanometric CrN/Cr multilayers deposited by UBM as an alternative for replacing electrochemical coatings by studying the influence of period and number of interfaces on the corrosion resistance of multilayers having a combination of hard (CrN) and tough (Cr) phases.

Bilayer period and thickness were relevant in the corrosion resistance control of CrN/Cr multilayers, that had showed been more efficiency as a barrier protection than hard chromium electrodeposition coatings.

INTRODUCCIÓN

La modificación superficial por medio de depósito de películas delgadas es un proceso industrial relevante empleado para proteger el material base o sustrato de la corrosión, el desgaste y la fatiga, entre otros fenómenos relacionados con el daño superficial. Actualmente se emplean procesos electroquímicos para la producción de recubrimientos de cromo duro depositados sobre acero debido a su bajo costo, alta eficiencia y posibilidad de producción en masa. Sin embargo, estos métodos generan alta contaminación hídrica y atmosférica además de los problemas de vapores cancerígenos del cromo hexavalente (Cr^{+6}) emitidos del baño de CrO_3 empleado en este proceso [1,2]. Debido a su elevada dureza, resistencia a la abrasión y a la corrosión y buen coeficiente de rozamiento se emplean en todos los aceros al carbono, templados o no, teniendo aplicaciones prácticamente ilimitadas al brindar la posibilidad de obtener mediante su uso mayor rendimiento e incrementar la vida útil de las piezas tratadas a costos relativamente bajos, por lo que son ampliamente usados en ingeniería al mejorar propiedades superficiales de componentes mecánicos críticos para incrementar la resistencia a la corrosión y al desgaste [2-5].

En la actualidad los procesos PVD (Deposición Física en estado Vapor) son ampliamente usados para mejorar las propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas, entre otras, de un gran número de materiales de ingeniería, proporcionando amplia flexibilidad para diseñar películas con composición química y microestructura específicas [1,6,7], y así al establecer y controlar los diferentes parámetros del proceso es posible obtener recubrimientos con las propiedades requeridas.

De esta manera, en las últimas décadas los recubrimientos duros producidos por técnicas PVD han adquirido mayor interés, sin embargo, éstos usualmente disminuyen su resistencia a la corrosión debido en parte a la alta densidad de defectos tales como micro-grietas, poros y pinholes formados durante el proceso de depósito y, a la característica estructura columnar que presentan, por lo que resulta de gran interés inhibir este clase de crecimiento [8-13].

Dentro de las técnicas de PVD basadas en la pulverización de un blanco y asistidas por plasma para mejorar la calidad de los recubrimientos, se encuentra el Sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM) con la que se han obtenido estructuras más densas y con mejores propiedades mecánicas [1,14-15]. Esta técnica se fundamenta en que un blanco (cromo en este caso) es bombardeado por iones energéticos que generan una descarga gaseosa. De esta manera se remueven átomos del blanco que se condensan sobre un sustrato. Con el fin de confinar el plasma alrededor del blanco, un conjunto de imanes se ubican detrás de éste, confinando así los electrones secundarios alrededor de las líneas del campo magnético. El desbalanceo hace referencia al no equilibrio de las intensidades del campo magnético en el centro y los extremos del magnetrón, lo que permite incrementar el bombardeo iónico con el que se busca aumentar la movilidad de los iones/átomos absorbidos en la superficie de crecimiento, mejorando la estructura del recubrimiento sin erosionar el sustrato. Es así como se logra obtener una mejor densidad, dureza y resistencia de los recubrimientos con respecto al magnetrón balanceado (UB) [64].

Diversos estudios [8,9,16-22] se han enfocado en las buenas características de las películas de nitruros de metales de transición depositadas por técnicas PVD como opción de protección química y mecánica, tal es el caso de los recubrimientos de nitruro de titanio ampliamente empleados en la industria, no obstante, los

requerimientos de películas protectoras que soporten ambientes agresivos e incrementen la resistencia a la oxidación y al desgaste bajo condiciones extremas de temperatura han orientado la aplicación del nitruro de cromo [7,20-25].

Buscando mejorar aún más las buenas propiedades de los nitruros de metales de transición y suplir las necesidades de la industria, durante los últimos años diversas investigaciones y estudios se han enfocado en introducir una intercapa metálica a intervalos regulados durante el proceso de depósito de la película, con la que se obstruye la estructura columnar de los nitruros, incrementando especialmente la resistencia a la corrosión y al desgaste de estos recubrimientos [6,10,17,18,26-28].

Se ha demostrado que las multicapas de recubrimientos duros poseen propiedades tales como mayor dureza, alta tenacidad de fractura y bajo coeficiente de fricción que mejoran la resistencia al desgaste y a la corrosión con respecto a los recubrimientos en monocapa [10,27-30].

Al combinar la dureza y fragilidad del cerámico con la tenacidad y lo blando del metal, intercalándolos, se obtienen estructuras tales como Cr/CrN, W/WN, Ti/TiC y Ti/TiN [16-18,26-28,31] [8-10,20-22,26], de manera que el número de interfaces puede actuar como barreras para dislocaciones, con lo que se logra controlar y reducir la dirección de propagación de las grietas, mejorar la adherencia, incrementar la dureza y tenacidad y reducir los esfuerzos y tensiones del recubrimiento en multicapa. Es así como estos recubrimientos pueden presentar propiedades más nobles en comparación con la monocapa, al combinar las mejores propiedades de diferentes materiales.

En otras investigaciones [6,16-18] realizadas sobre recubrimientos de CrN/Cr se ha demostrado que propiedades mecánicas tales como dureza y esfuerzo son función del periodo de la bicapa. La resistencia al desgaste, el coeficiente de fricción, el módulo de Young, la dureza y la adherencia incrementan y, el esfuerzo residual compresivo decrece al reducir el periodo de la bicapa.

Actualmente en la literatura se cuenta con información referente a estudios de evaluación de la resistencia a la corrosión de multicapas de CrN/Cr depositadas mediante evaporación de arco catódico con valores de periodo de la bicapa del orden de micras y espesor alrededor de 9 μm , sin embargo, no se conocen estudios basados en nanomulticapas de CrN/Cr depositadas con Sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM), en los que se correlacione la influencia del periodo de la bicapa y el espesor en el comportamiento de la resistencia a la corrosión.

El objetivo de la presente investigación es evaluar la resistencia a la corrosión de multicapas a escala nanométrica de CrN_x/Cr variando el periodo de la bicapa y el espesor de película, producidas con el sistema de sputtering con magnetrón desbalanceado como una alternativa para reemplazar respectivamente los recubrimientos electroquímicos.

El desarrollo de la presente investigación se encuentra estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 1 se presentan los antecedentes y el estado actual del arte referente a estudios microestructurales, propiedades mecánicas, mecanismos de corrosión y modelamiento de circuitos electrónicos equivalentes de recubrimientos en multicapas depositados con técnicas PDV sobre diferentes sustratos.

En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos de recubrimientos duros en sistemas de multicapas, procesos PVD, mecanismos de nucleación y microestructura de películas delgadas, corrosión y, se realiza una breve descripción de las técnicas de caracterización y electroquímicas empleadas en este estudio.

En el capítulo 3 se describe la metodología, condiciones de caracterización de los materiales y recubrimientos, equipos, parámetros de depósito y pruebas electroquímicas de evaluación de la resistencia a la corrosión. También se describe la metodología del diseño de experimentos, los factores y variables considerados y las hipótesis a evaluar.

En el capítulo 4 se presentan los resultados y la discusión de la experimentación. Se expone de manera detallada la influencia de los espesores y periodos de las multicapas de CrN/Cr depositados sobre acero AISI 304 en la evaluación de la resistencia a la corrosión en soluciones de 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN y NaCl al 3% a temperatura ambiente.

Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones más relevantes de este trabajo junto con algunas recomendaciones para futuros estudios en el tema.

1. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se exponen brevemente diversos estudios relevantes sobre monocapas de CrN depositadas mediante métodos de Sputtering y recopilados en la tabla 1.1, estudios de la resistencia a la corrosión de multicapas de diferentes elementos y compuestos depositadas mediante técnicas PVD en la tabla 1.2, y el estudio y la evaluación de diferentes propiedades de multicapas de CrN/Cr depositadas por distintas técnicas, sobre diversos sustratos y con espesores y periodo de la bicapa diferentes en la tabla 1.3.

Diferentes grupos de investigación han realizado estudios de multicapas nanométricas aplicando la técnica de sputtering reactivo, evaluando la influencia que pueden llegar a tener los parámetros de proceso y el periodo de las multicapas en la microestructura, propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas de los recubrimientos, al igual que los efectos de la estequiometría y composición química en el comportamiento a la corrosión.

Tabla 1.1. Estudios de CrN Depositados Mediante Sputtering.

<i>Referencia</i>	<i>Estudios</i>
J.J. Olaya et al. [1,7].	Depositaron por medio de las técnicas de sputtering con magnetrón balanceado (BM) y desbalanceado (UBM). Concluyeron que la técnica UBM mejora las propiedades mecánicas de los recubrimientos de CrN debido al incremento de energía de los iones en la superficie en crecimiento, generando las condiciones óptimas para producir estructuras más densas, con orientación preferencial (200) en este caso, y otorgando al recubrimiento mayor resistencia a la corrosión con elevada dureza.
L. Cunha et al. [21].	Depositaron recubrimientos de CrN sobre sustratos de acero inoxidable mediante la técnicas de sputtering con magnetrón reactivo aplicando polarización con valores inferiores a - 100 V. Evaluaron las propiedades mecánicas obteniendo módulos de Young cercanos a 400 GPa, con reducción de hasta 25 % dependiendo del sitio de medición. En promedio obtuvieron valores de dureza alrededor de 23 GPa.
A. Barata et al. [23].	Caracterizaron películas de CrN producidas mediante sputtering con magnetrón r.f., aplicando y no polarización al sustrato. Los recubrimientos producidos sin aplicar polarización mostraron mayor tendencia a oxidación superficial y menores esfuerzos residuales como resultado del menor bombardeo iónico durante el depósito, obteniendo películas menos densas y con mayor porosidad. Al incrementar el flujo de N ₂ se modificó la microestructura pasando de obtener Cr ₂ N hexagonal con dureza máxima de 42.2 GPa a CrN cúbico con dureza de 44.9 GPa. Dependiendo de las condiciones de depósito obtuvieron las fases Cr ₂ N (200), CrN (200) y en los planos (111), (200), (220), (311) y (222).
C. Rebholz et al. [24].	Depositaron recubrimientos de Cr _{1-x} N _x sobre acero inoxidable AISI 316 mediante sputtering con magnetrón reactivo, con X entre 0-0.4, obtuvieron mezcla de las fases Cr/Cr ₂ N y Cr ₂ N/CrN. El incremento en

Tabla 1.1 (Continuación)

<p>C. Rebholz et al. [24].</p>	<p>la concentración de N₂ hasta 16% at. se asocia con la expansión de la matriz bcc α-Cr, encontrando que el cambio estructural afecta dureza, resistencia al impacto y resistencia al desgaste, lo que incrementa con la expansión de la matriz de Cr en el rango de X=0-0,16. Al aumentar el contenido de N₂ a 29% obtuvieron la fase hcp Cr₂N, produciendo películas densas y duras con buena resistencia al desgaste con estructura β- Cr₂N.</p>
<p>E. Forniés et al. [22].</p>	<p>Estudiaron el crecimiento de recubrimientos de CrN_x sobre Si depositados mediante sputtering con magnetrón reactivo D.C, variando flujo de nitrógeno, monitoreando la descarga de voltaje y los efectos de aplicación de polarización. Encontraron que al variar el flujo de nitrógeno entre 5 % y 40 % aparecían fases tales como: [Cr+N], [Cr+CrN_x] y [Cr+CrN] y al incrementar nuevamente este flujo entre 50 % y 100% obtuvieron únicamente Cr₂N de fase hexagonal. El polarización tuvo efecto en la orientación cristalina preferencial, las tensiones residuales, la dureza, el cambio de microestructura de columnar a granular y la tasa de desgaste de las películas de Cr₂N, en tanto el coeficiente de desgaste para las fases de CrN + Cr permaneció prácticamente constante.</p>
<p>E. Martínez et al. [25].</p>	<p>Depositaron películas de CrN_y y Cr_{1-x}Si_xN_{1,02} mediante sputtering con magnetrón sobre sustratos de silicio (100). Concluyeron que las propiedades de las películas fcc de CrN_y dependen de la relación estequiométrica 0,93<y<1,15, mostrando propiedades ópticas y resistividad eléctrica similares a las de los metales y, por encima de esta estequiometria, se comportan como no metales. Al adicionar Si este comportamiento presentó fuerte carácter no metálico. La dureza y el módulo de Young del CrN_y no mostraron diferencias significativas con el cambio de composición. La baja adición de Si incrementó significativamente la dureza, con valores alrededor de 22 GPa y presentando segregación de Si en los límites de grano.</p>

Tabla 1.2. Estudios de resistencia a la corrosión en multicapas depositadas mediante técnicas PVD.

Referencia	Recubrimiento-sustrato, técnica	Estudios
<p>Q. Zhang et al. [28]</p>	<p>Ti/TiN Acero inoxidable 17-4PH y silicio. Sputtering con magnetrón desbalanceado.</p>	<p>Evaluaron la dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión de multicapas de Ti/TiN con valor de periodo de la bicapa en el rango de 100 a 350 nm, espesores entre 3 y 4 μm. Concluyeron que la dureza y resistencia al desgaste incrementan al reducir el periodo de la bicapa, sin embargo, la resistencia a la corrosión no presentó la misma tendencia. Las pruebas de corrosión se realizaron a 350 °C, lo que generó que las multicapas con λ = 200nm fueran menos resistentes. Para λ > 100nm se presentaron huecos de corrosión, probablemente debido a la relajación de</p>

Tabla 1.2 (Continuación)

<p>Q. Zhang et al. [28]</p>	<p>esfuerzos a elevada temperatura. Los esfuerzos residuales presentes en los menores periodos causaron grietas por el ciclo de exposición térmica.</p>
<p>T. Savisalo et al. [32]</p> <p>CrN/NbN-S154, HSS. Tratamientos dúplex: Nitruración con plasma pulsado y Sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM).</p>	<p>Con el objetivo de obtener un sistema recubrimiento/sustrato con elevada resistencia al desgaste y a la corrosión, estudiaron el efecto de un tratamiento dúplex combinando la nitruración por plasma pulsado y la deposición de recubrimientos mediante sputtering con magnetrón desbalanceado (UBM) y obteniendo recubrimientos de CrN/NbN sobre acero S154. Concluyeron que con este tratamiento se obtiene excelente resistencia al desgaste y un incremento significativo de la resistencia a la corrosión con valores de densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) superior al de las muestras con el mismo recubrimiento obtenido sólo por técnicas PVD.</p>
<p>Y.N. Kok, P.E. Hovsepian. [33]</p> <p>C/Cr-AISI 304, AISI 316. Técnica combinada de Sputtering con magnetrón desbalanceado/arco catódico.</p>	<p>Estudiaron la influencia del voltaje polarización en el desarrollo de la corrosión y la oxidación, concluyendo que al incrementar este voltaje también lo hace la resistencia a la corrosión, al obtener una estructura más densa y uniforme. La resistencia a la oxidación está estrechamente ligada a la microestructura, que a su vez depende del voltaje polarización, obteniendo la mejor resistencia aquellos recubrimientos depositados con voltaje polarización entre -95 y -120 V.</p>
<p>M. Balaceanu et al. [34].</p> <p>TiO_xN_y/ZrO_xN_y. Sputtering con magnetron pulsado.</p>	<p>Evaluaron la dureza, adhesión y resistencia a la corrosión de estas multicapas, concluyendo que la dureza está estrechamente ligada al periodo de la bicapa, siendo mayor que para las monocapas de Ti y Zr. Todos los recubrimientos presentaron buena adhesión sin dependencia sistemática del periodo. La resistencia a la corrosión incrementó, especialmente para la corrosión por picadura.</p>
<p>T. Nakayama et al. [35].</p> <p>Al/Si, Fe/Zr. Sputtering d.c/r.f.</p>	<p>Estudiaron la resistencia a la corrosión y concluyeron que al reducir el periodo de la bicapa incrementa significativamente, indicando que la corrosión en las multicapas de Al/Si se genera preferentemente a través de los defectos en las capas de Si. Para las multicapas de Fe/Zr observaron que la interfaz es amorfa y las capas de Fe son preferentemente corroídas a través de los</p>

Tabla 1.2 (Continuación)

T. Nakayama et al. [35].	Al/Si, Fe/Zr. Sputtering d.c/r.f.	de corrosión que propusieron (ver fig. 1.1) la solución corrosiva ingresa a la capa de Al ó Fe a través de los defectos del Si ó Zr, según el sistema. Los productos de corrosión (Al ó Fe) delaminan la capa de Si ó Zr al incrementar el volumen y así sucesivamente. En la figura 1.1 se presenta el mecanismo de corrosión propuesto para el sistema Al/Si. Éste mismo se genera en el sistema Fe/Zr.
S.H. Ahn et al. [36,37]	WC-Ti _{1-x} Al _x N. AISI1045 Arco de platinado iónico.	En este estudio evaluaron el efecto que tiene el contenido de Al en el comportamiento a la corrosión de los recubrimientos de WC-Ti _{1-x} Al _x N, concluyendo que son susceptibles a la corrosión galvánica inducida causando ataque severo tan pronto como la capa del recubrimiento es perforada y encontrando que la mayor resistencia a la corrosión se debió a la densidad, porosidad y adhesión de los recubrimientos con X = 0.28 y X = 0.57. Propusieron el mecanismo de corrosión que se presenta más adelante en la figura 1.2, que se divide en cinco etapas de la siguiente manera: (1) Los defectos locales como pinholes forman caminos directos para la corrosión sustrato/recubrimiento. (2) Las inclusiones se desprenden generando poros en el recubrimiento. (3) Hay baja adhesión de las capas de conforman el recubrimiento debido al bajo grado de enlace químico, pobre contacto interfacial y alto esfuerzo residual, entre otras causas. (4) Se genera corrosión galvánica debido principalmente a las diferencias de energía de enlace y composición química entre la matriz del recubrimiento y la inclusión (gota). (5) Las inclusiones generan efecto sombra que limita la difusión superficial de los adátomos. También modelaron los circuitos eléctricos equivalentes para estos recubrimientos como se muestran en la figura 1.3. En la fig.1.3(a) el ajuste de la simulación se realizó principalmente con una constante de tiempo del modelo metal-recubrimiento, lo que indica que sólo el recubrimiento fue atacado por el electrolito, y para la fig. 1.3(b) el ajuste del circuito consiste de dos constantes de tiempo, debido a que el recubrimiento y el sustrato

fueron atacados por el electrolito.

Tabla 1.2. (Continuación)

Y. Xin et al. [38]	Aleación de magnesio AZ91. Deposición por arco catódico.	Evaluaron la resistencia a la corrosión de las multicapas de ZrN/Zr con espesor aproximado de 1.5 μm . Con análisis XRD y XPS confirmaron que los recubrimientos estaban compuestos principalmente de ZrN. El potencial de corrosión de las multicapas fue más positivo y la densidad de corriente de corrosión incrementó en dos órdenes de magnitud en comparación con el sustrato sin recubrimiento, concluyendo que la resistencia a la corrosión de la aleación recubierta con las multicapas incrementó significativamente, como lo confirmaron las pruebas EIS.
M. Flores et al. [39]	Ti/TiN Sputtering con magnetron.	Estudiaron la resistencia a la corrosión, en una solución de 0.5 M NaCl, y la resistencia al desgaste de las multicapas de Ti/TiN, con periodo de bicapa entre 22 y 150 nm, depositadas con y sin polarización. Concluyeron que las muestras a las que no aplicaron polarización durante el proceso de deposición tienen mayor resistencia a la corrosión. Al incrementar el número de interfaces, debido a la reducción del periodo de la bicapa, obtuvieron mayor resistencia al desgaste. En cuanto a las muestras depositadas aplicando polarización, éstas mostraron menor resistencia a la corrosión al reducir el periodo de la bicapa e incrementaron la resistencia al desgaste debido al aumento de esfuerzos residuales.
M. Nordi et al. [40]	TiN/CrN Silicio. Técnicas PVD.	En esta investigación evaluaron la influencia del espesor de cada capa en el comportamiento frente a la corrosión, y propusieron el mecanismo que se presenta en la figura 1.4. Este mecanismo se desarrolla de la siguiente manera: (a) Previo a la corrosión los recubrimientos contienen poros a través de la capa de TiN (la más externa) y de CrN. Los de esta última de menor relevancia debido a que el CrN se disuelve. (b) Al estar en contacto el recubrimiento con el medio corrosivo se incrementa el número de poros formados en la capa de TiN, quedando expuesta la capa de CrN que posteriormente se diluirá. (c) Este proceso continúa proceso hasta la degradación de la última capa de TiN y posterior daño del sustrato.

En la figura 1.1 se presenta el mecanismo de corrosión propuesto por T. Nakayana et al. [35] para las multicapas de Al/Si, el cual también se ajusta al sistema Fe/Zr. En este se observa que los defectos contenidos en la capa más externa de Si permite el paso del medio corrosivo hasta la capa de Al, la cual se oxida, incrementando el volumen de la interfaz con la posterior ruptura y desprendimiento de la capa de Si. Como se observa en la figura este proceso es repetitivo en todas las capas que constituyen el recubrimiento, hasta llegar a la superficie del sustrato.

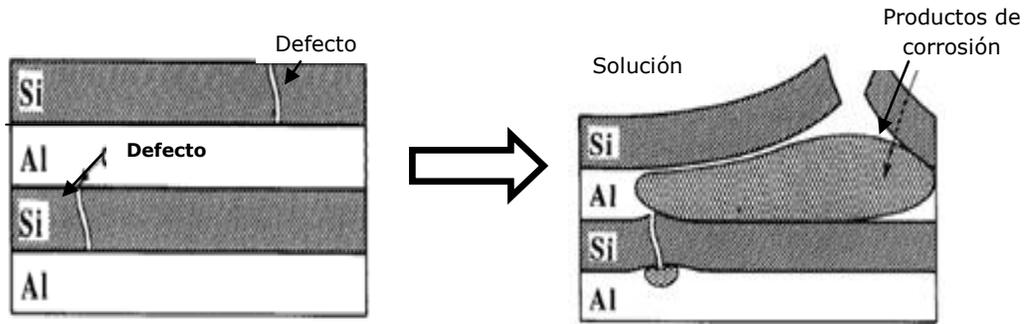


Figura 1.1. Mecanismo de corrosión propuesto por Takenori Nakayama para multicapas de Al/Si y Fe/Zr [35].

En la figura 1.2 se presenta el mecanismo de corrosión propuesto por S.H. Ahn et al. [36,37], basado en la susceptibilidad de los recubrimientos de WC-Ti_{1-x}Al_xN a la corrosión galvánica debido a la presencia de defectos tales como pinholes e inclusiones que van en detrimento de la adherencia y resistencia a la corrosión del sistema.

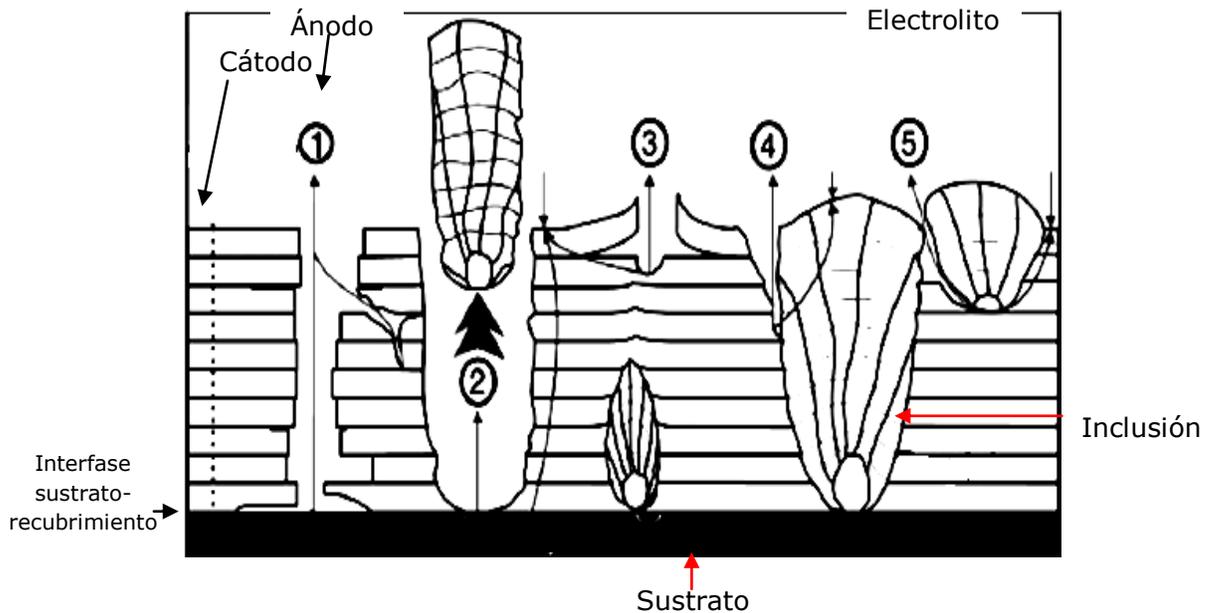


Figura 1.2. Mecanismo de corrosión para multicapas de WC-Ti_{1-x}Al_xN [36,37].

En la figura 1.3 se presentan los circuitos eléctricos equivalentes propuesto por S.H. Ahn y colaboradores para analizar cuantitativamente el comportamiento frente a la corrosión de las multicapas de: (a) WC-Ti_{0.72}Al_{0.28}N y (b) WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N, cuyo mecanismo de corrosión se presenta en la figura 1.2. En estos circuitos la capacitancia (C ó CPE) representa el comportamiento electroquímico de los recubrimientos y/o del sustrato de acuerdo al caso particular, la resistencia a la transferencia de carga indica la resistencia a la corrosión del sistema en la interfaz sustrato-recubrimiento, el electrodo de trabajo hace referencia a las muestras evaluadas, la resistencia a la solución al electrolito empleado y la resistencia de poro al comportamiento corrosivo dentro de los poros propios del recubrimiento.

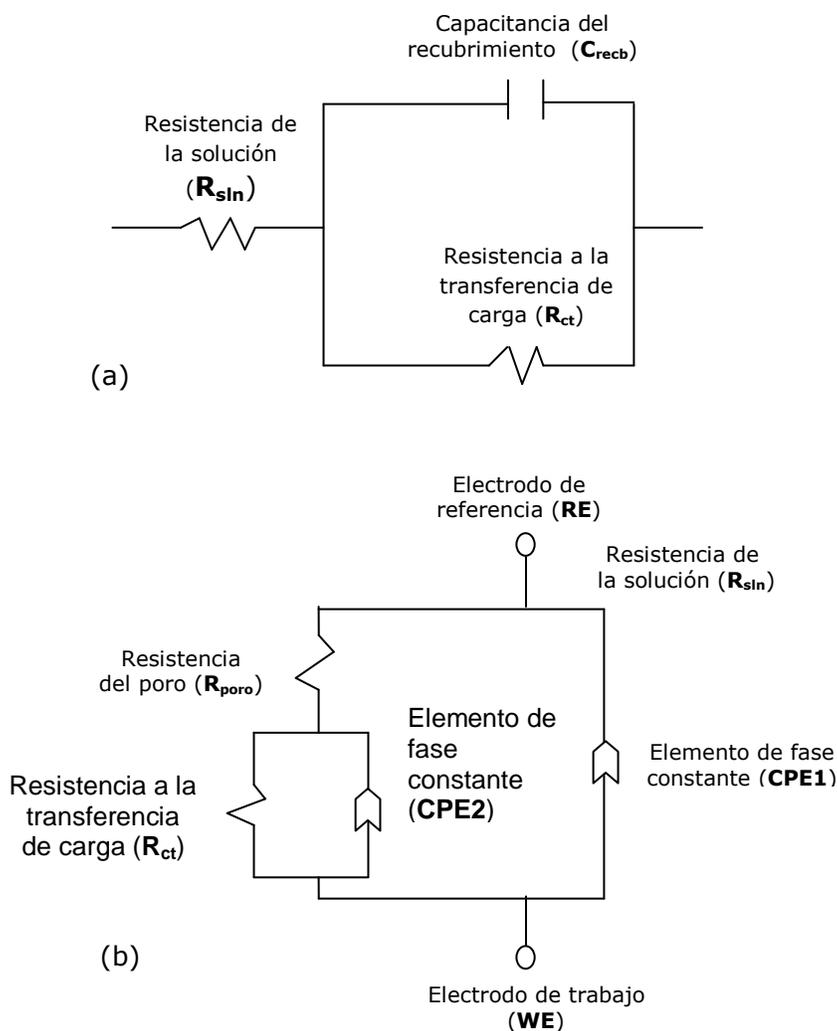


Figura 1.3. Circuitos Electrónicos Equivalentes para las multicapas de: (a) WC-Ti_{0.72}Al_{0.28}N y (b) WC-Ti_{0.43}Al_{0.57}N [36, 37].

En la figura 1.4 se presenta el mecanismo de corrosión propuesto por M. Nordi et al. [40] en el cual el electrolito se difunde a través de los defectos permeables de la capa más externa de TiN y posteriormente diluye la capa de CrN. Este proceso sigue de esta

manera hasta alcanzar el sustrato y corroerlo como se observa en la figura donde (a) se encuentra sin daño alguno, (b) ha perdido un par de capas de TiN y CrN, (c) muestra mayor deterioro del recubrimiento y en (d) el recubrimiento ha desaparecido en su mayoría por acción del medio corrosivo.

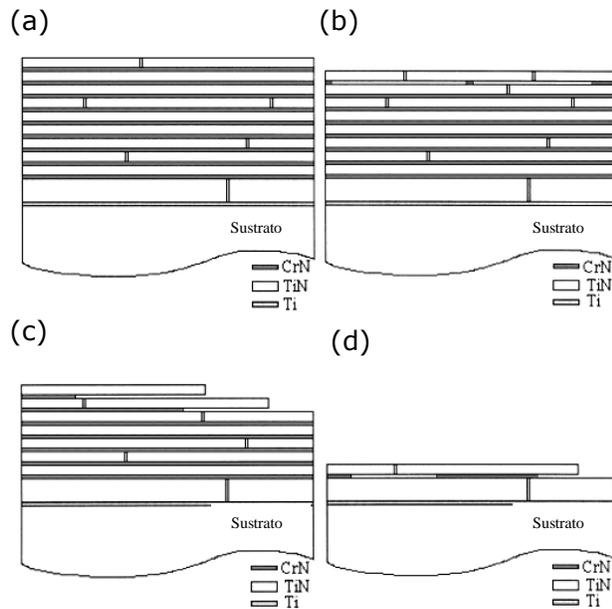


Figura 1.4. Mecanismo de corrosión para multicapas de TiN/CrN [40].

Tabla 1.3. Estudios y evaluación de diferentes propiedades de multicapas de CrN/Cr.

Referencia	Estudios
J. Romero et al. [6,40]	<p>Depositaron multicapas de Cr/CrN sobre sustratos de silicio mediante sputtering con magnetrón r.f., con el propósito de estudiar la correlación entre el periodo de la bicapa y la dureza y microestructura. El espesor de los recubrimientos fue de 1 μm con periodos entre 6 y 120 nm. Observaron una relación epitaxial de las capas dentro de los cristales columnares dado por $\text{Cr}(001)\parallel\text{CrN}(001)$ y $\text{Cr}(100)\parallel\text{CrN}(110)$. En los recubrimientos con menor periodo de la bicapa la estructura de multicapa cambió a nanocompositos columnares desordenados. Los esfuerzos residuales en las multicapas fueron progresivos al reducir el periodo, pasando de esfuerzos residuales compresivos cercanos a 2 GPa con $\lambda=49$ nm a esfuerzos residuales por tensión próximos a 1.5 GPa para $\lambda=5.9$ nm, concluyendo que la influencia de esfuerzos de tensión residual inhibe el incremento esperado de la dureza en las multicapas a medida que el periodo decrece.</p> <p>En cuanto al crecimiento epitaxial encontrado en este estudio, en la figura 1.5 se muestra la simulación estructural de un crecimiento de grano coherente de la celda unitaria de CrN sobre la celda unitaria de Cr (100) perpendicular a las interfaces, donde estas celdas de Cr y CrN corresponden con los parámetros de desajuste relativamente</p>

Tabla 1.3. (Continuación)

J. Romero et al. [6,40]	pequeños (1.6%). También, mediante espectroscopia de emisión óptica (OES), microscopia electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) se concluyó que al reducir el periodo de la bicapa por debajo de 20 nm la influencia del régimen transitorio del nitrógeno en la cámara de depósito se manifestó en la pérdida del espesor esperado y la disminución de la capa individual de Cr, lo que conllevó a la pérdida de la estructura en multicapa, cambiando a un composito nanocristalino.
A. Lousa et al. [16]	Depositaron multicapas de Cr/CrN sobre sustratos de acero endurecido M-S, de vidrio y de silicio mediante sputtering con magnetrón r.f. y arco catódico, con espesores cercanos a 1.4 μm y variando el periodo de la bicapa entre 110, 70, 45 y 22 nm. Encontraron que los esfuerzos compresivos en todas las multicapas se redujeron con el periodo de la bicapa. Para los recubrimientos depositados por sputtering, los de mayor periodo presentaron valores de dureza que oscilan entre los de las monocapas de Cr y CrN. Cuando $\lambda < 30$ nm el valor de dureza incrementó, siendo superior al de la monocapa de CrN. El módulo de Young aumentó al disminuir el periodo de la bicapa al igual que la adherencia. Los recubrimientos depositados con arco catódico presentaron la misma tendencia que los obtenidos con sputtering en cuanto a dureza.
M. Kot et al. [18]	Depositaron multicapas de Cr/CrN sobre sustratos de AISI301 mediante láser pulsado Nd:YAG, con periodo de la bicapa entre 60 y 1000 nm. Todos los recubrimientos presentaron microestructura columnar altamente defectuosa. El estudiar el efecto del periodo de la bicapa sobre las propiedades mecánicas del sistema recubrimiento/sustrato concluyendo que la dureza incrementa al reducir el periodo, sin embargo, al perder la estructura de multicapa se reduce la dureza. El mismo comportamiento se presentó para el módulo de Young y la adherencia.
E. Martínez et al. [25]	En este estudio depositaron multicapas de Cr/CrN sobre sustratos de acero endurecido y silicio mediante Sputtering con magnetrón r.f. para evaluar su comportamiento al desgaste, concluyendo que la resistencia al desgaste y la adherencia mejoran al reducir el periodo de la bicapa, mientras los valores de los coeficientes de fricción se encuentran por debajo de los de nitruros. El principal mecanismo de desgaste fue identificado como abrasión, desgaste triboquímico y finalmente desprendimiento del recubrimiento. Los recubrimientos depositados sobre sustratos metálicos mostraron fallas prematuras en la adherencia con deformación del sustrato que afectaron el comportamiento tribológico.
S. Kaciulis et al. [26]	Depositaron multicapas de Cr/CrN sobre sustratos de AISI H13, AISI 1040 y K340 mediante evaporación con arco catódico para evaluar la resistencia a la corrosión en una solución de 0.5 % NaCl. El espesor de cada capa depositada varió entre 1.1 μm y 1.6 μm . Encontraron

Tabla 1.3. (Continuación)

S. Kaciulis et al. [26]	que las fuerzas residuales compresivas estaban presentes en la capa más externa de todas las multicapas independientemente del tipo de sustrato. Considerando el módulo elástico y el coeficiente de Poisson para la película de CrN, el cálculo numérico de esfuerzos residuales permitió concluir que para todas las muestras la capa externa de CrN se encuentra en estado compresivo.
R. Bayón et al. [21]	Depositaron multicapas de Cr/CrN depositadas sobre sustratos de silicio y acero F1272 por el método de arco catódico. Debido a la diferencia de dureza entre el recubrimiento y el sustrato, este fue sometido a nitruración a alta presión. El mayor valor de dureza se encontró en los recubrimientos con $\lambda=270$ nm y no en los de menor periodo de la bicapa los cuales presentaron la mejor adherencia. Los de mayor periodo ($\lambda=1000$ nm) mostraron el menor coeficiente de fricción. La mejor resistencia a la corrosión-desgaste se observó en las películas con menor periodo de la bicapa.

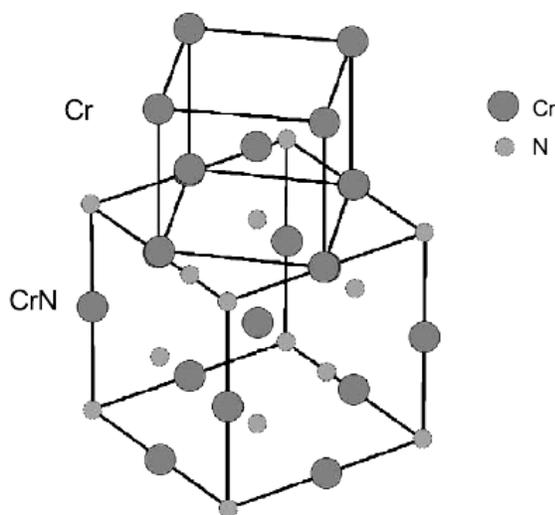


Figura 1.5. Simulación del crecimiento de celdas de Cr y CrN ensambladas [6].

Es así como en los últimos años se han estudiado diversos sistemas de multicapas para evaluar sus propiedades mecánicas, físico-químicas, ópticas y eléctricas, y, durante la última década, se ha evaluado las propiedades de las multicapas de CrN/Cr que han sustituido paulatinamente en muchas aplicaciones a las multicapas de Ti/TiN debido a que el CrN posee propiedades mecánicas similares a las del TiN pero con la ventaja de que resisten mayores temperaturas de trabajo, posee menores esfuerzos residuales compresivos y la tasa de depósito puede ser hasta 3 veces mayor que la del TiN, dependiendo de las condiciones de depósito. Respecto al cromo duro, el CrN es más denso, tiene mayor dureza y mayor resistencia a la corrosión.

En cuanto al cromo en película delgada, se emplea ampliamente en la protección de piezas de uso industrial y en la recuperación de piezas y herramientas desgastadas sometidas a entornos altamente corrosivos y a elevados esfuerzos mecánicos, debido a sus propiedades físico-químicas y mecánicas como lo son estabilidad química, baja conductividad eléctrica y bajo coeficiente de fricción. En Colombia actualmente se emplean procesos electroquímicos para la producción de recubrimientos duros de cromo por su bajo costo, alta eficiencia y posibilidad de producción en masa. Sin embargo, estos métodos generan alta contaminación hídrica y atmosférica, además de los problemas cancerígenos del precursor Cr^{+6} . Actualmente, en la gran mayoría de países industrializados se cuenta con diversas alternativas ambientalmente limpias como los procesos PVD (deposición física en fase vapor) y CVD (deposición química en fase vapor) para sustituir estos procesos electroquímicos.

1.1 PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

¿Son los recubrimientos multicapas a escala nanométrica de CrN_x/Cr producidos mediante el sistema de sputtering con magnetron desbalanceado una alternativa para aumentar la resistencia a la corrosión de los aceros AISI 304 y poder sustituir los recubrimientos electrolíticos?

1.2 JUSTIFICACIÓN

Los recubrimientos de CrN_x han venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares, posee una mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas y tienen la ventaja de que las tasas de depósito para el CrN son hasta 3 veces mayores que las del TiN [3,27,28]. Por otra parte, resultados preliminares han mostrado que el CrN tiene también alta densidad lo que se traduce en mejor resistencia a la corrosión comparada con las capas galvánicas, de tal manera que podría sustituir el Cr duro electroquímico en algunas aplicaciones debido principalmente a que el CrN tiene mayor dureza y excelente resistencia a la corrosión. Adicionalmente, la producción del Cr duro genera problemas de contaminación ambiental ocasionados durante el proceso electrometalúrgico además de los conocidos problemas cancerígenos del Cr^{+6} , precursor que se usa para depositar el Cromo duro [3,27,28].

Esta investigación busca también producir películas de CrN_x , con una morfología de granos a escala nanométrica entre 10 y 50 nm. Disminuyendo el tamaño de grano se puede aumentar la dureza desde 10GPa hasta 36GPa [10]. Los mayores valores de la dureza se obtienen con tamaños de grano menores a 20nm, debido a que el mecanismo de endurecimiento que opera es el de deslizamiento de los granos. Estos procesos de deformación requieren mayor energía que los dados por dislocaciones, lo cual implica que estos materiales son más duros y resistentes.

1.3 OBJETIVO

1.3.1 Objetivo General

Evaluar la resistencia a la corrosión de multicapas a escala nanométrica de CrN_x/Cr producidas con el sistema de sputtering con magnetron desbalanceado como una alternativa para reemplazar respectivamente los recubrimientos electroquímicos.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Producir multicapas de CrN_x/Cr a escala nanométrica sobre acero 304 y silicio variando el período de la multicapa.
- Estudiar las propiedades microestructurales en función del periodo de las multicapas.
- Correlacionar el desempeño de los ensayos electroquímicos de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancias para conocer la resistencia a la corrosión en multicapas de diferente periodo.
- Comparar la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de CrN_x/Cr con capas galvánicas de cromo duro.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 RECUBRIMIENTOS DUROS

Los llamados recubrimientos duros, de superred o de multicapa con periodicidad entre 5 – 50 nm son de gran interés debido a sus valores extremadamente altos de dureza, aunque aún es limitado el entendimiento de la relación entre los parámetros de deposición, macroquímica y microestructura de las películas debido, parcialmente, al complejo proceso de deposición y limitada o inadecuada caracterización [41]. Por otro lado, el límite de espesor para que un material se considere capa delgada es aquel a partir del cual los fenómenos de superficie prevalecen sobre los de volumen en las propiedades del material.

La diferencia en el comportamiento de las capas delgadas se debe a la microestructura y morfología del material, a la asimetría que existe en los átomos superficiales en la direccionalidad de las fuerzas de enlace, por lo que sus estados de energía son diferentes a los de los átomos del interior, razón por la cual propiedades físico-químicas como distancia interatómica y reactividad química, entre otras, también son diferentes.

Generalmente, el proceso de condensación de los átomos se lleva a cabo en condiciones de súper saturación, obteniendo compuestos cuya composición y estructura de enlace es meta estable. Es así como la cantidad de defectos en una capa delgada pueden exceder hasta en cinco órdenes de magnitud a los del material obtenido por métodos convencionales. De esta manera el efecto de superficie y la presencia de defectos permiten interpretar la diferencia en el comportamiento de las capas delgadas cuando se compara con el del material masivo [42].

En cuanto a las funciones de las capas delgadas, la principal es la de modificar las propiedades superficiales de un material (sustrato), con el objetivo de mejorar las propiedades del sistema recubrimiento-sustrato ó realizar una función específica. Para que esto sea posible se deben considerar requerimientos que se muestran en la figura 2.1.

2.1.1 Sistema de multicapas

Las multicapas son sistemas consistentes de dos o más materiales diferentes cuyo número de capas van desde unas pocas hasta cientos de monocapas en superredes. El espesor para el cual se repite la composición de la multicapa se denomina periodo, periodicidad o longitud característica. El espesor de cada capa y la nitidez de la interfaz dependen de las tasas de depósito, la fluctuación de tasas, la velocidad a la cual las fuentes pueden ser moduladas; como el uso del shutter, y la termodinámica del material del sistema. Limitaciones cinéticas durante el crecimiento como baja temperatura, pueden generar interfaces muy agudas incluso si los materiales son completamente solubles. Cuando los parámetros de red de los constituyentes son diferentes la deformación presente puede afectar la agudeza de las interfaces por el cambio de crecimiento capa a capa 2D a un modo de islas 3D [41].

Por otro lado, las monocapas depositadas por técnicas PVD son susceptibles al ataque corrosivo debido a las imperfecciones dentro del recubrimiento, relacionadas con

microgrietas, poros, pinholes, límites de granos y la morfología columnar típica de estos recubrimientos. A partir de esto surgen las multicapas adquiriendo gran importancia en los últimos años al favorecer la calidad de los recubrimientos, debido al incremento del número de interfaces resultantes de combinar dos o más elementos o compuestos, de manera que se trunque el crecimiento columnar propio de los recubrimientos depositados mediante técnicas PVD y se obtengan estructuras estratificadas o superredes que son más densas, con mejores características de pasivación, alta dureza, bajo coeficiente de fricción, elevada resistencia al desgaste, elevadas propiedades refractarias, estabilidad química y buena resistencia a la corrosión, esto gracias al número de interfaces que reducen tensiones, grietas transversales y dislocaciones [21,28,32,39].

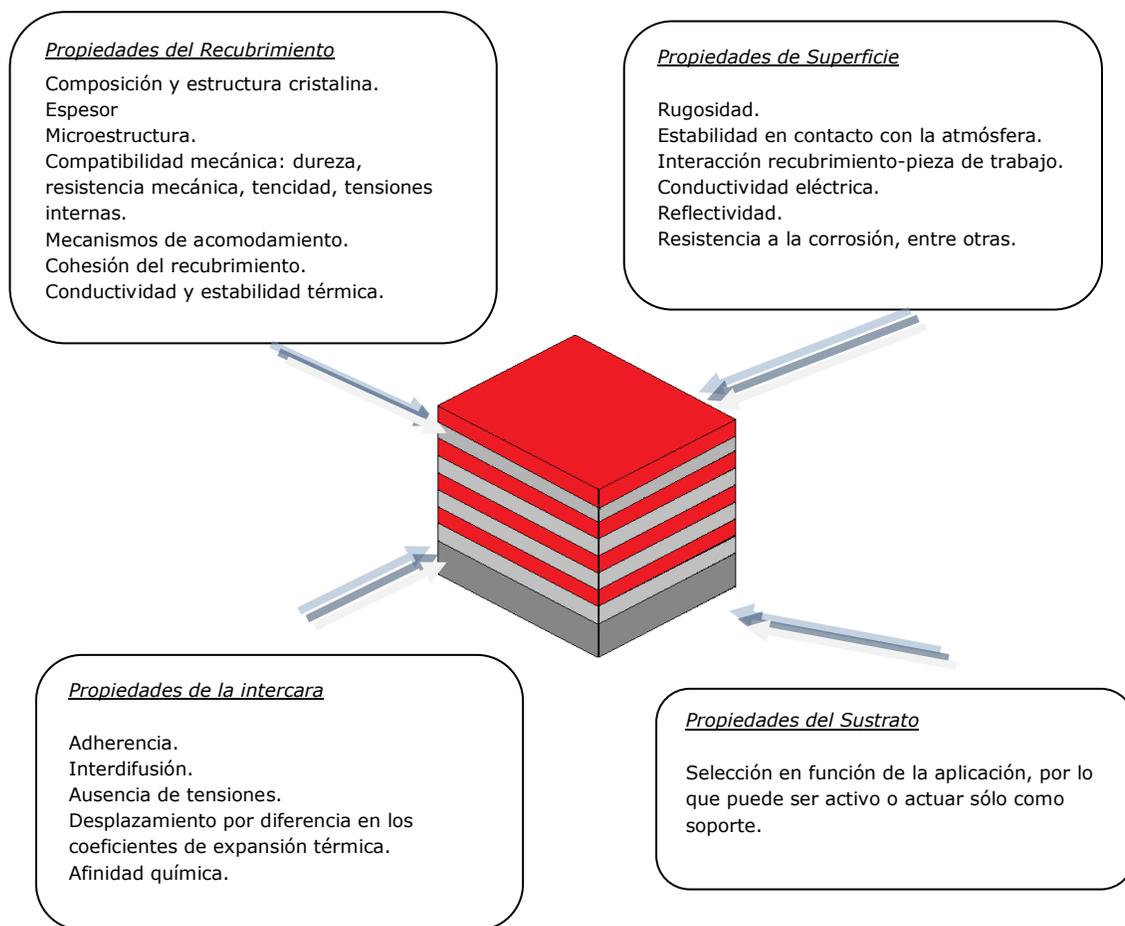


Figura 2.1. Características del sistema sustrato / recubrimiento [42].

Estas superredes o multicapas son formadas generalmente por elementos metálicos y nitruros de metales de transición. Estos nitruros metálicos han sido ampliamente usados para mejorar las propiedades tribológicas de materiales menos nobles como lo es el sustrato donde un parámetro clave es la tasa de microporosidades.

De esta manera, en las nanomulticapas o multicapas las interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones que son las generadoras de deformación plástica

de los materiales y que contribuyen a la difusión. También bloquean la propagación de microgrietas que son las responsables de la fractura de los cerámicos y disminuye el número de defectos e imperfecciones debido al proceso de renucleación [43].

Las multicapas como protección contra el desgaste facilitan:

- Fuerte adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.
- Obtener películas con baja reactividad química y baja fricción.
- Incrementar la dureza y tenacidad del recubrimiento.

2.1.2 Adhesión e interfaz sustrato/recubrimiento

La adherencia del sistema sustrato/recubrimiento se relaciona directamente con el tipo de interfaz, la cual se puede presentar de cuatro maneras diferentes:

Interfaz abrupta: se genera cuando no hay afinidad química, ni defectos de difusividad entre los átomos del sustrato y el recubrimiento. Se encuentra limitada a una delgada región donde las fuerzas de enlaces débiles tipo Van Der Waals predominan obteniendo baja adherencia.

Interfaces compuestas: se generan por reacciones químicas entre los átomos del sustrato y del recubrimiento, creando una interfaz de espesor atómico. Se caracterizan por ser frágiles debido a tensiones internas generadas por los cambios volumétricos que acompañan las reacciones químicas.

Interfaz de difusión: se genera cuando los materiales del sistema son altamente solubles. Se caracteriza por combinar propiedades de ambos materiales y por su elevada adherencia.

Interfaz de trabajo mecánico: se genera si la rugosidad superficial del sustrato es elevada. La adherencia está determinada por las propiedades mecánicas del sustrato, el recubrimiento y la geometría interfacial [44].

Actualmente existe diversidad de métodos disponibles para la preparación de capas delgadas como las que se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Métodos para la obtención de capas delgadas [41].

Mecanismo	Proceso	Técnicas
<i>Solución</i>	Sol-gel Electroquímico	-
<i>Fase Vapor</i>	Deposición física en estado vapor (PVD)	PVD: evaporación, sputtering, iones, PLD, haces moleculares, arco, proyección térmica.
	Deposición química en estado vapor (CVD)	CDV: LPCVD, PECVD, PACVD, láser CVD.

Tabla 2.1 (Continuación)

<i>Tratamiento Superficial</i>	Láser Implantación Iónica	-
--------------------------------	------------------------------	---

2.2 PLASMA

El plasma, conocido como el cuarto estado de la materia, es una clase particular de gas constituido por un conjunto de cargas positivas (iones) y negativas (electrones, iones negativos) con movimiento aleatorio entre átomos y/o moléculas neutras de tal manera que todas las partículas involucradas forman un medio eléctricamente neutro. Los plasmas se generan debido a procesos muy energéticos tal como las descargas eléctricas en gases o el calentamiento de un gas a temperaturas muy elevadas [42]. De esta manera, cuando a un gas constituido por átomos y/o moléculas neutras se le suministra suficiente energía, estos átomos se ionizan y se generan en el gas partículas con carga eléctrica (iones y electrones). Así, cuando la cantidad de partículas cargadas es la suficiente para que el comportamiento dinámico del sistema se determine por fuerzas electromagnéticas (de largo alcance) y no por colisiones binarias entre partículas neutras (gases ideales), el gas se ha transformado en un plasma. En este caso no existe una transición de fase entre el gas y el plasma puesto que hay una variación continua en el grado de ionización, por lo que no se puede definir una temperatura para la transformación de un gas a plasma.

El plasma es un fluido conductivo, de tal forma que puede responder a fluctuaciones locales del potencial tratando de atenuarlas y a la distancia en la que un pequeño potencial pueda perturbarlo se le conoce como la longitud o distancia de Debye (LD), que es la capacidad que posee un plasma de eliminar la influencia eléctrica de una carga puntual. Más allá de esta distancia el plasma se comportará como no perturbado. Por medio de esta longitud se puede clasificar un gas ionizado como plasma, cuando LD es pequeña en respecto a las dimensiones que ocupa el gas. LD es aproximadamente igual al espesor de una lámina (región de carga) que se forma sobre la superficie sólida en contacto con el plasma. La distancia de Debye depende de la densidad del plasma (n_e) y la temperatura electrónica (T_e), y se expresa como se muestra en la ecuación (2.1):

$$L_D = 69 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \cong \sqrt{\frac{k T_e}{4\pi n_e e^2}} \quad (2.1)$$

Donde k es la constante de Boltzmann, n_e es la carga del electrón, n_e representa el balance entre la generación y pérdida de electrones, y T_e es la energía de los iones. Así, la distancia de Debye incrementa con la temperatura electrónica y disminuye al aumentar la densidad de las cargas. Cuando la densidad de carga en un gas ionizado es tan baja que no hay suficientes cargas en las dimensiones del plasma como para garantizar un comportamiento colectivo, este gas ionizado no será un plasma.

2.2.1 Clasificación de los plasmas

2.2.1.1 Plasmas fríos

Los plasmas fríos, de baja densidad o fuera del equilibrio se generan a bajas presiones ($< 10^2$ Torr). Los electrones por su pequeña masa son acelerados por el campo eléctrico aplicado hasta alcanzar elevadas energías, debido a que a bajas presiones la probabilidad de colisión entre iones y electrones, átomos y moléculas neutras (especies pesadas) del plasma es pequeña.

Al incrementar el campo eléctrico, los electrones libres son acelerados, colisionando con otros átomos y a la vez desprendiendo más electrones para que el plasma se mantenga estable. Este proceso es una descarga eléctrica, entre las cuales se destacan las descargas luminiscentes, que son las más importantes en la tecnología de los recubrimientos duros. Las descargas luminiscentes utilizan como conductor eléctrico un gas en estado ionizado. El gas ionizado se produce mediante una descarga eléctrica a baja presión. Los mecanismos esenciales en el plasma son excitación y relajación, ionización y recombinación.

2.2.1.2 Plasmas Térmicos

Los plasmas térmicos, se presentan en gases ionizados a alta presión ($> 10^2$ Torr) en donde la temperatura de todas las especies es aproximadamente igual, llegando a temperaturas superiores a los 3000 °K, con mayor intercambio energético entre los electrones y las especies pesadas del plasma. Estos plasmas se utilizan para procesos de depósito mediante pulverización o proyección de plasmas, soldadura y corte de metales utilizando una antorcha de plasmas. Mientras que los plasmas fríos se aplican para los procesos de depósito en vacío, como se resume en la figura 2.2.

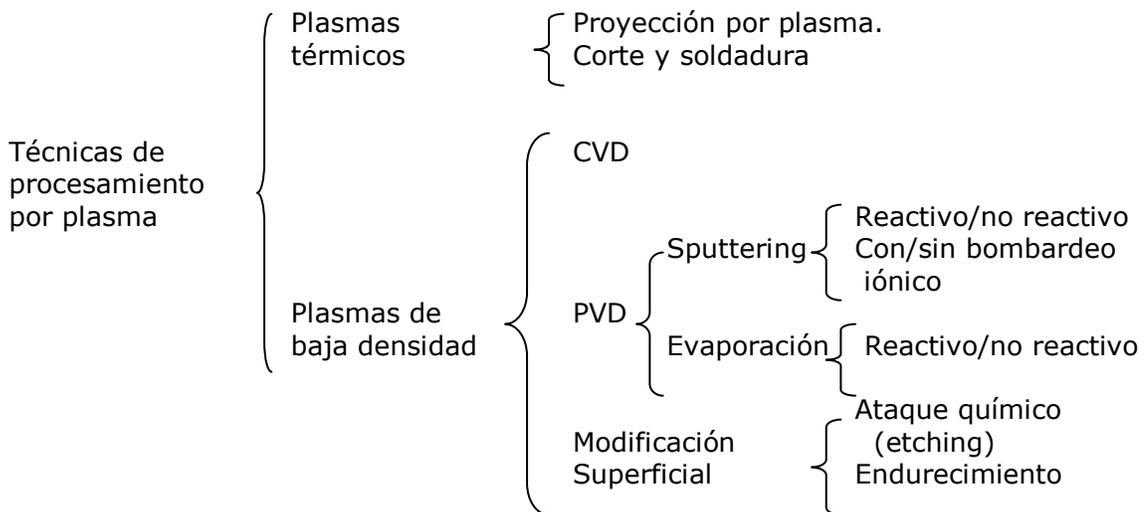


Figura 2.2. Técnicas de procesamiento por plasma.

2.3 PROCESOS PVD

Los procesos de deposición física en fase vapor, PVD, son aquellos en los que el material vaporizado de una fuente es transportado en forma de vapor hasta el sustrato donde se condensa para formar la película. Estos procesos se realizan en cámaras de alto vacío, 10^{-5} mbar, con presión de trabajo alrededor de 10^{-3} mbar. Generalmente se desarrollan a temperaturas moderadas entre 480 - 550°C cuando se trata de recubrimientos cerámicos de alta dureza.

En el caso de recubrimientos decorativos la temperatura no supera los 50 - 60 °C. Mediante procesos PVD se pueden depositar películas de elementos puros y materiales compuestos. Típicamente estos procesos se emplean para depositar películas cuyo espesor va desde angstroms hasta milímetros, multicapas, depósitos densos y estructuras independientes. Un gran número de materiales inorgánicos como metales, aleaciones, compuestos y mezclas, así como algunos materiales inorgánicos pueden ser depositados por tecnología PVD [31,45,46].

Las categorías evaporación y sputtering hacen referencia al mecanismo por el cual la especie condensada se transfiere a la fase vapor. En la tabla 2.2 se clasifican los diferentes procesos PVD de acuerdo al tipo de material a depositar.

Tabla 2.2. Clasificación de Procesos PVD respecto al material a depositar [41].

<i>Metales</i>		<i>Compuestos</i>
Procesos PVD básicos Deposición por evaporación	Directo	Procesos PAPVD básicos Actividad reactiva Evaporación (ARE)
Deposición por pulverización	Evaporación o pulverización	Pulverización reactiva (RS)
Procesos PVD híbridos Procesos Plateado iónico		PAPVD híbrido Plateado iónico reactivo

La formación de superficies de ingeniería mediante procesos PVD involucra aspectos tales como:

- Selección del sustrato y adecuada preparación de la superficie.
- Selección de los materiales del recubrimiento de acuerdo con las propiedades requeridas.
- Elección del proceso PVD que permita la reproducibilidad de las propiedades y parámetros, estabilidad a largo tiempo y compatibilidad con procesos posteriores.
- Optimización de parámetros del proceso, límites y técnicas de monitoreo/control.
- Técnicas de caracterización adecuadas para determinar propiedades y estabilidad del recubrimiento obtenido.

De igual manera las propiedades de las películas depositadas mediante procesos PVD dependen de los siguientes factores:

- Condición de la superficie del sustrato: se deben considerar aspectos morfológicos (rugosidad, inclusiones y contaminación), aspectos relacionados con la química superficial (composición superficial y contaminante), propiedades mecánicas, estabilidad de la superficie, sitios de nucleación preferencial, defectos y desgasificación entre otros.
- Detalles del proceso de deposición y geometría del sistema: aspectos tales como temperatura del sustrato, tasa de deposición, contaminación gaseosa, energía, flujos y masa particulada entre otros.
- Aspectos del crecimiento de la película sobre el sustrato: como lo son temperatura del sustrato, formación de interfaces, nucleación, generación de defectos interfaciales, movilidad superficial de los adátomos, morfología, gas confinado, reacción con el ambiente de deposición y cambios en las propiedades de la película durante el proceso.
- Procesamiento y reacciones posteriores a la deposición: aspectos como la reacción del recubrimiento con el ambiente, ciclos térmicos y mecánicos, corrosión y degradación interfacial entre otros [47].

2.3.1 Procesos PVD por evaporación

La evaporación en vacío de un material sólido se obtiene suministrándole energía mediante calentamiento eléctrico o resistivo o por bombardeo con haz de electrones o fotones, entre otros mecanismos, con presiones cercanas a 13 mPa y llegando al sustrato sin colisionar con las moléculas de gas residual. Estas especies evaporadas son átomos neutros o clusters poliatómicos.

La descomposición y disociación son características de la deposición de aleaciones y compuestos, como resultado de la diferencia de presiones de vapor de los componentes o de su inestabilidad térmica. Dentro de sus limitaciones se destaca que las películas no alcanzan propiedades óptimas. Se destaca la variedad de materiales que se pueden depositar con alta pureza a elevadas velocidades sobre amplias áreas.

2.3.2 Procesos PVD por Sputtering

También llamado pulverización catódica, se basa en el bombardeo intenso con iones producidos en una descarga eléctrica en forma de plasma [42].

Los átomos del blanco (cátodo) son erosionados físicamente mediante transferencia de momentum a través del bombardeo con iones energéticos y no reactivos, así las especies pulverizadas son transportadas y depositadas sobre el sustrato.

Las especies arrancadas son generalmente neutras. Además del efecto de sputtering o pulverización del cátodo, el bombardeo iónico emite electrones secundarios acelerados en dirección al plasma donde tienen energía suficiente para generar nuevos iones por ionización en cascada por impacto con los átomos del gas, "automanteniendo", la descarga al compensar la pérdida de carga por colisiones con las paredes de la cámara de vacío y los electrodos.

Este proceso se desarrolla dentro de una cámara de vacío cuya presión base oscila entre 10^{-4} y 10^{-7} Torr, y al permitir el flujo del gas de trabajo dentro de la cámara estos valores están en el orden de 10^{-3} Torr para deposición de óxidos y metales de transición.

La velocidad del proceso depende de factores como: ángulo de incidencia de los iones, tipo de blanco (aleación, cristalino, compuesto), energía y masa de los iones incidentes, número atómico y temperatura del blanco [41,42]. Ver figura 2.3.

La mayor parte proporcionada por los iones incidentes se transforman en calor, el cual se disipa a través de un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

2.3.2.1 Características de la técnica

- Versatilidad.
- Posibilidad de evaporar cualquier tipo de materiales.
- Deposición de mezclas y aleaciones manteniendo la composición del blanco.
- Deposición a bajas temperaturas, sin necesidad de calentamiento del blanco.
- Posibilidad de deposición de materiales con elevado punto de fusión.
- Buena adherencia de las películas depositadas.

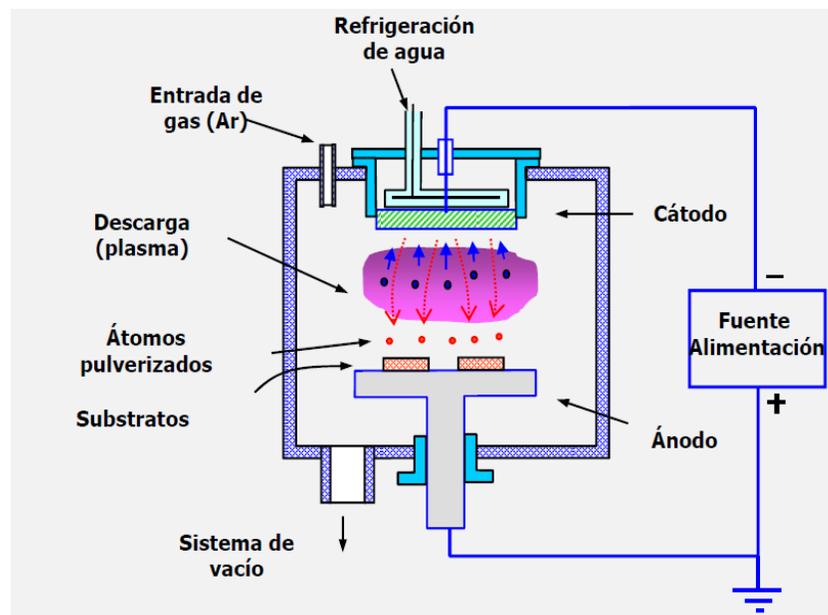


Figura 2.3. Configuración básica del sistema de pulverización catódica [40].

2.3.2.2 Modelo de colisión

La partícula bombardeada transfiere su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco, ocasionando la eyección de los átomos del blanco cuya energía transferida es suficiente para superar la energía local de enlace. En las múltiples colisiones se pueden generar dos fenómenos: el de interacción directa con baja energía en el que la partícula incidente golpea simultáneamente dos átomos o lo hace con cierta inclinación, generando el efecto tipo "pala", o la interacción de mayor energía que involucra mayor número de átomos en una colisión en cascada causando su eyección como consecuencia del efecto de reflexión como se muestra en la figura 2.4.

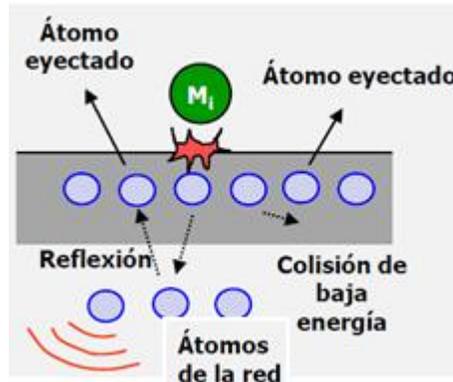


Figura 2.4. Modelo real de colisión de pulverización catódica [42].

2.3.2.3 Rendimiento de sputtering

El rendimiento hace referencia al valor medio del número de átomos arrancados del blanco (cátodo) por partícula incidente. Esta medida depende de la naturaleza del blanco, su masa y energía de enlace de los átomos, de la masa y energía de las partículas de bombardeo, del estado de la superficie y del ángulo de incidencia, entre otros. Un valor aproximado para calcular el rendimiento de sputtering (S) está dado por:

$$S = K \frac{m_i m_b}{m_i + m_b} \left(\frac{E_i}{E_{enl}} \right) * f\left(\frac{m_b}{m_i} \right) \quad (2.2)$$

donde:

K : constante ~ 0.1 y 0.3 .

E_i : energía del ión incidente.

E_{enl} : energía de enlace de los átomos del blanco (\sim energía de sublimación).

m_i y m_b : masas atómicas de las partículas incidentes y del blanco, respectivamente.

$f(m_b/m_i)$: función creciente con (m_b/m_i) .

Al no depender el rendimiento de la temperatura y ser pequeña la variación entre elementos, la velocidad de sputtering se puede controlar fácilmente durante la deposición de diversos materiales.

La tasa de erosión del blanco por sputtering, V_{eros} , está dada por:

$$V_{eros} = \frac{0.10 J S m_b}{\rho} \left[\frac{nm}{s} \right] \quad (2.3)$$

donde:

J: densidad de corriente de los iones (mA/cm²).

S: rendimiento del sputtering 8átomos/ion).

m_b : masas atómicas de las partículas del blanco (gr).

ρ : densidad del blanco (gr/cm³).

2.3.3 Técnicas de sputtering

En la tabla 2.3 se muestra la clasificación de las técnicas de procesos PVD por Sputtering.

Tabla 2.3. Clasificación de las técnicas por sputtering.

Parámetro de clasificación	Técnica
<i>Corriente aplicada</i>	Sputtering en corriente continua, DC Sputtering en corriente alterna, RF
<i>Clase de cátodo</i>	Diodo planar Sputtering magnetron, BM Sputtering magnetron no balanceado/desbalanceado, UBM
<i>Gases en reacción</i>	Sputtering simple Sputtering reactiva
<i>Otros</i>	Sputtering pulsado Sputtering ionizado

2.3.3.1 Sputtering con magnetrón, BM

El empleo de campos magnéticos incrementa la proporción de ionización del gas en proceso y por ende la tasa de deposición. De esta manera, los electrones secundarios generados durante el bombardeo iónico son confinados en una región cercana a la superficie del cátodo y forzados a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a la

superficie del cátodo, incrementando la cantidad de átomos del gas en proceso ionizados como consecuencia de las colisiones de estos átomos con los electrones.

El sputtering magnético se caracteriza por:

- Incrementar la eficiencia de ionización y la corriente de descarga del plasma ($20\text{mA}/\text{cm}^2$).
- La posibilidad de confinar el plasma en la región próxima al cátodo, sin riesgo de generar daño en el sustrato por radiación.
- Mantener descargas con potenciales más bajos, (600 – 800 V).
- Menores presiones de trabajo, alrededor de 1 mTorr.
- Mayores tasas de depósito (1-3 nm/s).
- Mayor direccionalidad.
- La erosión del material no es uniforme y hay desaprovechamiento del blanco, como se muestra en la figura 2.5. Esto es debido a que la intensidad del sputtering incrementa en las líneas del campo magnético paralelas a la superficie del cátodo, siendo visible la erosión en forma de "V" del blanco [42].

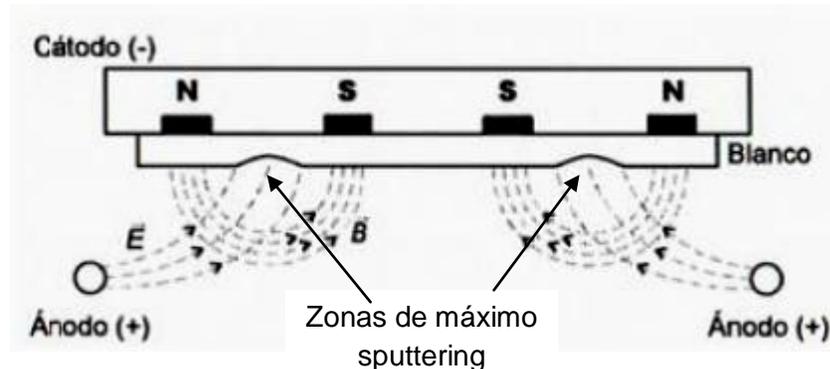


Figura 2.5 Zonas de alto sputtering [48].

Esta técnica se caracteriza por la configuración de un juego de imanes permanentes, un cátodo y un ánodo, como se muestra en la figura 2.5, además de un sistema de refrigeración. En éste el blanco se encuentra polarizado negativamente generándose el campo magnético mediante los imanes permanentes, los cuales pueden presentar diferentes formas geométricas como los cilíndricos (ver figura 2.6), muy útiles para preparar recubrimientos uniformes sobre grandes áreas y, planares que presentan la posibilidad de ser implementados como accesorios en un sistema de vacío, empleado en recubrimientos de películas metálicas y dieléctricas con elevadas tasas de depósito [41,42].

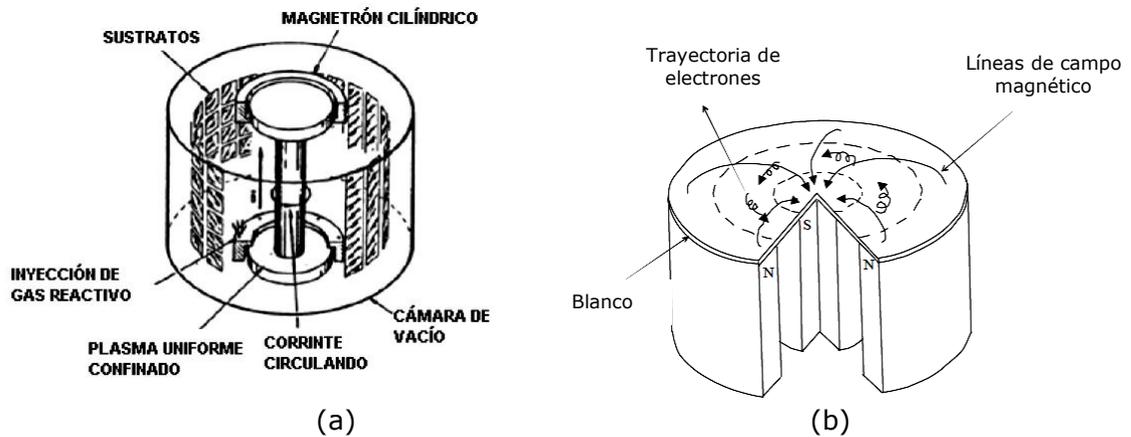


Figura 2.6. Magnetron cilíndrico: (a) Sistema UB con magnetron cilíndrico, (b) funcionamiento del magnetron cilíndrico. [42].

2.3.3.2 Sputtering con magnetron desbalanceado, UBM

Al requerir incrementar la energía de llegada de los átomos a la superficie del sustrato, se opta por un plasma secundario como una fuente de partículas energéticas. Es así como Window y Savvides [43], observaron que al incrementar el campo magnético de los magnetos externos, el plasma se extiende hacia la región del sustrato incrementando el bombardeo iónico y generando que algunos electrones que se encuentran confinados en el blanco puedan seguir en forma de trayectorias helicoidales las líneas del campo magnético en dirección al sustrato, incrementando así la densidad de corriente iónica sin necesidad de polarizar el sustrato, al arrastrar los iones del blanco hacia el sustrato por atracción coulombiana, modificando la microestructura al obtener mayor densidad y menor rugosidad.

Esta técnica se caracteriza porque algunas líneas del campo magnético se dirigen al sustrato incrementando la energía de bombardeo iónico con valores cercanos a 100 eV, obteniendo películas más densas, adherentes y mejor estructuradas, lo que se obtiene debido a la creación de un plasma secundario. Generalmente se emplea para depositar recubrimientos duros de nitruros o carburos. También se busca que la relación entre el número de iones y el de átomos depositados que llegan al sustrato por unidad de tiempo se aproxime a la unidad de acuerdo con la ecuación (2.4).

$$\frac{\text{Corriente iónica}}{\text{N}^\circ \text{ de átomos (por und. de t)}} = \text{relación } \frac{I}{A} \quad (2.4)$$

De esta manera en 1986, Windows y Savvides fueron los primeros en reconocer y clasificar los magnetrones desbalanceados. En la figura 2.7 se muestran los magnetrones desbalanceados tipo 1 y tipo 2. El tipo 1 es un diseño balanceado, caracterizado por líneas de campo abierto extendido por encima y fuera de la superficie del blanco. El tipo 2 es un diseño desbalanceado y caracterizado por líneas de campo cerrado que se confinan sobre la superficie del blanco. Actualmente el magnetron desbalanceado tipo 2 es el más empleado debido a que la configuración del campo magnético permite que el plasma sea más denso alrededor del blanco e incrementa la densidad del depósito [43,45].

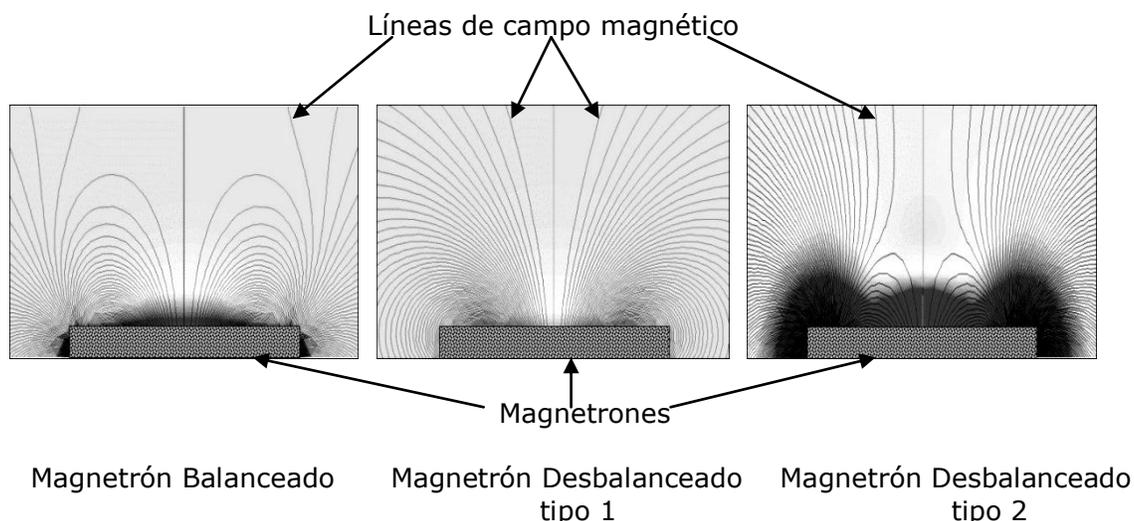


Figura 2.7. Magnetron balanceado y desbalanceado [45].

2.3.3.3 Sputtering reactivo

Esta técnica se basa en pulverizar el metal (blanco) en corriente continua y en presencia de un gas reactivo, en este caso N_2 , y un gas inerte normalmente argón (Ar), con el que se consiguen elevados rendimientos a costos inferiores respecto a otro tipo de gases inertes cuya presencia se debe a la menor efectividad de los gases reactivos usualmente empleados en el proceso (O_2 , N_2 , CH_4).

La presencia de nitrógeno ionizado genera la reacción del material depositado sobre el sustrato, cuyas propiedades dependen de la concentración de gas reactivo (N_2) en la cámara durante el proceso. Sin embargo, cuando la presencia de este gas dentro de la cámara es abundante genera que el compuesto también se forme sobre el cátodo (blanco), lo que se conoce como envenenamiento del cátodo, con lo que se modifican la tasa de depósito del proceso y las características de descarga como la variación del voltaje de descarga reduciendo la velocidad de sputtering, lo que impacta directamente en las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas del recubrimiento.

El envenenamiento del cátodo, la adsorción y desorción del gas reactivo en las superficies internas de la cámara de trabajo generan diferentes modos de deposición, afectando la velocidad de deposición y otros parámetros fundamentales del proceso como voltaje, estequiometría y la dependencia de la concentración de gas reactivo.

Al relacionar la tasa de deposición del compuesto en función de la concentración del gas reactivo con la presión de descarga se crea una dependencia en forma de curva de histéresis como se muestra en la figura 2.8.

En función de la concentración del gas reactivo (nitrógeno) el proceso de pulverización del blanco, de acuerdo con la curva de histéresis, puede darse en el modo metálico, el cual se crea cuando la cantidad de gas reactivo es pequeña y la velocidad de deposición similar a la del metal (blanco), depositando de esta manera un compuesto no estequiométrico cuya composición depende de la concentración del gas en la atmósfera del proceso. Si se incrementa la concentración de este gas se llega a un punto en el que la velocidad de deposición cae de manera abrupta, iniciando así el

modo reactivo en el que se forma un compuesto estequiométrico acompañado por el envenenamiento del cátodo que es la formación del compuesto sobre el blanco. Si se continúa incrementando la concentración del gas reactivo, sólo se conseguirá seguir disminuyendo la velocidad de deposición y envenenando el cátodo. Si se reduce la concentración del gas, se llega al modo metálico, apareciendo el ciclo de histéresis y dificultando el control del proceso.

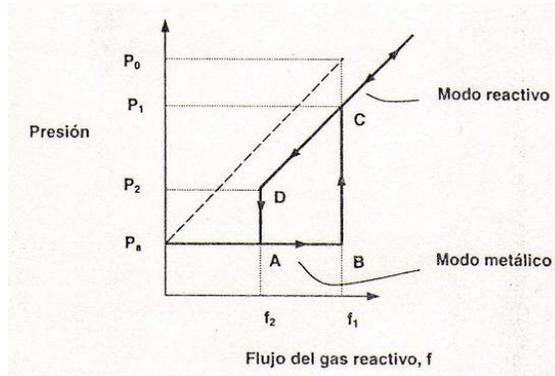


Figura 2.8. Curva de histéresis del proceso de Sputtering reactivo [42].

El ancho del ciclo de histéresis está relacionado con la cantidad de gas reactivo disponible en la cámara de trabajo la cual, a su vez, depende del flujo, del tamaño del cátodo (blanco) y de la superficie de la cámara.

Dentro de los principales inconvenientes del proceso se encuentra la aparición de arcos eléctricos, originados a partir de la formación de compuestos dieléctricos sobre el cátodo en las zonas menos expuestas al bombardeo iónico y caracterizadas por la acumulación de carga positiva, que modifican el potencial eléctrico, y pueden causar daño al blanco y al recubrimiento. La figura 2.9 muestra los diferentes tipos de arco eléctrico que se pueden presentar en el sputtering reactivo.

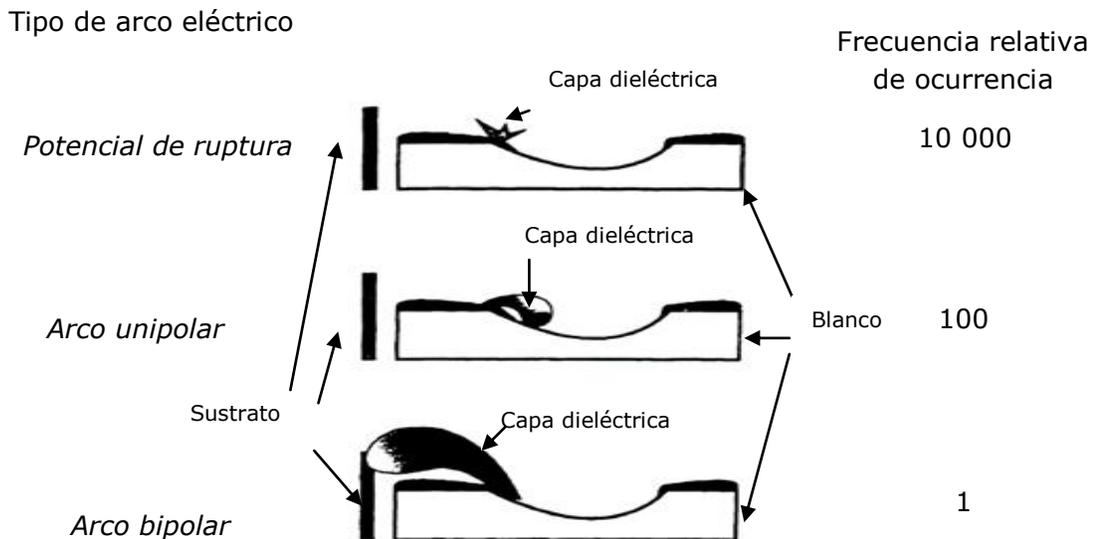


Figura 2.9. Tipos de arco eléctrico en el sputtering reactivo [41].

2.4 MECANISMOS DE NUCLEACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

El crecimiento de películas delgadas tiene un complejo mecanismo, caracterizado por sucesivas etapas a nivel microscópico como lo son:

- Llegada y acomodación de los átomos a la superficie del sustrato.
- Adsorción/desorción de los átomos en la superficie del sustrato.
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos.
- Nucleación con formación de agregados atómicos.
- Crecimiento de la película.

Cada una de las anteriores etapas depende de la etapa previa, como se muestra en la figura 2.10, y de los parámetros de proceso de deposición como lo son: velocidad, presiones, temperatura, naturaleza del recubrimiento y del sustrato, entre otros. Así, este conjunto de etapas determina el modo de crecimiento y la morfología del recubrimiento, y por ende, en sus propiedades físicas, químicas, mecánicas, ópticas y eléctricas.

2.4.1 Llegada y acomodación de los átomos a la superficie del sustrato

Los átomos llegan a la superficie del sustrato con baja energía de manera que no alteran el estado del material y ceden parte de su energía cinética incrementando el estado de vibración de estos átomos superficiales, generando calor. De esta manera los átomos se acomodan en la superficie alcanzando el equilibrio térmico, aunque también pueden ser desorbidos.

En esta etapa se presentan dos procesos competitivos:

Interacción débil o nula, donde los átomos ceden parte de su energía a la red, reflejándose en lugar de adsorberse, en colisiones elásticas con energía E_{ref} .

Interacción fuerte con los átomos de superficie, donde los átomos pierden energía hasta alcanzar el equilibrio térmico con la superficie, siendo adsorbidos con energía de enlace E_{ads} .

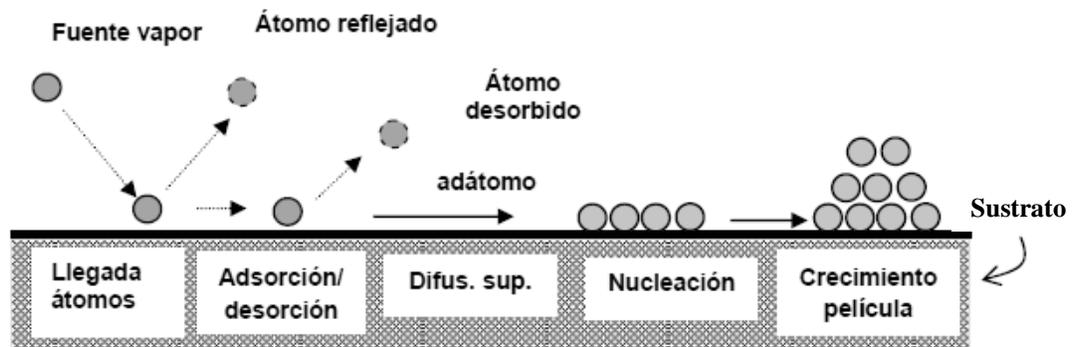


Figura 2.10. Etapas iniciales de crecimiento de películas delgadas depositadas mediante técnicas en fase vapor [42].

De esta manera los átomos son adsorbidos y superan la barrera de energía potencial de los átomos superficiales del sustrato y, mediante el coeficiente de acomodación térmica, α , que mide el intercambio de energía de la partícula incidente con la superficie, se puede describir esta interacción como se presenta en la ecuación (2.5).

$$\alpha = \frac{E_{\text{inc}} - E_{\text{refl}}}{E_{\text{inc}} - E_{\text{refl}}} \quad (2.5)$$

donde:

E_{inc} : Energía de átomos incidentes.

E_{refl} : Energía de átomos reflejados.

E_{ads} : Energía de átomos adsorbidos.

$E_{\text{inc}} \geq E_{\text{refl}} \geq E_{\text{ads}}$ por lo que el coeficiente de acomodación térmica oscila entre: $0 < \alpha < 1$, cuyos casos extremos se caracterizan por:

Para $\alpha = 0$, $E_{\text{inc}} = E_{\text{refl}}$, caracterizada por interacción elástica, lo que implica desorción como es el caso de gases inertes y haces moleculares de H_2 .

Para $\alpha = 1$, $E_{\text{refl}} \geq E_{\text{ads}}$, caracterizada por interacción inelástica, con pérdida de energía en forma de calor al ser adsorbida el átomo/molécula.

El cálculo teórico de α resulta complejo al involucrar las interacciones energéticas del sistema molécula/superficie, tales como: potencial de superficie y estados excitados. Una manera de calcular este coeficiente está dado por la ecuación (2.6), de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{T_{\text{inc}} - T_{\text{refl}}}{T_{\text{inc}} - T_{\text{sub}}} \quad (2.6)$$

donde:

T_{inc} : Temperatura equivalente de los átomos incidentes.

T_{refl} : Temperatura equivalente de los átomos reflejados.

T_{sub} : Temperatura del sustrato.

En general $T_{\text{refl}} = T_{\text{sub}}$, por lo que frecuentemente $\alpha = 1$, lo que implica que las moléculas se acomodan térmicamente a la temperatura del sustrato.

2.4.2 Adsorción/desorción de los átomos en la superficie

En el proceso de adsorción, de acuerdo con la etapa anterior, se presentan dos tipos de interacción dependiendo de las características de las moléculas:

La adsorción física o fisisorción: es débil y genera fuerzas de tipo Van der Waals, asociada a fuerzas de polarización inducida y propias de gases inertes y gases con momento dipolar cero. Con energía de adsorción entre 0.1 – 0.2 eV.

La adsorción química o quimisorción: es más fuerte, de tipo electrónico, sin generar compuesto. Ocurre cuando hay afinidad química entre las moléculas de gas y los átomos de la superficie. La energía de adsorción es del orden de 0.5 eV.

En el proceso de desorción los átomos adsorbidos con mayor energía de vibración pueden romper el enlace desorbiéndose. De esta manera la frecuencia de desorción, v_{des} , está dada por la ecuación (2.7):

$$v_{des} = v_0 \exp\left(-\frac{E_{ads}}{kT}\right) \quad (2.7)$$

Donde:

De manera similar, el tiempo medio de residencia, τ_{res} , sobre la superficie, previo a la desorción está dado por las ecuaciones (2.8) y (2.9):

$$\tau_{res} = \frac{1}{v_{des}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{ads}}{kT}\right) \quad (2.8)$$

donde:

v_{des} : frecuencia de desorción.

$$\tau_0 = \frac{1}{v_0} \quad (2.9)$$

Es el periodo de oscilación de los átomos superficiales con $\tau_0 = 10^{-13}$ a temperaturas ordinarias.

Para el cálculo del ritmo de adsorción, V_{ads} , o número de átomos adsorbidos por cantidad de tiempo y de superficie, debe considerarse que al ser adsorción química, los átomos quedan adsorbidos en lugares preferentes y su valor está limitado a las posiciones disponibles, de acuerdo con la ecuación (2.10):

$$V_{ads} = \alpha * V_{inc} * \frac{(N_s - N_a)}{N_s} \quad (2.10)$$

donde:

N_s : Posiciones superficiales/unidad de área.

N_a : Posiciones ocupadas.

$(N_s - N_a)$: Posiciones libres.

V_{inc} : Flujo de átomos incidentes.

El cálculo del ritmo de desorción, V_{des} , parte del supuesto de que no hay disociación y se define como el número de moléculas que escapa por unidad de tiempo y de superficie, dada por la ecuación (2.11):

$$V_{des} = v_{des} * N_a = N_a * v_0 \exp\left(\frac{E_{ads}}{kT}\right) \quad (2.11)$$

2.4.3 Difusión superficial de los átomos adsorbidos

En la difusión superficial las moléculas no permanecen en una posición fija durante el tiempo de residencia, τ_r , saltando de una posición a otra. En este proceso activado térmicamente, en el que la frecuencia de salto, ν_{dif} , cuya expresión es análoga a la del proceso de adsorción/desorción, dada por la ecuación (2.12):

$$\nu_{dif} = \nu_0 * \exp\left(\frac{E_{dif}}{kT}\right) \quad (2.12)$$

donde:

ν_{dif} : Frecuencia de salto.

E_{dif} : Energía de activación para la difusión.

El coeficiente de difusión superficial, D_{dif} , definido como el flujo de partículas por unidad de área y de tiempo, que se desplazan por unidad de gradiente de concentración de vacantes en el salto de posiciones adyacentes, dado por la ecuación (2.13) de Einstein, así:

$$D = \lambda^2 * \nu_{dif} \approx \lambda^2 * \nu_0 \exp\left(\frac{E_{dif}}{kT}\right) \quad (2.13)$$

donde:

λ : distancia media de salto aproximadamente igual al parámetro de red.

De esta manera la distancia media recorrida se calcula a partir de la ecuación (2.14):

$$X_{dif}^2 = 2Dt_{dif} \quad (2.14)$$

donde:

D : coeficiente de difusión.

Sitios de nucleación: aquellos sitios en los que la partícula queda enlazada con la superficie durante la difusión y cuya energía de enlace es más elevada que en otras zonas. Normalmente estas zonas son defectos o inhomogeneidades superficiales.

Durante la difusión e incorporación a la superficie es posible que haya desorción, lo que depende de la distancia media, L_o , entre las posiciones de fuerte adsorción y el tiempo de residencia, τ_{res} . Cuando τ_{res} es mayor que el tiempo necesario para alcanzar posiciones de fuerte adsorción, t_{dif} , la molécula quedará fija en dicha posición, de lo contrario se desorbe.

El coeficiente de incorporación o condensación, S , determina la posibilidad de adsorción/desorción luego de la difusión, de acuerdo con la ecuación (2.15):

$$S = \frac{\tau_{res}}{t_{dif}} \quad (2.15)$$

Donde ocurre adsorción si $S \geq 1$, o desorción por re-evaporación si $S < 1$.

De esta manera el tiempo de difusión necesario para recorrer la distancia que separa las posiciones de fuerte adsorción parte de la relación de Einstein de acuerdo con la ecuación (2.16):

$$t_{dif} = \frac{L_o^2}{D} \quad (2.16)$$

Obteniendo la expresión para el coeficiente S considerando la distancia entre posiciones de fuerte adsorción de acuerdo con la ecuación (2.17):

$$S = \left(\frac{\lambda}{L_o}\right) \exp\left(\frac{E_{abs} - E_{dif}}{kT}\right) \quad (2.17)$$

De esta manera la probabilidad de los procesos de adsorción/desorción finalmente depende de la naturaleza del gas adsorbido y de la superficie de sustrato en particular.

Como se muestra en la figura 2.11, α hace referencia a la interacción energética de las moléculas al llegar al sustrato y S se refiere a la probabilidad de adsorción durante el tiempo de residencia.

Finalmente la fracción de átomos que quedan incorporados a la superficie respecto al número total de átomos incidentes conocido como coeficiente de captura, σ , está dado por la ecuación (2.18):

$$\sigma = \frac{\text{N}^\circ \text{ de átomos incorporados}}{\text{N}^\circ \text{ de átomos incidentes}} \quad (2.18)$$

El valor de este coeficiente depende de los parámetros del proceso de adsorción/desorción y difusión, influyendo fuertemente en la morfología de las capas depositadas independientemente de otros factores.

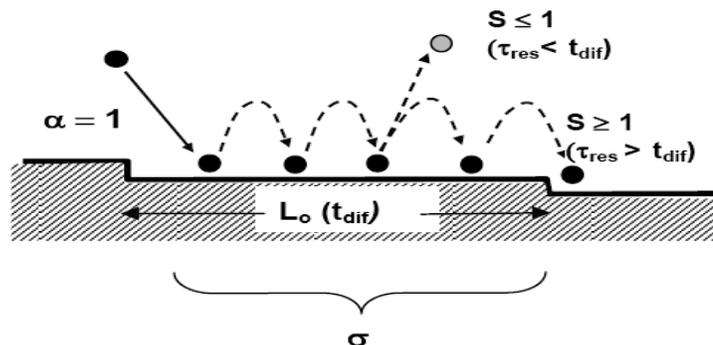


Figura 2.11. Procesos de acomodación, adsorción, desorción y captura de átomos durante el crecimiento de la película [42].

2.4.4 Nucleación con formación de agregados atómicos

El continuo flujo de átomos incidentes con velocidad, V_{inc} , modifica considerablemente los procesos de adsorción, desorción y difusión. Dependiendo de los parámetros del proceso se pueden presentar diferentes casos:

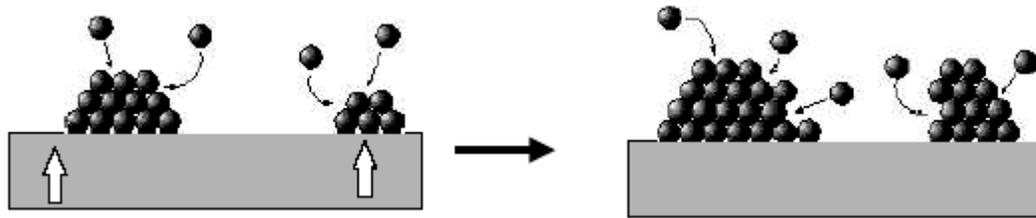
La *condición de supersaturación* se presentan con mayor frecuencia cuando $V_{inc} > V_{des}$, dando lugar a los fenómenos de nucleación y posterior crecimiento continuo de capas. Así, el coeficiente de captura es elevado y próximo a la unidad, $\alpha = 1$. Cuando la temperatura es elevada predominan los fenómenos de difusión superficial permitiendo que los átomos lleguen a posiciones cristalinas. En condiciones normales los átomos tienen tiempo de difundirse y alcanzar posiciones de mínima energía potencial favoreciendo la formación de núcleos estables.

Cuando los *flujos de llegada de átomos son aún mayores*, de manera que $V_{inc} > V_{dif} * N_{ads}$, los átomos son capturados antes de poder difundirse o desorberse, dando lugar a estructuras metaestables. Cuando se trata de materiales con enlaces fuertes y dirigidos, la capa depositada es amorfa como en el caso del C, Si, SiO₂, entre otros. Cuando se trata de materiales con enlaces más débiles y dirigidos como lo son los metales, se originan películas policristalinas. Cuando el flujo de llegada de los átomos es bajo, de manera que $V_{inc} < V_{des}$ no es posible que haya crecimiento de película, sin embargo, si $E_{ads} > E_{enl}$ puede formarse una monocapa.

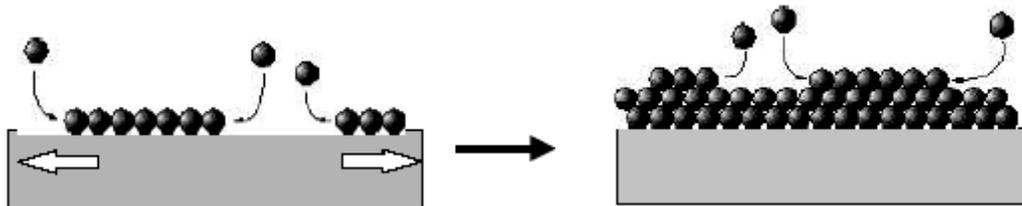
También, la nucleación de los átomos puede darse de diferentes modos básicos dependiendo de los valores relativos de E_{ads} , la cual es afectada considerablemente por las impurezas superficiales del sustrato, y la energía de enlace (E_{enl}). Es así como según los valores relativos de la energía de adsorción (E_{ads}) y de enlace (E_{enl}) entre los átomos que forman la capa, existen tres modelos básicos de nucleación.

- **Modelo de Volmer-Weber**, con $E_{ads} < E_{enl}$. Los átomos tienden a condensarse formando pequeños núcleos, creando aglomerados o islas que coalescen para finalmente formar una capa continua como se muestra en la figura 2.12 (a).
- **Modelo de Frank-van der Merwe**, con $E_{ads} > E_{enl}$. Los átomos son adsorbidos en las posiciones de llegada. Si la densidad es uniforme, los núcleos se extienden sobre toda la superficie de manera homogénea formando una monocapa como se muestra en la figura 2.12 (b).
- **Modelo de Stranski-Krastanov**, en este modelo mixto primero se forman una o varias capas, continuando posteriormente en forma de islas como se muestra en la figura 2.12 (c).

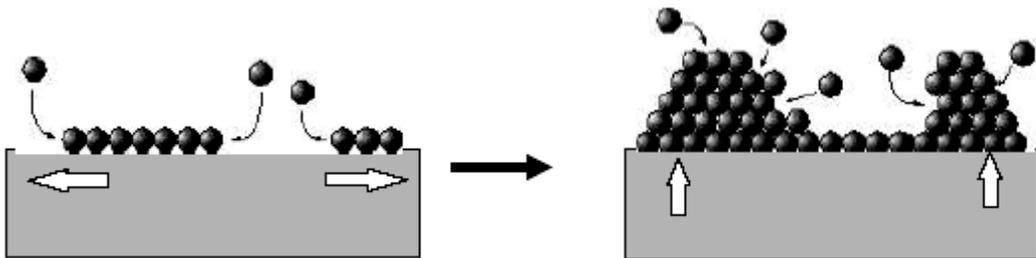
De estos modelos, el de Volmer-Weber es el que con mayor frecuencia se presenta en los procesos de deposición de capas delgadas. Se da cuando los materiales del recubrimiento y el sustrato son disímiles y difieren en su estructura cristalina. El crecimiento de las islas prevalece cuando los átomos de la película interactúan más entre ellos que con el sustrato, de acuerdo con la relación entre la energía de adsorción (E_{ads}) y la energía de enlace (E_{enl}), de manera que si $E_{ads}/E_{enl} < 1$, se generan núcleos y si $E_{ads}/E_{enl} > 1$, se genera monocapa.



(a) Volmer – Weber



(b) Frank – van der Merwe



(c) Stranski - Krastanov

Figura 2.12. Modelos de nucleación de: (a) Volmer-Weber, (b) Frank-van der Merwe y (c) Stranski-Krastanov [46].

Las etapas elementales que siguen a la nucleación en el crecimiento de la película son:

Nucleación: Los átomos que llegan a la superficie forman agregados en sitios donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada como dislocaciones y bordes. Estos agregados son más estables que los átomos debido a que el enlace entre ellos inhibe la desorción.

Crecimiento de los núcleos: Eventualmente los núcleos pueden formar islas o aglomerados atómicos estables, creciendo por la llegada directa de nuevos átomos desde la fase vapor o por la difusión superficial de los adátomos. El primer caso está determinado por la diferencia de presión de vapor entre núcleos grandes y pequeños, y el segundo caso está determinado por la reducción de la energía superficial del núcleo.

Maduración y coalescencia de los agregados: Durante la maduración los aglomerados más grandes crecen a expensas de los pequeños, y en la coalescencia, los agregados se combinan para dar otro de mayor tamaño como se muestra en la figura 2.13. En ambos fenómenos el intercambio de átomos se incrementa por la reducción de la relación superficie/volumen de la película y, por ende, de la energía superficial.

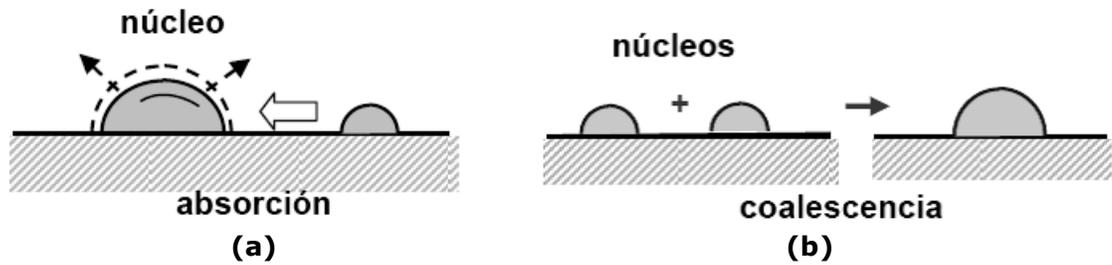


Figura 2.13. Maduración y coalescencia de los agregados: (a) Maduración, (b) coalescencia [42].

Contacto entre los núcleos y llenado de las vías: Al crecer los núcleos llegan a un punto en el que entran en contacto creando un entramado con espacios vacíos entre ellos. Estos canales vacíos se van llenando ya que constituyen posiciones de energía de enlace más elevada para los adátomos.

2.4.5 Crecimiento de la película

Al coalescer las islas, de acuerdo con el mecanismo de crecimiento de Volmer-Weber, los átomos que llegan a la superficie se incorporan mediante difusión superficial ($E_{dif\ sup}$) y adsorción (E_{ads}), sin embargo, se puede generar difusión a lo largo de los límites de grano ($E_{dif\ granos}$) o hacia el interior de los mismos ($E_{dif\ int}$), en este último caso con el objeto de llenar los poros y las vías formadas durante el crecimiento de la película. Estos dos últimos procesos son activados térmicamente de acuerdo con la secuencia: $E_{dif\ sup} < E_{ads} < E_{dif\ granos} < E_{dif\ int}$, de esta manera dominará uno u otro mecanismo de difusión.

Empíricamente se ha demostrado que todas las energías dependen de la energía de enlace, con lo que escalan proporcionalmente con la temperatura de fusión del material. Por tanto, la morfología, estructura y propiedades de las capas depositadas dependen de la relación T_m/T_s (donde T_s es la temperatura de la película durante la deposición y T_m es su temperatura de fusión, ambos en grados Kelvin (K)) durante el proceso.

Una vez se ha establecido el mecanismo de crecimiento de película, la microestructura puede ser representada por el modelo de zonas (SZM), como se explica en el numeral 2.5.

2.5 MICROESTRUCTURA DE PELÍCULAS DELGADAS

Mediante estudios que relacionan la estructura y los parámetros de deposición de películas, se ha desarrollado el modelo de zonas (MD), investigado por Movchan y Demchishin, el cual predice la morfología y microestructura de una película en función de la movilidad de los adátomos e independiente del tipo de material depositado. Ellos fueron los primeros en estudiar y observar que la morfología de los recubrimientos evaporados de Ti, Ni, W, ZrO_2 y Al_2O_3 se relacionaba bien con la temperatura homóloga o normalizada T_s/T_m (siendo T_s la temperatura de la película durante el

depósito y T_m la temperatura de fusión, ambos valores en Kelvin), definiendo tres zonas, como se muestra en la figura 2.14 (a), siendo éstas:

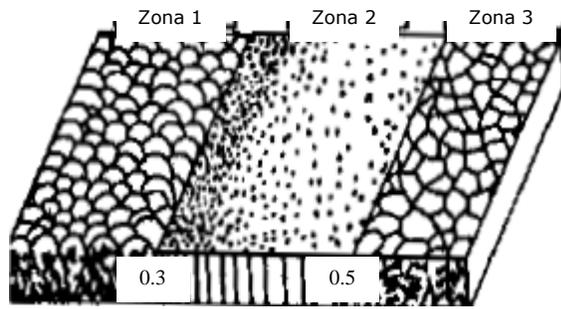
La Zona I ($0 < T_s/T_m < 0.3$), caracterizada porque los adátomos son capturados en el punto de llegada debido a la baja energía que poseen para desorberse o difundirse, con lo que se genera alta densidad de pequeños núcleos a partir de que los fenómenos de coalescencia y crecimiento son inhibidos. Se producen efectos de "sombreado" por la rugosidad superficial de crecimiento y otras zonas elevadas, cuando la velocidad de crecimiento entre columnas es diferente, por el ángulo de incidencia de los átomos que llegan y por la baja movilidad de los átomos adsorbidos. En esta zona la estructura es columnar, de granos pequeños y alargados tipo fibroso, con elevada densidad de imperfecciones en la red y con límites de granos débilmente unidos y porosos que son vías intermedias apuntando en la dirección de llegada de los átomos. Este fenómeno es favorecido cuando la presión de sputtering es alta, debido a la baja dispersión de los átomos del gas, los átomos llegan a la superficie con baja energía. Estas capas presentan buenas propiedades mecánicas.

La Zona II ($0.3 < T_s/T_m < 0.5$), caracterizada porque el crecimiento de la película está direccionado por la migración en las fronteras intergranulares, generando crecimiento cristalino a partir de los granos formados inicialmente en la superficie. El tamaño de grano incrementa debido a la coalescencia entre núcleos, adquiriendo la capacidad de extenderse de manera equiaxial desde la interfaz hasta la superficie de la película. La estructura continua siendo columnar, densa, constituida por granos cristalinos cuyo diámetro incrementa con la relación T_s/T_m , hasta alcanzar el espesor de la película, al favorecer la difusión de los átomos absorbidos. El crecimiento de los cristales adquiere forma de "V", alargándose al incrementar el espesor. Estas capas también presentan buenas propiedades mecánicas.

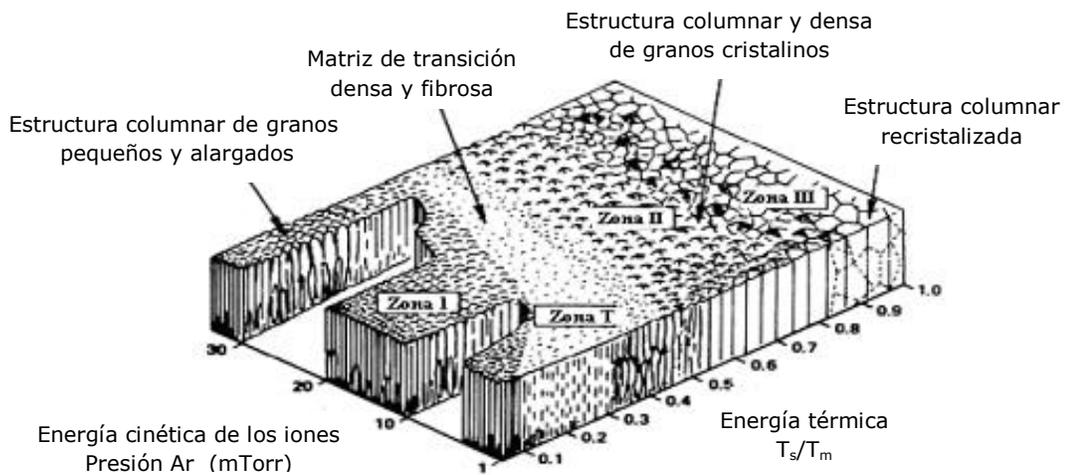
La Zona III ($0.5 < T_s/T_m < 1.0$), conocida como difusión volumétrica, se caracteriza porque allí predominan los fenómenos de difusión y recristalización, ocasionados por la segregación de impurezas en dirección a la superficie de los granos. Estas impurezas detienen el crecimiento de los cristales, generándose nucleación secundaria, con lo que la morfología de las películas evoluciona al incrementar el ancho de las columnas, por lo que pueden ser erróneamente considerados equiaxiales [49].

Thornton amplió esta clasificación de zonas para incluir la movilidad inducida por el incremento del bombardeo iónico por efecto de la presión de trabajo, la cual al disminuir incrementa el camino libre de las partículas. Introdujo la *zona T* como una transición entre las zonas I y II, caracterizada por una matriz densa de granos fibrosos pobremente definidos sin límites de grano. Las películas de la *zona T* son más densas y menos rugosas que las zonas adyacentes, como se muestra en la figura 2.14 (b).

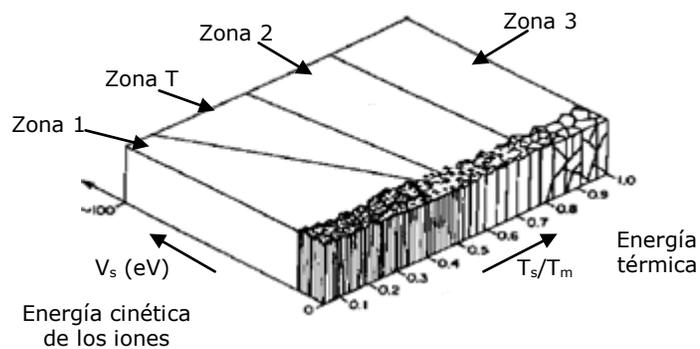
Posteriormente Messier propuso incluir la evolución de la morfología con el espesor en el modelo TMD. Encontró que el límite entre las Zonas I y T para los recubrimientos de TiB_2 , BN, y SiC no es lineal y varía con la polarización del sustrato en función de la presión del gas. Este modelo considera los efectos térmicos, aumenta la movilidad de los átomos adsorbidos (inducida por el bombardeo iónico) y con ello incrementa el ancho de la Zona T a expensas de la Zona I, como se muestra en la figura 2.14 (c). La estructura columnar dentro de estas zonas puede ser policristalina o amorfa.



(a)



(b)



(c)

Figura 2.14. Modelos de estructura por zonas (TMD) para el crecimiento de una película. (a) En función de la temperatura homogénea, (b) Influencia de la temperatura homogénea y la presión de depósito y (c) Influencia de la polarización y la temperatura homogénea [47,50,51].

2.6 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN

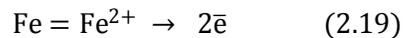
La corrosión se puede considerar como la degradación de un metal o aleación y de sus propiedades debido a reacciones químicas o electroquímicas con el medio ambiente en el que se encuentra. Esta degradación se manifiesta por remoción de material y daños en la superficie del mismo. Así, la corrosión es la tendencia que tienen los metales o aleaciones a regresar al estado combinado o de mínima energía, termodinámicamente el estado más estable [38,48]. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica.

Según el medio la corrosión puede ser química donde el metal reacciona con un medio no iónico como oxidación en aire a elevada temperatura, o electroquímica donde se produce transporte simultáneo de electricidad a través de un electrolito [49].

2.6.1 Fenómeno corrosivo

Para que el proceso corrosivo se desarrolle debe haber una zona anódica y una zona catódica, existir diferencia de potencial eléctrico entre estas dos zonas o electrodos, haber un conductor metálico que los conecte eléctricamente y un electrolito en el que se encuentran inmersos, teniendo así una celda electroquímica como se muestra en la figura 2.15 [52-54].

Zona anódica: superficie metálica en la que se diluye/corroe el metal cediendo electrones al pasar en forma de iones al electrolito de acuerdo con la reacción de oxidación (2.19), en el caso del hierro:



Zona catódica: superficie metálica en la que los electrones generados en el ánodo reaccionan con los iones del electrolito, es decir; que la corriente positiva proveniente del electrolito ingresa y se dan las reacciones de reducción de acuerdo con la ecuación (2.20), cuando se trata de un medio ácido:

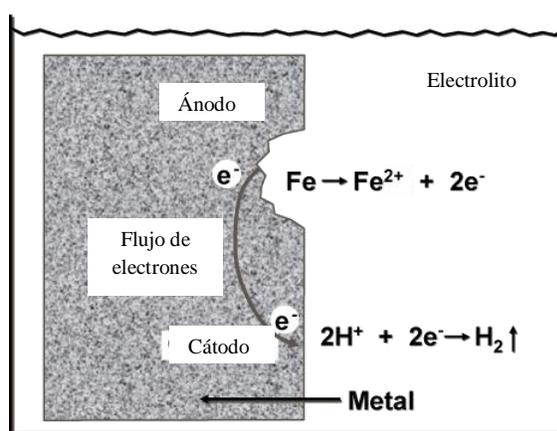


Figura 2.15. Proceso de corrosión [55].

Cuando la celda electroquímica produce energía eléctrica como consecuencia del consumo de energía química se habla de celda galvánica o pila, en la que las reacciones electroquímicas conllevan a la corrosión.

Cuando esta celda de corrosión es muy pequeña ($< 0.1 \text{ mm}$) se llama celda de acción localizada, microcelda galvánica o micropilas, propias en metales con recubrimientos o aleaciones multifásicas con alta conductividad eléctrica o en inclusiones de carburos, óxidos, sulfuros, etc, y cuya acción generalmente conlleva a ataque localizado como picaduras [50]. Ver figura 2.16.

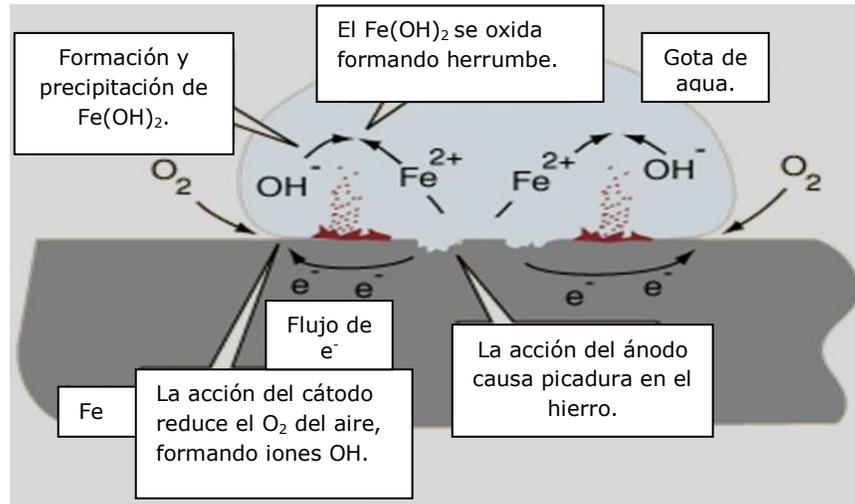


Figura 2.16. Corrosión por picaduras.

2.6.1.1 Clasificación de los tipos de corrosión

Los procesos corrosivos se pueden clasificar según el medio en que se producen o según la morfología:

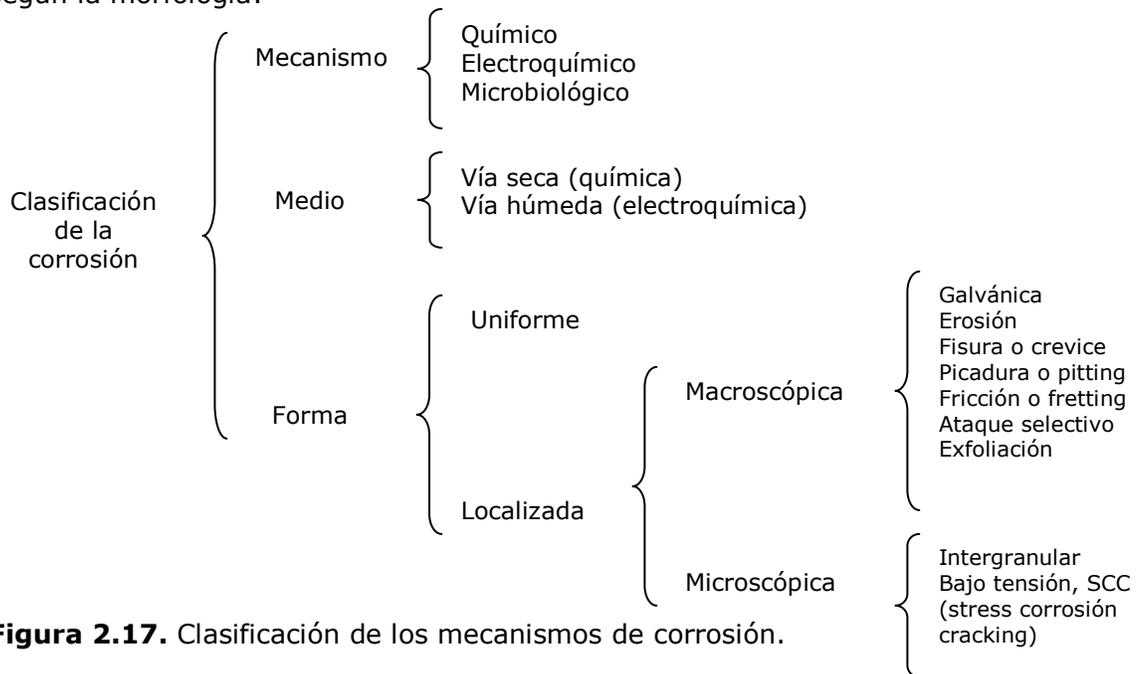


Figura 2.17. Clasificación de los mecanismos de corrosión.

2.6.2 Termodinámica de la corrosión

La termodinámica se enfoca en el estudio de la espontaneidad del proceso corrosivo, entendiendo los cambios que se presentan en los estados de energía, de manera que se pueda predecir si un proceso corrosivo tendrá lugar.

En la interfaz metal/electrolito también llamada doble capa electroquímica, ver figura 2.20, se dan las reacciones de óxido-reducción pero es eléctricamente neutra. De la separación de las cargas en esta zona resulta un campo eléctrico en el espacio entre la capa cargada y la diferencia de potencial, lo que facilita el paso de los electrones. Para compensar el exceso de cargas en el electrodo metálico se crean tres zonas iónicas, como se muestra en la figura 2.18, que son:

IHP: El Plano Interno de Helmholtz donde una capa de iones están adsorbidos en la superficie del electrodo metálico.

OHP: En el Plano Externo de Helmholtz hay principalmente cationes y pasa por el centro de los iones solvatados más próximos a la superficie metálica.

Zona difusa: Contiene cargas mixtas que se extienden en el electrolito.

La suma de cargas de estas 3 capas debe ser igual y de signo opuesto a la carga del electrodo metálico q_m .

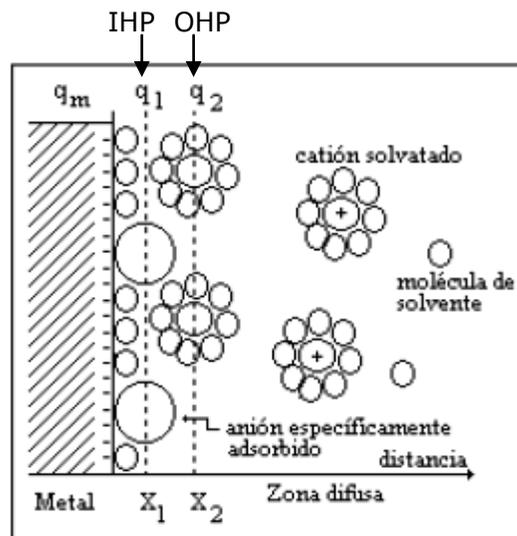


Figura 2.18. Doble capa electroquímica [56].

2.6.2.1 Energía libre

La energía libre de Gibbs, ΔG , (ecuación (2.19)), es la energía liberada en una reacción espontánea que parcialmente se puede emplear para realizar algún tipo de trabajo.

$$-\Delta G = W \quad (2.21)$$

Donde existe un trabajo eléctrico para transportar las cargas de una fase a la otra debido a la diferencia de potencial existente, ΔE^0 , de acuerdo con la ecuaciones (2.22):

$$W = \eta f \Delta E^0 \quad (2.22)$$

De esta manera el único trabajo que se puede obtener se transforma en energía eléctrica como se expresa en la ecuación (2.23):

$$-\Delta G = \eta F \Delta E^0 \quad (2.23)$$

donde:

$-\Delta G$: energía libre de Gibbs.

W : trabajo eléctrico.

η : N° de electrones transportados.

F : Constante de Faraday, de transformación electroquímica. $F = 96500 \text{ C/mol}$.

ΔE^0 : potencial de celda.

La relación entre el potencial de celda, ΔE , y la energía libre, ΔG , está dada por la ecuación de Nernst (ecuación 2.24), empleada para calcular el potencial de un electrodo cuando las condiciones no son las estándar, 1M de concentración, 25 ° C y 1 atm de presión, siendo.

$$E = E^0 + \frac{RT}{\eta F} * \text{Ln} \left(\frac{\text{Ox}}{\text{Re}} \right) \quad (2.24)$$

donde:

E : potencial de celda en equilibrio.

E^0 : potencial estándar.

R : cte. De los gases.

T : temperatura.

η : N° de electrones en la reacción.

F : Constante de Faraday.

(Ox), (Re): concentraciones de las especies oxidadas y reducidas, respectivamente.

2.6.3 Cinética de la corrosión

La cinética estudia la velocidad con que ocurre un proceso de corrosión, es decir qué cantidad de un metal por unidad de tiempo se está disolviendo en un medio dado.

Las leyes de la cinética de las reacciones están fundamentalmente relacionadas con las energías de activación de los procesos en los electrodos, transporte de masa, y propiedades básicas de la interfaz sustrato/recubrimiento, tal como la resistencia superficial de las películas.

El proceso corrosivo se puede expresar en términos de corriente eléctrica debido a que el ánodo libera electrones y el cátodo los consume, lo que ocurre en forma continua y simultánea, siendo iguales en magnitud de la carga transferida, pero de signo opuesto de manera que no hay flujo neto de electrones en el sistema por lo que se encuentra en equilibrio, como se indica en la ecuación (2.25):

$$i_0 = i_a = i_c \quad (2.25)$$

Cada fase tendrá una corriente de corrosión, i_{corr} , característica, cuya magnitud depende de aspectos cinéticos tales como: temperatura, concentración iónica, agitación, etc.

Esta corriente de corrosión, i_{corr} , junto con la cantidad de metal corroído expresado en cantidad de material corroído por unidad de tiempo, está relacionado en la Ley de Faraday de acuerdo con la ecuación (2.26):

$$i_{corr} t = \frac{\eta F w}{M} \quad (2.26)$$

Donde i_{corr} : Corriente de corrosión [A], t: Tiempo en el que la corriente fluye (s), η : N° de electrones involucrados en la reacción de oxidación, es decir; dilución del metal, F: Constante de Faraday, 96480 C/mol, M: Peso molecular del metal (gr), w: Masa del metal corroído (gr).

Al modificar las condiciones de equilibrio iniciales en las interfaces se ocasiona una desviación que desplazará el potencial del electrodo, modificando la magnitud de la velocidad anódica (i_a) y catódica (i_c), y produciendo un flujo neto de electrones. A este desplazamiento del equilibrio de los potenciales a otro valor se denomina *polarización*. Así, bajo nuevas condiciones de no equilibrio se tiene la ecuación (2.27):

$$E = E_{eq} + \eta \quad (\eta > 0) \quad (2.27)$$

Donde: E: potencial medido, E_{eq} : potencial en el equilibrio, η : sobrepotencial, medida del desviación de las condiciones de equilibrio. Siendo los sobrepotenciales anódico y catódico como se indican en las ecuaciones (2.28):

$$\eta_a = E_a - E_{eq} \quad \eta_c = E_{ca} - E_{eq} \quad (2.28)$$

Además, mediante la ecuación de Tafel se demuestra que el flujo neto de corriente varía linealmente con la magnitud de la desviación que tiene el potencial del equilibrio llamado sobrepotencial, η , como se indica en la ecuaciones (2.29):

$$\eta = a + b \log i_{(neta)} \quad (2.29)$$

Definiendo los sobrepotenciales anódico y catódico, η_a y η_b , respectivamente, están definidos por:

$$a_a = -2.303\alpha i_{\text{corr}} \quad b_a = 2.302\alpha \quad (2.30)$$

$$a_c = -2.303\beta i_{\text{corr}} \quad b_c = 2.302\beta \quad (2.31)$$

Donde: η es el sobrepotencial, i_{neta} es el flujo de corriente en la interfaz y, a y b son constantes características de cada interfaz electroquímica.

Dentro de los mecanismos de reacción de un electrodo hay dos aspectos involucrados en el proceso de corrosión: la reacción de transferencia de carga y el transporte de las especies reaccionantes desde y hacia el electrodo, teniendo dos procesos electroquímicos:

Polarización por activación, o control de transferencia de carga, donde la reacción es controlada por la velocidad de flujo de carga (electrones). La conducta Tafel se observa cuando la transferencia es la etapa más difícil o más lenta. Esta polarización controla el proceso corrosivo en soluciones con concentraciones media y alta de especies reactivas, ver figura 2.21 (a).

Polarización por concentración, ocurre por escasez de reactivos o exceso de productos, de manera que el sobrepotencial total estará dado por la ecuación (2.33):

$$\eta_{\text{total}} = \eta_{\text{act.}} + \eta_{\text{conc.}} \quad (2.33)$$

Al no ser controlada la velocidad de corrosión por el paso lento de transferencia de carga habrá desviaciones a la conducta Tafel, requiriendo mayor sobrepotencial que el que predice la relación de Tafel para sostener una corriente determinada, ver figura 2.21 (b).

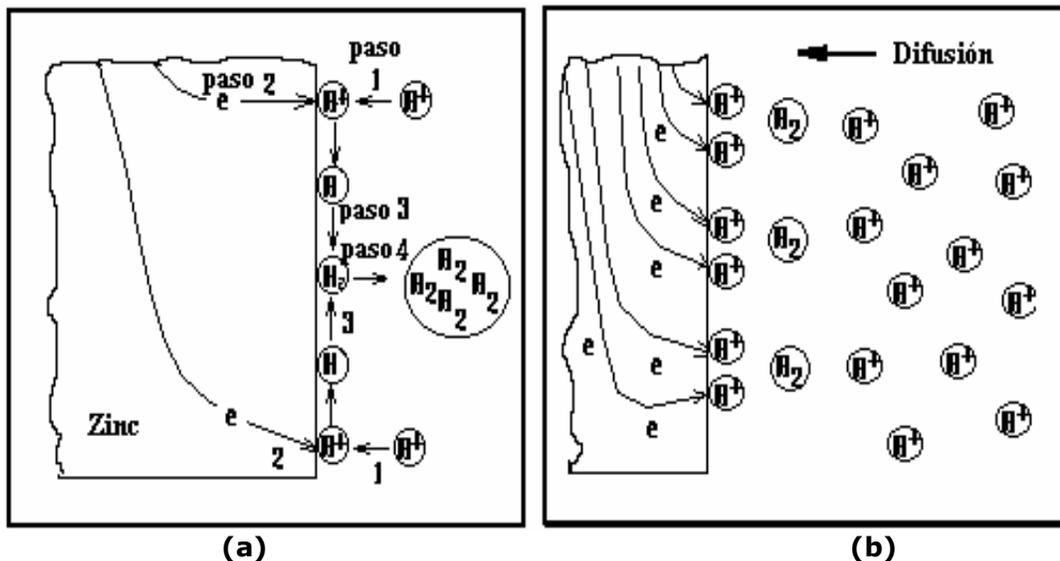


Figura 2.19. Polarización por: (a) activación y (b) concentración [56].

Mediante la ecuación de Buttler-Volmer se puede obtener la velocidad de un proceso electroquímico, en el que la velocidad del proceso global es controlado únicamente por

la transferencia de electrónica, es decir, que hay polarización por activación. Esta Ley Fundamental del sobrepotencial en régimen puro de transferencia electrónica está dada por la ecuación (2.33):

$$i = i_0 \left\{ \exp \frac{\alpha n F \eta}{RT} - \exp - \left(\frac{\beta n' F \eta}{RT} \right) \right\} \quad (2.33)$$

Donde i es la densidad de corriente, i_0 es la densidad de corriente de corrosión, R es la constante de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, α y β los coeficientes de transferencia anódico y catódico, respectivamente, n y n' el N° de electrones en el proceso anódico y catódico, respectivamente y η el sobrepotencial.

Experimentalmente los parámetros cinéticos i_{corr} , α y β se determinan por medio de la representación gráfica a escala logarítmica de i para obtener la relación lineal entre $\log i$ y el sobrepotencial, η . Como se muestra en la figura 2.20.

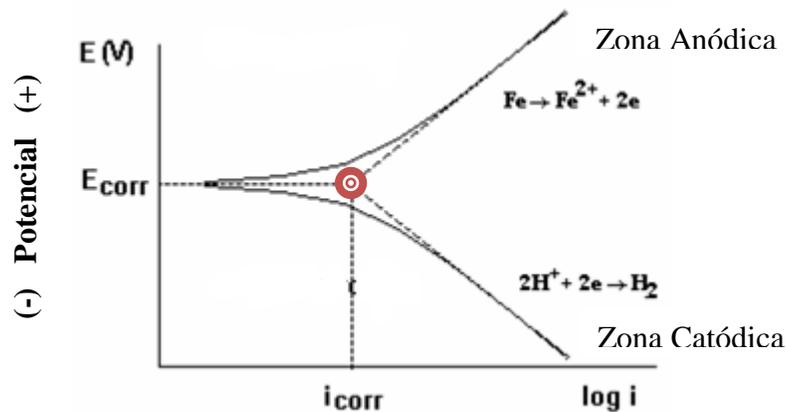


Figura 2.20. Curva de polarización derivada de las reacciones de óxido-reducción [57].

2.7 NITRURO DE CROMO, CrN

El CrN al ser un nitruro de metal de transición es inerte al ataque químico por lo que tiene potencial noble y más positivo que el del SS304. Algunas de sus propiedades físico-químicas se muestran en la tabla 2.4. Sin embargo, los recubrimientos PVD contienen grietas, pinholes y poros que permiten al medio corrosivo penetrar y llegar al sustrato degradando el comportamiento a la corrosión en el sistema recubrimiento/sustrato.

Tabla 2.4. Propiedades físico-químicas del CrN [58].

Propiedad	Valor
Masa molar [g/mol]	66.003
Densidad [g/cm³]	6.18
Parámetro de red de estructura cristalina (Å)	FCC, a = 4.17
Temperatura de descomposición	1083-1500

Tabla 2.4. (Continuación).

Propiedad	Valor
Coefficiente de expansión térmica lineal ($10^{-6}/K$)	2.3 (20-800 °C) 7.5 (850-1040 °C)
Calor de formación (Kcal/mol)	-28.2
Resistencia a la oxidación (°C)	700
Razón radio atómica N/MT	0.584

La dureza de estos nitruros depende del contenido de nitrógeno presente dentro de la cámara de sputtering y que actúa como gas reactivo, de la técnica y condiciones de depósito. De acuerdo con los estudios realizados por J.J. Olaya en 2005 [1] la dureza incrementa al depositar el recubrimiento de CrN mediante UBM y aplicando polarización, al obtener una estructura más densa y compacta, respecto a los valores obtenidos sin aplicar polarización y mediante BM, como se muestra en la tabla 2.5.

Por otro lado, pueden obtenerse diferentes fases de CrN_x dependiendo de la presión parcial del gas reactivo (N_2) tales como Cr, Cr+N, Cr_2N (hcp), Cr_2N+CrN y CrN (fcc) independientemente de la técnica de deposición [1,7,14].

Tabla 2.5. Efectos de la técnica sobre la dureza del CrN [1].

Muestra	Técnica	V^{RF} [V]	J_i [mA/cm²]	H_v
CrN-0	UBM, sin polarización.	0	3.2	1381.5
CrN-100	UBM con polarización.	-100	3.2	1534.2
CrN-B	BM	0	0.2	950.0

Densidad de corriente iónica (J_i), voltaje polarización rf (V^{RF}), DUREZA (H_v).

Es así como al incrementar la presión parcial de N_2 , incrementa la dureza como lo han reportado otros autores [4,41,43], donde el exceso de átomos metálicos de Cr dispersos en la fase cristalina puede explicar los menores valores de dureza observados en las películas de CrN respecto a la estructura de Cr_2N , sin embargo, estos átomos de Cr en la matriz de CrN incrementan la plasticidad mejorando su tenacidad y resistencia al desgaste.

2.7.1 Cromo, Cr

El cromo elemental también conocido como cromo electrolítico o cromo metálico, de estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), es ampliamente empleado en la protección de piezas de uso industrial y en la recuperación de piezas y herramientas desgastadas sometidas a entornos altamente corrosivos y a elevados esfuerzos mecánicos.

Los recubrimientos de cromo poseen elevada resistencia al "velado" por parte de agentes corrosivos atmosféricos debido a que en la superficie, al ser expuestos al aire o incluso durante la operación del cromado, se forma una película delgada de óxido que reduce el posterior ataque del medio ambiente. Sin embargo, estos recubrimientos son susceptibles al ataque de ácidos minerales y soluciones reductoras aunque pueden resistir el ataque de ácido nítrico concentrado [59,60].

De forma global se puede distinguir el cromado industrial, tanto los empleados para fines decorativos (cromo negro, brillante, etc.) como el ingenieril o tecnológico (cromo duro y cromo poroso). El cromo duro se caracteriza por espesores de al menos 4-6 μm , siendo denso, con coeficiente de fricción más bajo que cualquier otro metal y con buena resistencia a la corrosión. El cromo poroso, de 100 μm de espesor o más, se emplea especialmente cuando se requieren condiciones de lubricación límite. Estas y otras aplicaciones se deben a sus propiedades físico-químicas y mecánicas, entre las que se destacan, baja conductividad eléctrica, estabilidad química y bajo coeficiente de fricción [60]. Esencial en la formación de películas pasivas. Su composición nominal y principales propiedades térmicas se muestran en las tablas 2.6 y 2.7, respectivamente.

Tabla 2.6. Composición química de cromo puro comercial [62].

Acero	Al	C	Cr	Fe	N	O	P	Si	S
Cr	0.015	0.05	99.50	0.35	0.02	0.05	0.01	0.04	0.01

Tabla 2.7. Principales propiedades térmicas del α -Cr [58,59].

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>
Masa molar [g/mol]	52
Densidad [g/cm³]	7.14
Parámetro de red de estructura cristalina (Å)	BCC, a = 2.88
Temperatura de descomposición	-
Coefficiente de expansión térmica lineal (10⁻⁶/K)	6.6

La razón por la que en todas las multicapas la primera capa depositada siempre fue de Cr se debe a que ésta actúa como una zona de transición de manera que incrementa la adhesión de la siguiente capa que corresponde a CrN y, por ende, del recubrimiento. Esta capa de transición amortigua el esfuerzo que se produce por el desajuste de las propiedades mecánicas entre el sustrato de AISI 304 y el recubrimiento.

2.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS MULTICAPAS

En esta sección se describen brevemente las técnicas empleadas para determinar el espesor, propiedades físico-químicas y estructurales de las multicapas de CrN/Cr.

2.8.1 Perfilometría

Esta técnica se emplea para medir espesores de película al depositar sobre una superficie plana una película y permitir un "escalón" abrupto sobre la superficie, también se puede emplear para medir rugosidad superficial. El equipo está compuesto por una fina punta de diamante cuyo radio oscila entre 0.5- 2.0 μm (ver figura 2.21), la cual ejerce fuerza sobre la superficie a medir con una presión del orden de 500 Kp/cm² (para una punta con masa de 0.2 g). Tiene la ventaja de medir sobre grandes áreas (hasta mm) y es de fácil operación. Permite analizar distancias de hasta 200 mm y tomar hasta 30000 puntos (datos) en un barrido con velocidad de muestreo entre 50 Hz- 1 kHz.

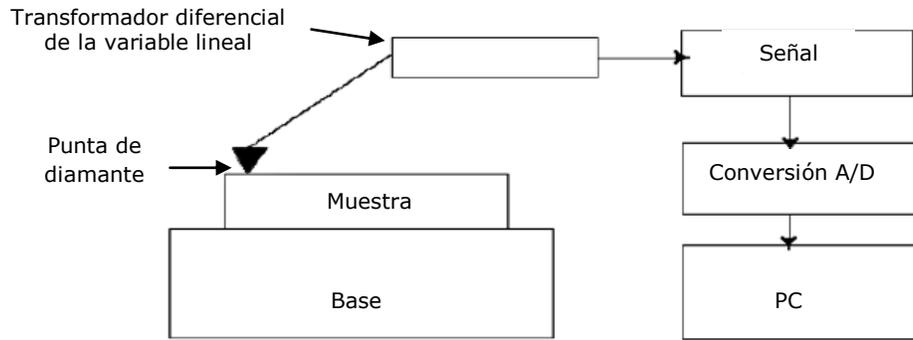


Figura 2.21. Esquema del perfilometro [62].

2.8.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Es una técnica no destructiva que permite obtener información relevante tal como: fases presentes y proporción relativa entre ellas, orientación cristalina preferencial (textura cristalográfica), tamaño de grano, tensiones residuales y microdeformaciones.

El principio de operación de esta técnica es la Ley de Bragg, la cual postula que cuando un haz de rayos X incide sobre un arreglo cristalino puede ser difractado si se cumple la relación:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (2.34)$$

Donde, λ es la longitud de onda de rayos X, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente y n es el orden de reflexión.

Estos espectros relacionan la intensidad vs 2θ , donde la intensidad de los picos de difracción depende del plano difractante y la fracción de volumen de los granos en condición de difractar. Las características del material cristalino se obtienen a partir de los parámetros de posición, intensidad y forma del pico.

La interferencia reflejada en estos espectros se da por la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 2.22.

De acuerdo con los siguientes parámetros de analizan los Rayos X difractados:

- *Intensidad*, depende del plano difractante y de la fracción de volumen de los granos en condición de difractar, indicando orientación preferencial.
- *Posición angular* respecto al haz incidente, identificando fases y tensiones.
- *Forma* que relaciona la distribución de la intensidad alrededor del ángulo de difracción.

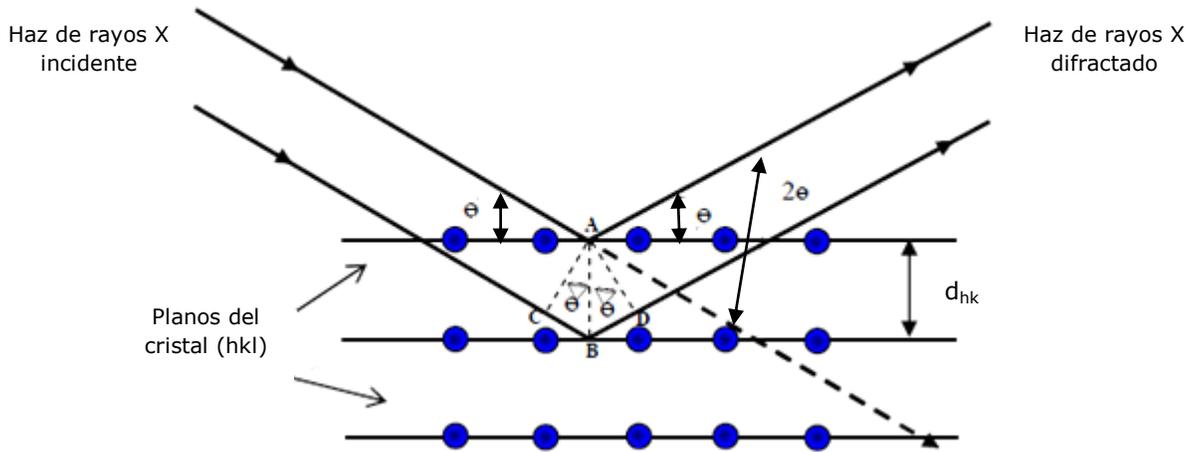


Figura 2.22. Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

Para la caracterización de películas delgadas el modo de haz rasante (DRX-HR) es bastante empleado, debido a que no requiere contacto físico directo con la muestra y permite la identificación específica de las fases sin destruirla. Este modo se caracteriza porque el ángulo rasante del haz incidente se fija en un valor determinado, normalmente entre $0.5 - 5^\circ$, de manera que cubre gran área de la muestra y penetra en la superficie de la misma. Como se observa en la figura 2.23, el detector se encuentra situado en el plano horizontal paralelo a la muestra para recolectar el haz difractado por los planos de la red cristalina, detectando sólo las señales de rayos X procedentes de las capas superficiales.

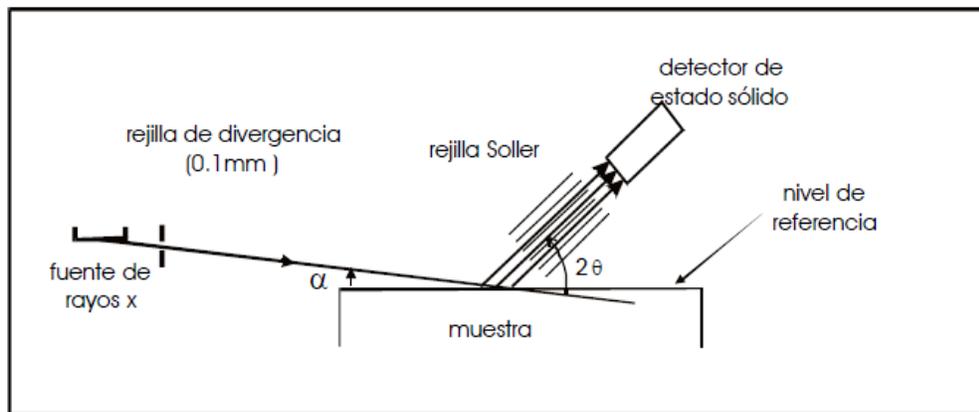


Figura 2.23. Esquema del Difracción de Rayos X en Modo Haz Rasante [63].

2.8.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la microscopia electrónica de barrido un haz de electrones, generado por emisión termoiónica de un filamento incandescente generalmente de tungsteno, barre la superficie de la muestra. Los electrones emitidos viajan a través de una columna en vacío y son acelerados por una rejilla polarizada positivamente y tienden a separarse por fuerzas de repulsión electrostáticas. Un campo eléctrico focaliza y condensa el haz. Finalmente, el haz es deflectado hacia un punto de la muestra mediante bobinas

electromagnéticas haciendo el barrido de la zona de interés, como se muestra en la figura 2.24 (a). Como se presenta en la figura 2.24 (b), de la interacción del haz de electrones con la superficie de la muestra se obtienen electrones secundarios (con energía de emisión $< 100\text{eV}$), electrones elásticos, rayos X y cátodo luminiscencia, los cuales forman la imagen.

El sistema óptico electrónico mediante el cual se obtienen las imágenes en SEM se constituye por:

- Una columna óptico-electrónica generadora de un haz de electrones.
- Un sistema de doble deflexión del haz electrónico.
- Un sistema de detección de señales originadas en la superficie de la muestra.
- Un sistema electrónico de ampliaciones de señales.
- Un sistema de visualización final de imágenes.

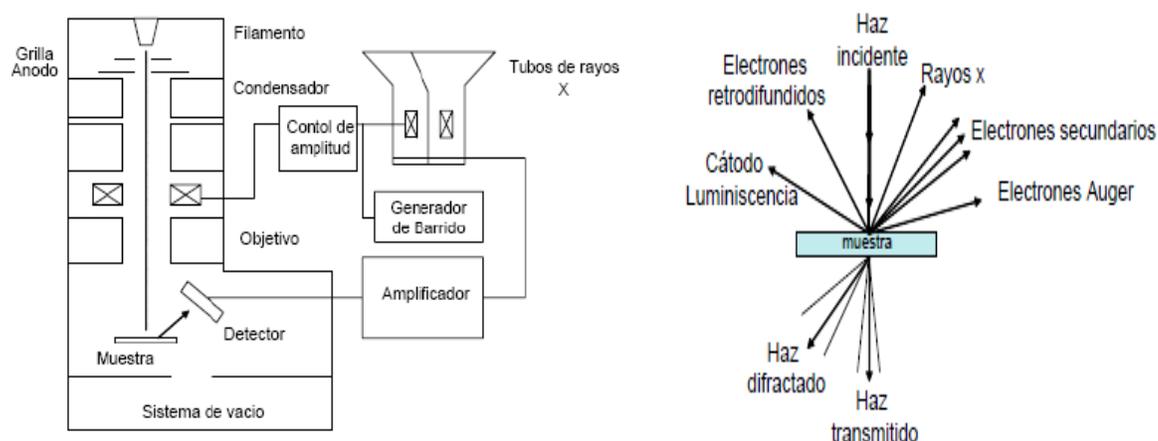


Figura 2.24. (a) Esquema del funcionamiento del SEM, (b) señales originadas al interactuar el haz de electrones con la superficie de la muestra [64].

2.8.3.1 Análisis de dispersión de rayos X (EDX)

Para el estudio de composición química mediante espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) se emplea un adaptador en el microscopio electrónico de barrido (SEM) que mide la energía de los rayos X o fotones emitidos por la muestra al ser el haz enfocado en un área muy reducida. Estos electrones, con energía del orden de decenas de KeV, generan transiciones energéticas en los átomos confinados en un pequeño volumen, que involucran los niveles atómicos más internos produciendo fotones en el espectro de rayos X con energía específica, característicos para cada uno de los elementos de la tabla periódica, lo que permite su identificación, a la vez que la intensidad de la señal es proporcional al número de átomo presentes en la muestra sin tener relación lineal.

2.8.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) analiza los electrones primarios que atraviesan la muestra y permite su análisis hasta escalas de decenas de nanómetros. En el modo de alta resolución incluso se pueden obtener imágenes de pocos Å, visualizando los planos atómicos que constituyen el material. De esta manera al optimizar señal/ruido, se obtienen resultados más precisos. Una de las grandes limitantes de la técnica es la dificultad que implica la preparación de las muestras para analizarlas, debido a que se hace necesario adecuarlas en forma de finas láminas de pocos nanómetros de espesor.

De manera general, el microscopio electrónico cuenta con un cañón donde se genera el haz electrónico, un sistema de lentes electromagnéticas condensadores que concentran y acondicionan el haz electrónico de acuerdo con los requerimientos y, un lente objetivo que enfoca los electrones sobre la muestra. La interacción electrón-muestra genera una serie de efectos como se observa en la figura 2.24 (b).

De esta manera la técnica se fundamenta en la captura del haz de electrones que atraviesan la muestra y mediante un sistema de lentes electromagnéticas de proyección aumenta simétricamente su diámetro las veces que se desee. Luego estos electrones inciden sobre una pantalla fosforescente donde se transforma su energía a luz visible. Es así como se obtiene la imagen aumentada de la especie en estudio.

2.8.5 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica se fundamenta en la detección de corto alcance entre la superficie de la muestra y una sonda que es la punta del cantiléver. Este instrumento mecano-óptico detecta fuerzas a nivel atómico, del orden de nanoNewtons, por medición óptica del movimiento sobre la superficie de un cantilever muy sensible con punta de cristal en forma piramidal, acoplada a un listón microscópico de aproximadamente 200 μm de longitud. Mediante un haz láser reflejado es posible registrar la pequeña reflexión del cantilever.

En el barrido, la muestra puede desplazarse en las tres direcciones mientras el cantilever traza la superficie de la muestra en detalle. Todos los movimientos son controlados por una computadora. El esquema básico de los microscopios AFM se muestra en la figura 2.25.

Los equipos de AFM presentan diferentes formas o modos de funcionamiento como son:

Modo de contacto, en el que el barrido de la muestra se realiza aplicando una fuerza constante y sin levantar la punta de la superficie, la cual es sostenida a unos pocos Å con fuerza repulsiva. Este modo de operación se caracteriza por alterar la superficie y generar mayor desgaste de la punta, sin embargo, es el más comúnmente empleado. En la figura 2.26 (a) se presenta el esquema.

Modo de altura constante, en el que la altura del cantilever se mantiene constante durante el barrido. Se mide la flexión del listón. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.

Modo sin contacto, requiere retroalimentación, y la atracción entre la muestra y la punta, que vibra cerca del punto de resonancia, permanece constante y sostenida entre 10 y 100 Å de la superficie de la muestra. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre la punta y la muestra. En la figura 2.26 (b) se esquematiza este modo.

Modo dinámico, el cual provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantiléver, que vibra cerca del punto de resonancia, permanece constante. Dado que hay poco "rozamiento" de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad. En la figura 2.26 (c) se muestra este modo de operación.

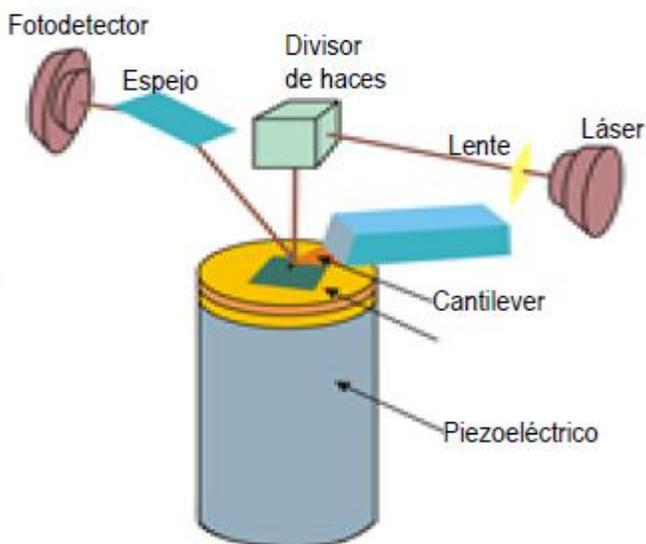


Figura 2.2. Esquema básico del AFM [65].

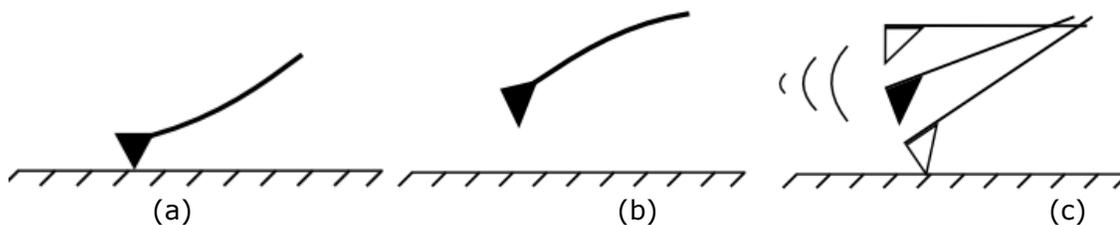


Figura 2.26. Diferentes modos de funcionamiento de AFM: (a) contacto, (b) sin contacto y (c) dinámico [66].

2.8.6 Microscopía láser confocal

El microscopio confocal se basa en una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y/o reconstruir imágenes tridimensionales utilizando un pinhole espacial, que es un colimador de orificio delimitante. La generación de imágenes 2D comprende: a) barrido línea a línea de la muestra con un haz láser deflectado en el plano X, Y por

medio de dos escáneres galvanométricos, b) detección pixel a pixel de la fluorescencia emitida por la muestra por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT) y, c) la digitalización de la información contenida en la señal eléctrica provista por el PMT. Así, la imagen obtenida es afectada por la óptica, la apertura confocal (pinhole), la digitalización de la información de la muestra (tamaño de pixel) y el ruido. Con el fin de minimizar la influencia de este último se emplean dispositivos optoelectrónicos y electrónicos.

De manera detallada, en la figura 2.27 se presenta el funcionamiento del microscopio láser confocal en el que el objetivo se emplea para enfocar el láser sobre la muestra, donde hay excitación de la fluorescencia. Esta radiación se recolecta en el objetivo y se direcciona sobre el detector a través del espejo dicróico. El rango de longitud de onda de interés se selecciona mediante un filtro de emisión, que también actúa como barrera bloqueando la línea de excitación láser. El pinhole se ubica frente al detector, en el plano conjugado al plano del objetivo. Finalmente, la luz proveniente de los planos superior e inferior al plano confocal se encuentra fuera de foco y gran parte no atraviesa el pinhole, por lo que no contribuye a la formación de la imagen.

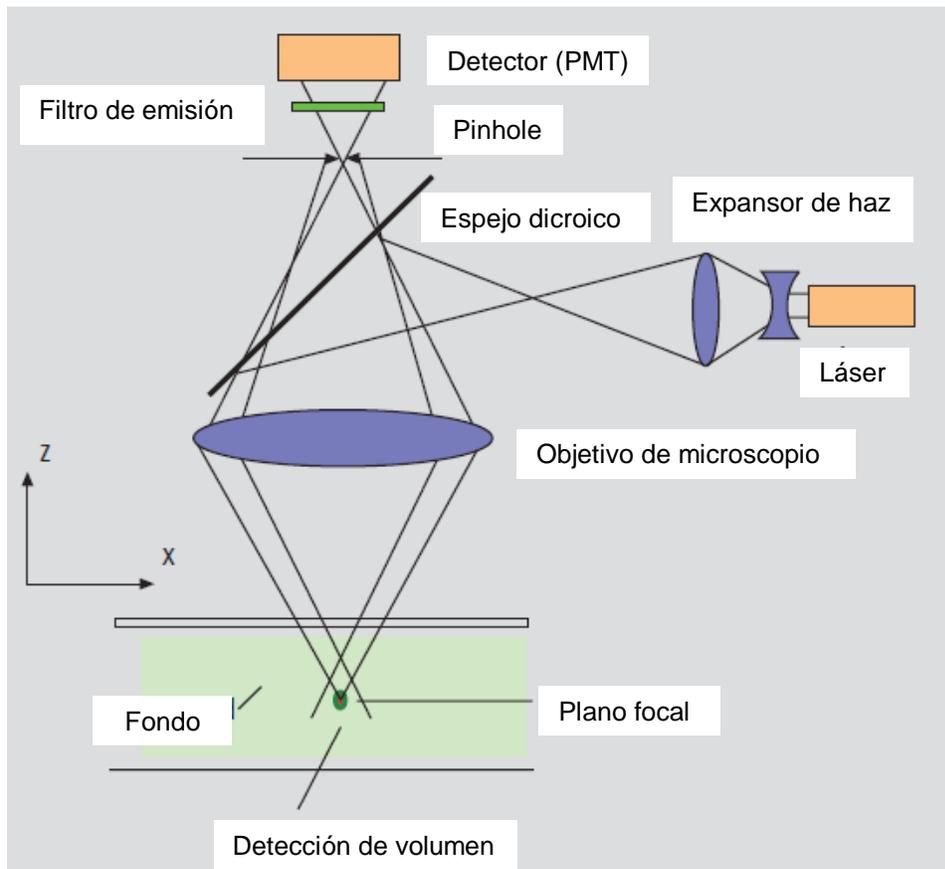


Figura 2.27. Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal [67].

2.9 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Los métodos electroquímicos se basan en la introducción de una señal eléctrica en el sistema en estudio para obtener información del mismo analizando la respuesta eléctrica que genera dicha señal [68,69]. Gracias a ello, se pueden realizar diversos estudios en un material, como son: determinación del potencial de corrosión, análisis de Tafel, curvas de polarización, impedancia electroquímica, porcentaje de porosidad en recubrimientos, estudios de corrosión localizada, etc.

Las técnicas electroquímicas pueden estudiar diferentes sistemas metal/electrolito con diferentes técnicas electroquímicas tanto de corriente directa (Curvas de polarización, Extrapolación de Tafel, Resistencia a la polarización), de corriente alterna (Impedancia electroquímica) y técnicas no perturbativas (Ruido Electroquímico) [68,69].

Las técnicas electroquímicas modernas se basan en el *potenciostato*, instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia [68,69]. Los ensayos de polarización se realizan en una celda electroquímica, cuyos componentes son los siguientes:

Electrodo de trabajo: Las reacciones electroquímicas suceden en este electrodo, se trata del material en estudio.

Electrodo de referencia: Este electrodo se utiliza para la medición del potencial del electrodo de trabajo. Este tiene un potencial electroquímico constante.

Electrodo auxiliar o contra-electrodo: Este es un material conductor que completa el circuito y en general se trata de un material inerte como el grafito.

El electrodo de referencia no forma parte del circuito de electrólisis y, por el mismo no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando. Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza el ensayo [68]. Las medidas de velocidad de corrosión por técnicas electroquímicas son instantáneas, es decir; se determina la velocidad del proceso en el instante de la medida.

2.9.1 Curvas de polarización potenciodinámica

La técnica de polarización d.c. se emplea para determinar las características activas/pasivas de un sistema, obtener el potencial de corrosión que indica tendencia termodinámica a producir el fenómeno de corrosión y, mediante la técnica de extrapolación de Tafel es posible obtener la corriente de corrosión, que es proporcional a la velocidad de corrosión [70].

Experimentalmente se pueden medir las características de polarización cuando se aplica un potencial con respecto al potencial de reposo, obteniendo una respuesta de corriente en función del sobre-potencial aplicado [70]. La corriente medida, es graficada en escala logarítmica debido a que puede cambiar en varios órdenes de magnitud, como se observa en la figura 2.28, donde la velocidad de corrosión está controlada por la transferencia de carga en la interfaz metal/electrolito, lo que se

conoce como control por activación y se proceden simultáneamente las reacciones de óxido-reducción.

Al aplicar de un voltaje al electrodo de trabajo en una celda electroquímica se puede medir la densidad de corriente de corrosión, I_{corr} . Para ello, se asume que los procesos anódicos y catódicos están controlados por la cinética de la reacción de transferencia de electrones en la superficie del metal, que es el caso en las reacciones de corrosión.

También mediante las gráficas de densidad de corriente en función del sobrepotencial se correlacionan el potencial del electrodo y la intensidad de corriente. Estas curvas potenciodinámicas se determinan aplicando una corriente constante y midiendo el potencial o aplicando un potencial constante y variando la corriente. Estas curvas suministran información acerca de la susceptibilidad del material para pasivarse espontáneamente y los potenciales de corrosión, picadura y pasivación.

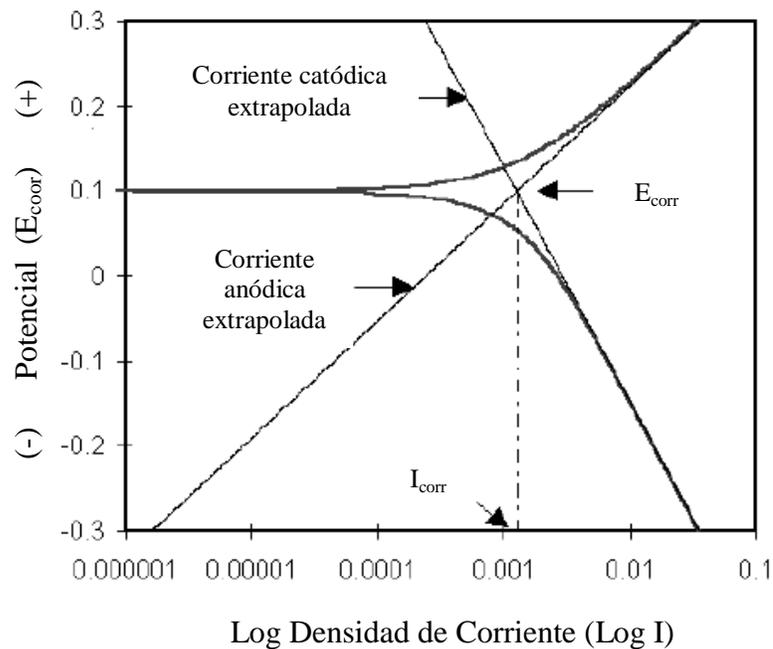


Figura 2.28. Diagrama de Tafel para determinar densidad corriente de la corrosión [71].

En la figura 2.29 se muestran las diferentes zonas características de las curvas de polarización.

De manera general las zonas de la curva de polarización son:

A. Potencial de corrosión, E_{corr} .

B. Zona activa, en la que al incrementar el sobrepotencial, también lo hace la velocidad de corrosión por lo que existe comportamiento activo.

C. Potencial de pasivación, E_p .

D. Corriente crítica, I_{crit} , donde inicia el proceso de pasivación.

E. Zona activa-pasiva.

F. Zona pasiva, donde la velocidad de corrosión se mantiene pese al incremento del sobrepotencial, η . La formación de capas pasivas de productos de corrosión protectores impide que el material se siga consumiendo.

G. Corriente de pasivación.

H. Evolución de hidrógeno.

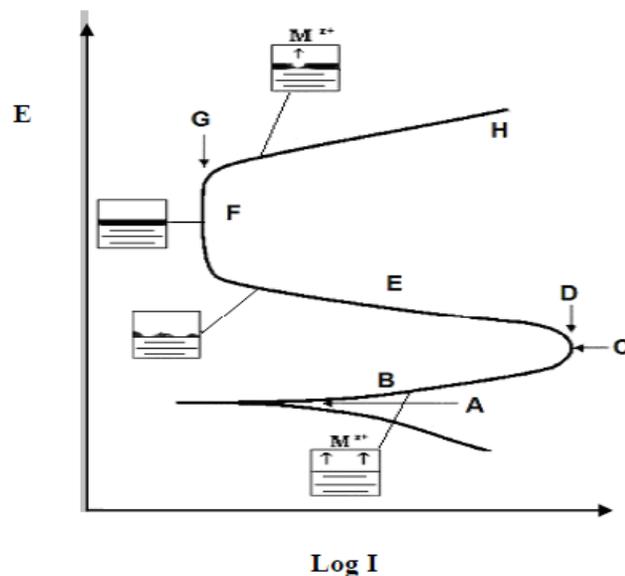


Figura 2.29. Curva de polarización [72].

2.9.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El método de espectroscopia de impedancias es una técnica recién desarrollada que permite un acceso más cómodo a los fenómenos electroquímicos característicos de la probeta [37,40]. Esta técnica utiliza corrientes alternas de baja amplitud para conseguir el espectro de la frecuencia de la probeta en un determinado medio agresivo, proporcionando información sobre el mecanismo de corrosión. La sensibilidad de este método permite estudiar la probeta incluso en medios poco conductores. La técnica de EIS surge como consecuencia de la semejanza de las reacciones en un sistema de corrosión electroquímica con componentes resistivas y capacitivas de los circuitos eléctricos. Es así, como la reacción de disolución puede representarse como un resistor, mientras que la doble capa se modela como un capacitor.

A partir de la resistencia eléctrica que es que la capacidad de un elemento que hace parte de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica. La Ley de Ohm define la resistencia en términos de la relación entre voltaje (E) y corriente (I) de acuerdo con la ecuación (2.35):

$$R = \frac{E}{I} \quad (2.35)$$

Limitada a un resistor ideal, trabajando en la práctica con elementos que son más complejos que conllevan al uso de la *impedancia* (Z) que mide la capacidad de un circuito eléctrico para resistir el flujo de corriente eléctrica [71].

En mediciones EIS se aplica una excitación sinusoidal de potencial al sistema de trabajo, electrolito-electrodo, obteniendo una señal de corriente alterna que se analiza como la suma de funciones sinusoidales mediante series de Fourier. En ella se involucran variables como: magnitud, amplitud y una frecuencia característica que cambia respecto al tiempo [73]. La señal de excitación en función del tiempo se representa mediante la ecuación (2.36):

$$E_t = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.36)$$

De manera que el potencial en el transcurso del tiempo (E_t) se obtiene por el producto de la amplitud de la señal (E_0) y el seno de la frecuencia (ω) y el tiempo (t), registrando la respuesta del sistema en función de la corriente de acuerdo con la ecuación (2.37):

$$I_t = I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (2.37)$$

Siendo I_0 la amplitud y ϕ la diferencia de fase entre ambas ondas como se muestra en la figura 2.30. Así se mide el corrimiento de fase con respecto a la frecuencia del potencial que se ha aplicado. A partir de estas mediciones se obtiene la impedancia de transferencia electroquímica del material o sistema en estudio, en forma de un número complejo del que se pueden separar las componentes real e imaginaria (Z_{real} , Z_{imag}). Así, la impedancia está dada por la ecuación (2.38):

$$Z = \frac{E}{I} = \left(\frac{V_0}{I_0} \right) \left(\frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \right) \quad (2.38)$$

Considerando que una onda sinusoidal se puede representar mediante vectores, la impedancia (Z) es un vector y como tal posee un módulo $|Z|$ y un ángulo de fase Φ , y representado en el plano complejo es función de su parte real y su parte imaginaria como se describe en la ecuación (2.39):

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2.39)$$

Donde Z' es la parte real, Z'' es la parte imaginaria y j es la unidad imaginaria $j^2 = -1$.

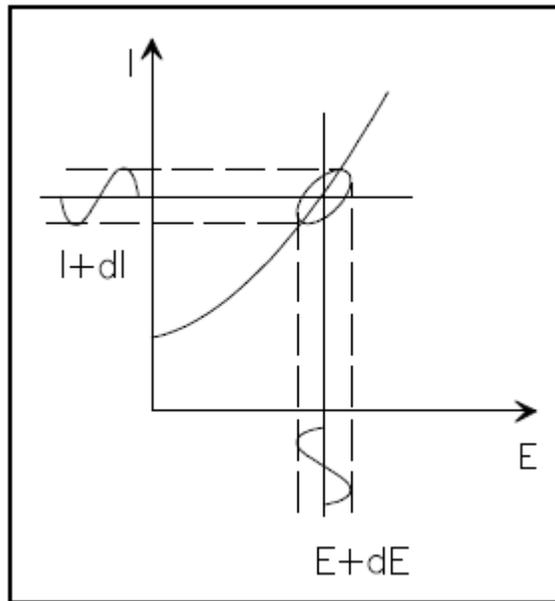


Figura 2.30. Representación del corrimiento de fase con respecto a la frecuencia [71].

2.9.2.1 Representación gráfica de los resultados de EIS

Los resultados de las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica se representan mediante los diagramas de Bode y Nyquist y su correcto análisis suministra información para identificar el mecanismo del sistema en estudio.

En Nyquist se grafica la parte resistiva (Z') en el eje x y la reactancia capacitiva (Z'') en el eje y, como se observa en el gráfico de la figura 2.31 que corresponde al ajuste del circuito eléctrico de Randles que se describirá más adelante. Estas gráficas presentan un proceso de disolución de recubrimiento sin la formación de una película protectora (proceso de transferencia de carga), donde existe un punto máximo de capacidad de la doble capa y se comporta posteriormente como una resistencia a la transferencia de carga. Esta relación genera una curva semicircular, donde cada punto corresponde a una frecuencia aplicada. En estos gráficos, la impedancia queda representada por el vector de longitud $|Z|$ y el cambio de fase como el ángulo entre este vector y el eje x [73], permitiendo la identificación de diferentes parámetros como:

R_{ct} : Resistencia a la transferencia de carga del material en estudio.

C_d : Capacitancia de la interfaz estudiada.

R_e : Resistencia eléctrica del medio de trabajo.

Los gráficos de Bode, por otro lado, relacionan los diferentes parámetros de impedancia en función de la frecuencia, como muestra en la figura 2.32 [37,40]. Los gráficos de Bode más comunes son:

- Logaritmo base 10 del módulo de impedancia ($|Z|$) contra logaritmo base 10 de la frecuencia.

- Ángulo de fase contra logaritmo base 10 de la frecuencia, también conocido como diagrama de fase.

En los gráficos de Bode, $|Z|$, la presencia de una meseta horizontal se asocia a los elementos resistivos, debido a que los valores de las resistencias no cambian con respecto a la frecuencia, mientras que las pendientes negativas se asocian a elementos capacitivos (una pendiente con valor de -1 representa un proceso de difusión de Warburg), y las pendientes positivas están relacionadas a elementos inductivos.

Los valores de la resistencia del electrolito y la transferencia de carga pueden visualizarse a altas y bajas frecuencias, respectivamente [73].

En los gráficos de Bode, de ángulo de fase, se presenta la constante de tiempo ó tiempo de relajación (τ). La presencia de una constante de tiempo a altas frecuencias representa las características dieléctricas del recubrimiento PVD, mientras que su presencia a bajas frecuencias corresponde al comportamiento eléctrico del sustrato en defectos como poros.

Cuando la posición de los picos de estas constantes de tiempo permanece invariante durante el tiempo de inmersión durante las pruebas, es indicativo de la estabilidad en las propiedades del recubrimiento, a altas frecuencias, y en las del sustrato, a bajas frecuencias [9]. Al ser pequeño el valor de la constante de tiempo el capacitor se cargará rápidamente; cuanto más grande sea este valor, más tiempo llevará la carga, de modo similar, si la resistencia es pequeña, habrá mayor facilidad en el flujo de corriente y el capacitor se cargará en menor tiempo. Estas constantes de tiempo corresponden a una frecuencia característica (ω_c) y está dada por la ecuación (2.40):

$$\tau = \frac{1}{\omega_c} = \frac{1}{RC} \quad (2.40)$$

Por otra parte, mediante el análisis de impedancia se obtiene información valiosa en la evaluación de los recubrimientos, análisis de mecanismos electroquímicos, parámetros de la interfaz electroquímica y resistencia a la polarización.

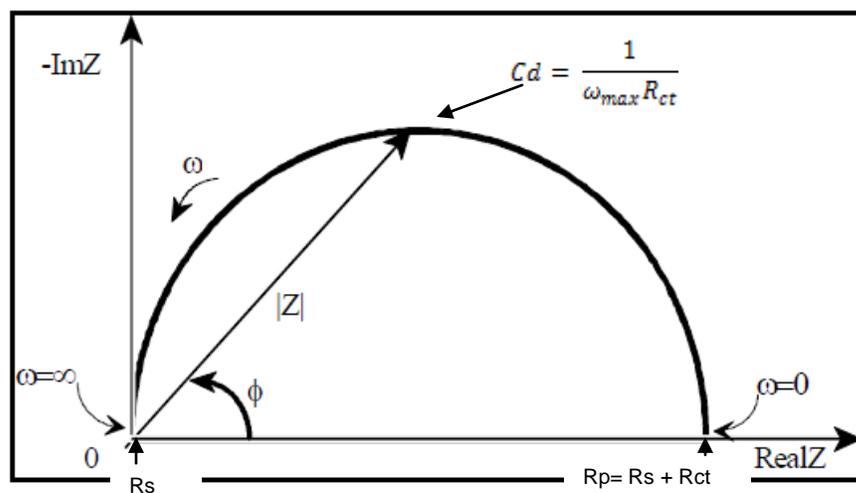


Figura 2.31. Diagrama de Nyquist [71].

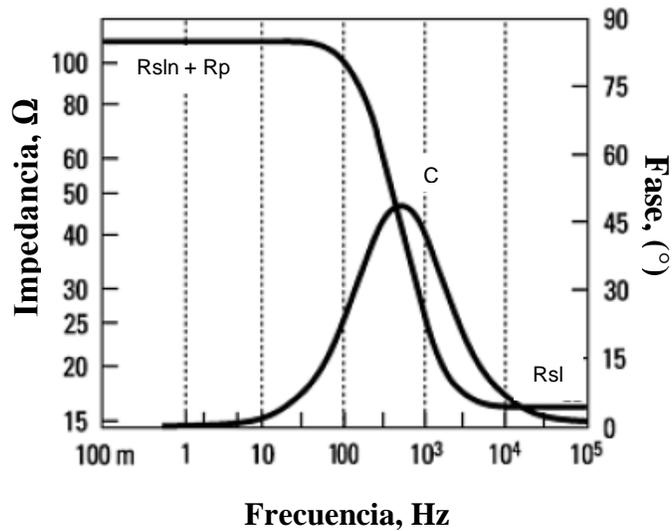


Figura 2.32. Gráfica de Bode del circuito eléctrico equivalente [74].

2.9.2.2 Circuitos eléctricos equivalentes

Una de las ventajas de la técnica EIS es que los resultados obtenidos mediante ésta pueden ser analizados a través del uso de modelos de circuitos eléctricos equivalentes, CEE, para la representación de la celda electroquímica [69].

Para el análisis de los espectros de impedancia de un sistema electroquímico como lo es una celda de corrosión, se recurre a los circuitos eléctricos que están conformados por una combinación hipotética de elementos eléctricos pasivos que generan comportamiento similar al del electrodo en estudio [75] como se muestra en la figura 2.33, obteniendo diferentes parámetros que suministran información acerca de la velocidad y los mecanismos de corrosión. En la tabla 2.8 se listan los elementos de circuito más empleados, la ecuación para la relación corriente versus voltaje y la impedancia.

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 sólo las resistencias producen este efecto, mientras que en corriente alterna lo producen los capacitores. La impedancia puede ser representada por un número complejo donde la resistencia representa la parte real y los capacitores la componente imaginaria [73].

En la simulación de procesos electroquímicos, el valor de la resistencia no varía con respecto al cambio de la frecuencia y es utilizada para representar la resistencia de la solución, a la transferencia de carga o polarización y la resistencia del poro.

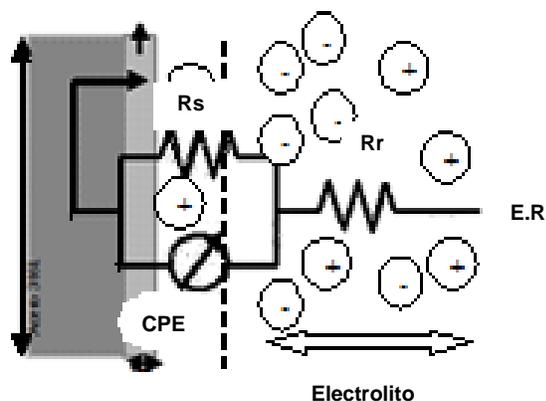


Figura 2.33. Circuito electrónico equivalente, CEE [71].

Tabla 2.8. Elementos eléctricos más empleados en la simulación de los espectros EIS con circuitos equivalentes [71].

Componente	Corriente vs Voltaje	Impedancia(Z)
Resistor	$E = IR$	$Z = R$
Inductor	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

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 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 [73].

Con el fin de desarrollar mejor los fundamentos teóricos de los resultados de las pruebas de impedancia y su modelamiento, en la figura 2.34 se muestra el circuito eléctrico de Randles propio de una reacción electroquímica simple, modelo de celda más común y referente para modelos más complejos. Este circuito está constituido por la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) (o resistencia a la polarización) en paralelo con la capacitancia de la doble capa (C_d) y la resistencia eléctrica de medio de trabajo (R_s). En la figura 2.31 se muestra la gráfica de Nyquist para este circuito de la cual se pueden obtener los valores de los componentes eléctricos, en la que se observa un semicírculo en todo el rango de frecuencia indicando que la reacción electroquímica es controlada por la transferencia de carga de manera que entre mayor sea su radio, mayor será la resistencia a la corrosión del sistema en estudio.

También en el proceso corrosivo suele presentarse fenómenos de transporte de materia en la interfaz y de adsorción, lo que se representa en el circuito eléctrico como la Impedancia Warburg (W), la que al integrarla al circuito de Randles genera el

arreglo de la figura 2.35. Este circuito modela una celda donde el control por polarización surge como resultado de la combinación de los procesos cinéticos y de difusión.

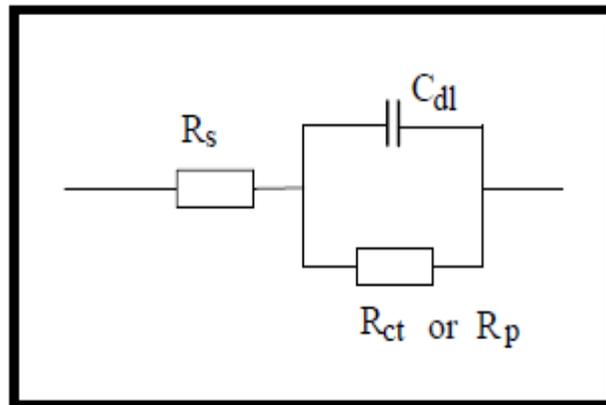


Figura 2.34. Circuito eléctrico equivalente de Randles [71].

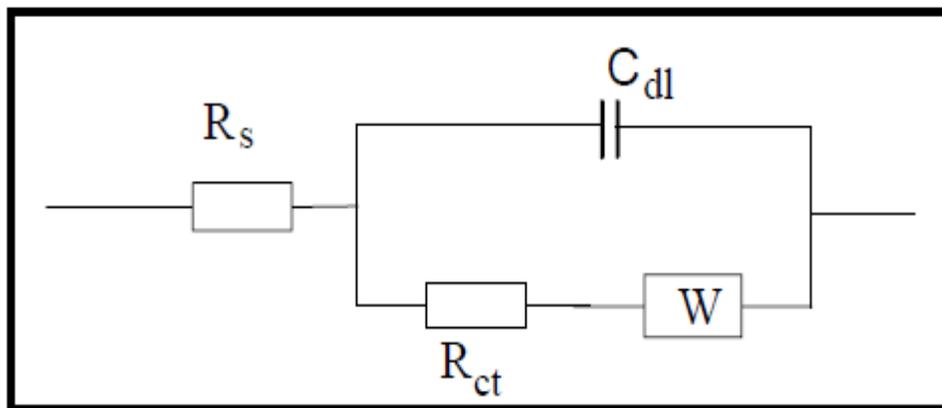


Figura 2.35. Circuito eléctrico equivalente de Randles con la componente de Impedancia Warburg [71].

La Impedancia Warburg se crea por la difusión electroquímica en el sistema estudiado y depende de la frecuencia y del potencial de perturbación. A bajas frecuencias la impedancia Warburg es grande debido a que los reactantes pueden desplazarse lejos, incrementando la impedancia. Dependiendo de las características específicas del proceso puede ser:

- Impedancia Warburg Infinita: Válida sólo cuando la capa de difusión es de espesor infinito.
- Impedancia Warburg Finita: Describe el proceso a través de un medio donde una de las fronteras obstruye las especies en difusión [71,76].

- Impedancia Warburg Semi-infinita: Describe el proceso en un pequeño agujero en la superficie del metal, de forma cilíndrica. La difusión es semi infinita porque se hace desde el seno de la solución hacia la pared del fondo del cilindro.

En los gráficos de Nyquist el fenómeno de Impedancia Warburg se representa con una línea recta con pendiente de 45° como se observa en la figura 2.36.

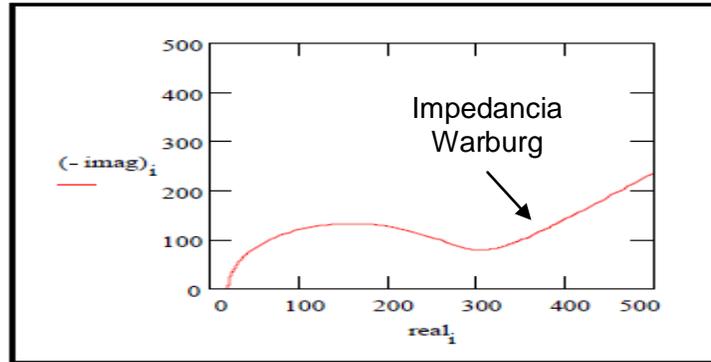


Figura 2.36. Gráfico de Nyquist para el circuito Randles con la componente de impedancia Warburg [71].

En los gráficos de Bode este elemento de impedancia se asocia con las pendientes negativas y los elementos capacitivos, representando el proceso de difusión de Warburg mediante una pendiente con valor de -1 y las pendientes positivas con elementos inductivos como se observa en la figura 2.37.

Otro elemento usual en los circuitos eléctricos es el elemento de fase constante (CPE) que surge en respuesta a la desviación del comportamiento capacitivo ideal, de los sistemas reales. En el caso de un condensador se habla de elemento de fase constante cuando n , que es una constante empírica sin base física clara, es igual 1. Algo similar sucede para el elemento Warburg infinito, cuando $n = 0.5$. En la mayoría de metales y electrodos sólidos n varía entre 0.9 y 1 y el CPE es asimilar a un condensador. Físicamente el CPE compensa la rugosidad del electrodo, que modifica la distribución de carga de la capa doble y su impedancia.

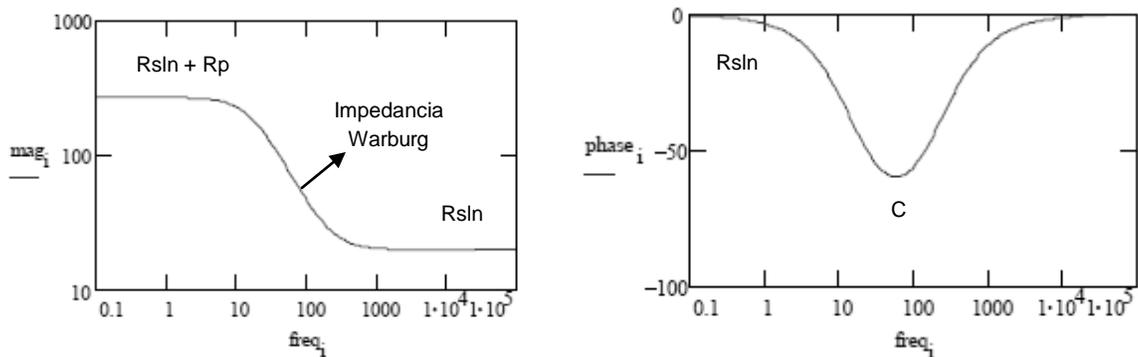


Figura 2.37. Gráficos de Bode para el circuito Randles con la componente de impedancia Warburg [71].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el desarrollo de la etapa experimental; parámetros y procedimiento de depósito de los recubrimientos junto con las condiciones para la caracterización de la microestructura de las multicapas y de los productos de corrosión de acuerdo con el orden que se muestra en la figura 3.1.

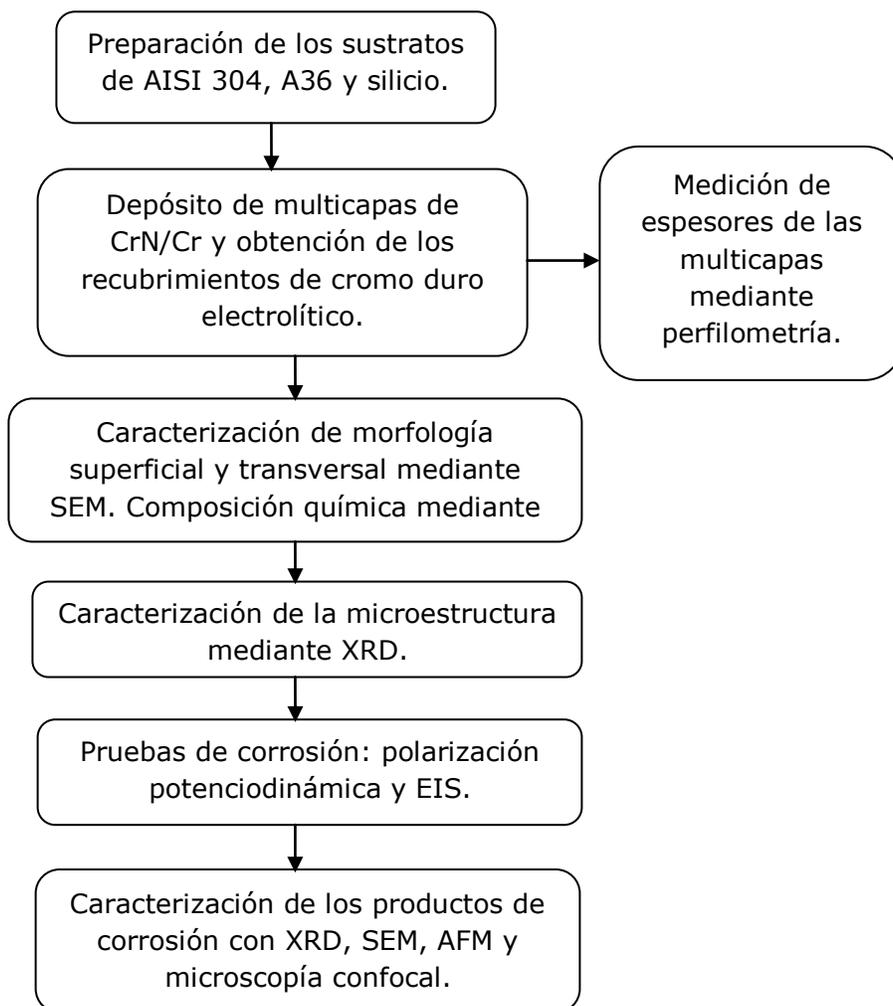


Figura 3.1. Desarrollo Experimental.

3.1 SISTEMA DE SPUTTERING CON MAGNETRÓN DESBALANCEADO, UBM

Los recubrimientos se depositaron con la técnica de sputtering con magnetrón desbalanceado, provisto de una fuente de potencia D.C. El sistema consta de una cámara de vacío de acero inoxidable de 1m de diámetro y 80 cm de altura, con un sistema de vacío conformado por una bomba mecánica de paletas rotativas y una bomba turbomolecular con velocidad de bombeo de 10 m³/h y 1800 m³/h,

respectivamente. La bomba mecánica se emplea para evacuar los gases presentes dentro de la cámara hasta alcanzar presiones del orden de 1 Pa, momento en que se activa la bomba turbomolecular hasta llegar a presiones del orden de $1 \cdot 10^{-4}$ Pa.

En este estudio dos magnetrones desbalanceados se encuentran ubicados en la base de la cámara. Un obturador permite estabilizar la descarga previa a iniciar el proceso de deposición, lo que permite producir las multicapas sin apagar la descarga entre capas, dos medidores de flujo para el Ar y el N₂, cada uno, y un controlador como se muestra en las figuras 3.2 y 3.3.

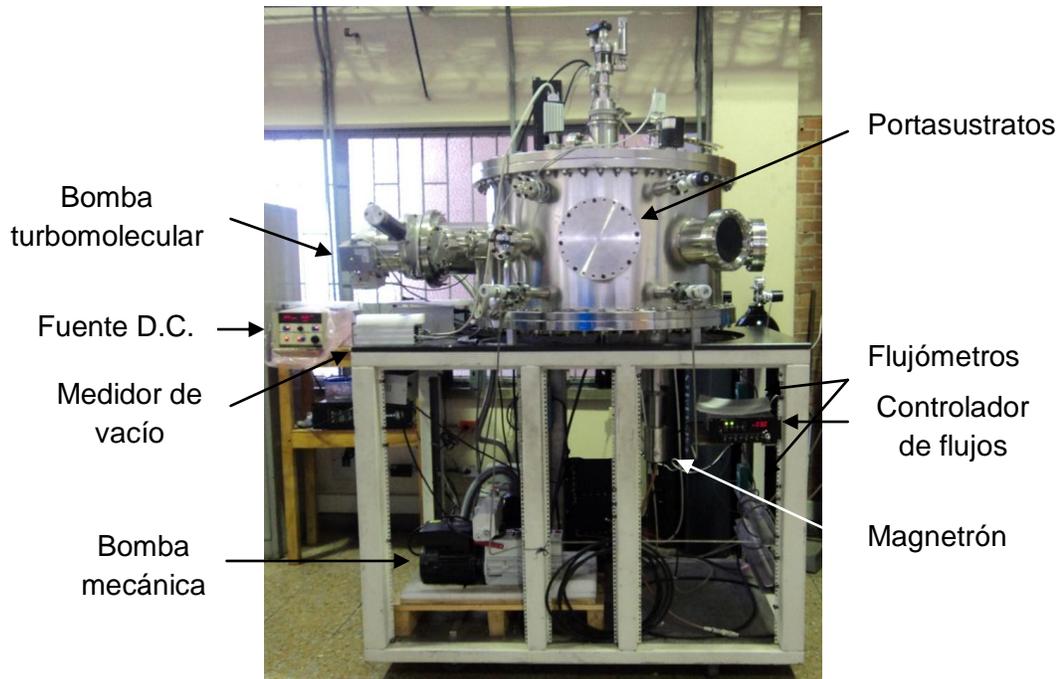


Figura 3.2. Sistema de sputtering con magnetron desbalanceado, UBM.

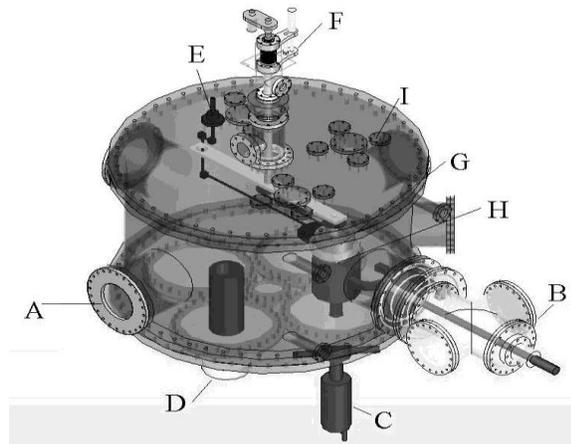


Figura 3.3. Esquema del sistema UBM: (A) Entrada sistema de vacío, (B) pre-cámara, (C y D) magnetrones desbalanceados, (E) shutter, (F) sistema de rotación y ajuste de distancia, (G) sistema de calentamiento, (H) porta-muestras, (I) entradas para sensores de vacío.

3.2 SUSTRATOS EMPLEADOS

Los sustratos empleados para depositar los recubrimientos de CrN/Cr fueron probetas de acero inoxidable AISI 304, cortadas con dimensiones de 20*20*1 mm y posteriormente pulidas con lijas número 80, 320, 400, 600, 1200 y 1500, y finalmente, llevadas hasta brillo espejo con solución de alúmina.

El acero AISI 304 se caracteriza por su microestructura austenítica, por ser diamagnético y no ser endurecible por tratamiento térmico. Esta serie de aceros inoxidables son una excelente alternativa para incrementar la resistencia a la corrosión, al desgaste y la dureza, al someterlos a tratamientos superficiales. Su composición nominal se presenta en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición nominal del acero inoxidable AISI 304 [55].

	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
AISI 304	0.08	2.00	0.045	0.03	1.00	18.00-20.00	8.00-10.50	Bal.

Finalmente, y previo al depósito de los recubrimientos, las probetas fueron limpiadas y desengrasadas con acetona e isopropanol en ultrasonido durante dos minutos en cada solución y secadas con aire comprimido.

Los sustratos empleados para depositar los recubrimientos de cromo duro fueron probetas de acero al carbono A36 cortadas con dimensiones de 20*20*4 mm. Se pulieron con lijas número 80, 320, 400 y 600. Previo al depósito se limpiaron y desengrasaron con acetona e isopropanol en ultrasonido durante 2 minutos en cada solución y secadas con aire comprimido. Su composición nominal se presenta en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Composición nominal del acero estructural ASTM A36 [61].

	C	Mn	P	S	Si	Fe
A36	0.26	1.3	0.04	0.5	0.4	Bal

3.3 DEPÓSITO DE LAS MULTICAPAS

Inicialmente se optimizaron los valores de los parámetros de depósito: corriente, potencia de descarga, flujos de argón (Ar) y de nitrógeno (N₂), presión base y distancia blanco-sustrato, ajustados hasta obtener la fase de CrN estequiométrica. Los valores de distancia blanco-sustrato y flujos de Ar y N₂ fueron variados hasta obtener las características requeridas de los recubrimientos en cuanto a espesor de cada capa (Cr y CrN), identificación de las fases cristalográficas y orientación preferencial de las películas. Los recubrimientos preliminares fueron depositados sobre sustratos de silicio (100), seleccionando las condiciones de depósito que produjeron recubrimientos con buena adherencia y dureza.

Una vez optimizados los parámetros de depósito, los recubrimientos de CrN/Cr fueron depositados en el equipo de sputtering con magnetrón desbalanceado, para ello se empleó una bomba mecánica para realizar prevacío y una turbomolecular para obtener una presión base de $1 \cdot 10^{-4}$ Pa. Para generar el plasma se empleó un blanco de cromo

metálico con 99.99% de pureza en una atmósfera de Ar y N₂ con flujos de 9 sccm y 3 sccm, respectivamente, y con presión de trabajo de 5*10⁻¹ Pa. La descarga se realizó con potencia de ~150 W y corriente de descarga de 0.4 mA. La distancia blanco-sustrato fue de 5 cm y el sustrato no se calentó previamente. El tiempo de depósito de cada capa se ajustó previamente para obtener los valores de periodo (λ) y espesores totales establecidos, como se muestra en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Resumen de las condiciones de depósito de las multicapas de CrN/Cr.

<i>Referencia</i>	<i>Periodo esperado (λ) [nm]</i>	<i>Espesor total esperado (μm)</i>	<i>Número de periodos (N)</i>	<i>Tiempo de depósito Cr (s)</i>	<i>Tiempo de depósito CrN(s)</i>	<i>CrN/Cr N₂/Ar (sccm/sccm)</i>
CrN/Cr1	20	0.2	10	9	18	3/9
CrN/Cr2	100	0.2	2	35	90	3/9
CrN/Cr3	200	0.2	1	70	180	3/9
CrN/Cr4	20	1.0	50	9	18	3/9
CrN/Cr5	100	1.0	10	35	90	3/9
CrN/Cr6	200	1.0	5	70	180	3/9
CrN/Cr7	20	3.0	150	9	18	3/9
CrN/Cr8	100	3.0	30	35	90	3/9
CrN/Cr9	200	3.0	15	70	180	3/9

Previo al depósito de los recubrimientos se hizo pre-sputtering (descarga) con sólo argón durante 30 segundos, con el objetivo de limpiar el blanco y así evitar contaminación en el proceso de deposición. Posteriormente, se depositó la primera capa de cromo, tiempo durante el cual sólo hubo flujo de Ar y no de N₂. Luego, se ubicó el shutter entre el sustrato (ánodo) y el blanco (cátodo), se introdujo el N₂ a la cámara de depósito y se dejó estabilizar el sistema durante 1 minuto antes de retirar el shutter, para dar vía al depósito de la capa de CrN. Una vez transcurrido el tiempo necesario para obtener el espesor de capa deseado, se ubicó nuevamente el shutter entre el sustrato y el blanco, se cerró la válvula que condujo el N₂ y nuevamente se dio espacio durante 1 minuto antes de retirar el shutter y depositar la nueva película de cromo. Este procedimiento se realizó consecutivamente hasta completar los espesores de los recubrimientos.

3.4 DEPÓSITO DE CROMO DURO

Los recubrimientos de cromo duro electrolítico depositados sobre sustratos de acero al carbono A36 se resumen en la tabla 3.4.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.5.1 Espesor

Para facilitar la medición del espesor de los recubrimientos, previo al depósito, se marcó el sustrato con marcador indeleble. Una vez realizado el depósito se retiró dicha marca con acetona obteniendo un escalón para medir el espesor en un perfilómetro DEKTAK 150 con repetibilidad de 6 Å. Las mediciones se realizaron con barrido de

2000 μm , con duración de 120 s, aplicando una fuerza de 1 mg, con perfil de valles y crestas, y resolución de 0.067 $\mu\text{m}/\text{muestra}$, como se muestra en la figura 3.4.

Tabla 3.4. Resumen de las condiciones de depósito de los recubrimientos de cromo duro electrolítico.

<i>Etapa de Proceso</i>	<i>Descripción de las Condiciones de Operación</i>
Desengrase inmersión	Solución desengrasante ADO-1 [®] . Temperatura: 50 °C. Tiempo de inmersión: 15 minutos.
Desengrase electrolítico	Solución desengrasante ADO-3 [®] . Temperatura: ambiente.
Desengrase electrolítico	Tiempo: 2 minutos. Densidad de corriente anódica: 5 A/dm ² .
Neutralizado	Solución de ácido sulfúrico 5 % p/v. Temperatura: ambiente. Tiempo: 5 minutos.
Cromado	Solución de ácido crómico 230 g/L. Catalizador AVAR 70 [®] . Temperatura: 40 °C. Tiempo: 90 minutos. Densidad de corriente catódica: 30 A/dm ² .
Secado	Temperatura: 120 °C. Tiempo: 45 minutos.
Espesor de cromo promedio	30 μm .

[®] Marca registrada. Productos obtenidos de la industria.

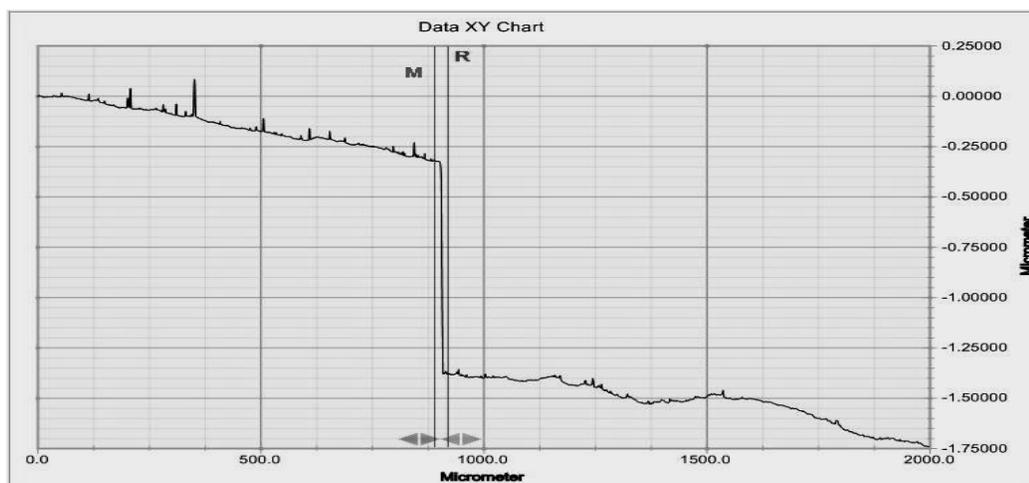


Figura 3.4. Perfilometría de la multicapa de CrN/Cr.

3.5.2 Análisis estructural con XRD

Con un equipo de difracción de rayos X (XRD) X-pertPro Panalytical en el modo haz rasante y en el modo Bragg-Brentano se analizaron el sustrato y los recubrimientos,

antes y después de las pruebas de corrosión, con el fin de establecer las fases presentes. Las mediciones se realizaron con línea monocromática K α del cobre, longitud de onda de 1.540998 Å, intensidad de corriente de 40 mA y una diferencia de potencial de 45 KV. El rango de barrido fue de 10° a 80°, con tamaño de paso de 0.02° en modo continuo.

3.5.3 Morfología superficial y transversal con SEM y TEM

El estudio morfológico del acero AISI 304 a brillo espejo, de los recubrimientos, antes y después de las pruebas electroquímicas, y la morfología de sección transversal se obtuvo mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI QUANTA 200 con detectores de electrones secundarios y retro-dispersados, en alto vacío y con voltaje de 30 KV. Para caracterizar la sección transversal, las multicapas se depositaron sobre obleas de silicio (100) y posteriormente fueron fracturadas. Las micrografías se analizaron con el software xT microscope control versión 2.01. Dependiendo de las propiedades eléctricas y morfológicas de la muestra, es posible alcanzar hasta 260 mil aumentos en alto vacío (muestras conductoras, relativamente planas) y 60 mil aumentos en bajo vacío o modo ambiental.

El estudio de sección transversal de los recubrimientos en multicapa con espesor de 0,2 μ m se realizó en un Microscopio Electrónico de Transmisión Tecnai 20 TW, D345, FP 5020 / 10. Phillips, que permite magnificaciones en pantalla desde 18.5 hasta 620.000, con resolución de 1.8 Amstrong. La tensión de aceleración utilizada fue de 200.000 Volts

3.5.4 Composición química

El análisis químico de los recubrimientos se realizó mediante el equipo de SEM FEI QUANTA 200, con la microsonda EDX que detecta el espectro de emisión de rayos X de cada elemento generado por el haz de electrones sobre la muestra y así mide la concentración de los elementos. Las mediciones se tomaron con voltaje de 20 KV durante 120 segundos.

3.5.5 Topografía con AFM

La rugosidad de los recubrimientos, antes y después de las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica, se obtuvo por medio de microscopia de fuerza atómica en modo de contacto (AFM-C), en un equipo Park Scientific Instruments, modelo AutoProbe CP, con sonda Ultralever de Si $_3$ N $_4$. Posteriormente, las imágenes en 3D se obtuvieron con el software Procesador de Imágenes de Sonda de Barrido (SPIP) versión 5.0.7.

3.5.6 Evaluación de la resistencia a la corrosión

Las pruebas de polarización potenciodinámica y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se aplicaron al sustrato de acero AISI 304 pulido sin recubrimiento, sobre los recubrimientos depositados por UBM y los recubrimientos de cromo duro electrolítico obtenidos directamente de la industria.

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron en las siguientes condiciones:

- Solución a temperatura ambiente de 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN.
- Potencial inicial (E_i): -0.3 V.
- Potencial final (E_f): 1.0 V.
- Velocidad de barrido: 0.5 mV/s.
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.79 cm².
- La medición se realizó después de 45 min de inmersión de la muestra en la solución, permitiendo que el potencial se estabilizara.

Las mediciones se realizaron con un potenciostato marca Gamry Instruments referencia 600. Estas pruebas se desarrollaron basadas en las recomendaciones de la norma ASTM G5 Referencia Estándar del Método de Ensayo Para Mediciones de Polarización Anódica Potenciodinámica y Potencioestática.

Esta solución se eligió basada en investigaciones realizadas sobre recubrimientos cerámicos depositados con PVD [11,77-82] y permite cuantificar los defectos (poros y picaduras) presentes en películas de esta naturaleza, empleando una de solución de 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN, la cual permite una rápida activación del sustrato a través de estos defectos contenidos en el recubrimiento adquiriendo en corto tiempo suficiente densidad de corriente anódica del sustrato localizada en los defectos.

Los ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica se realizaron en las siguientes condiciones:

- Una solución de NaCl al 3% y temperatura ambiente.
- Frecuencia inicial: 100 mHz.
- Frecuencia final: 0.01 KHz.
- Voltaje AC: 10 mV.
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.79 cm².
- Las mediciones se realizaron después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de estar inmersa la muestra en la solución, a fin de evaluar el comportamiento a la corrosión de los diferentes recubrimientos.

La solución de NaCl al 3% empleada para evaluar la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se seleccionó revisando los antecedentes de otras investigaciones sobre CrN en monocapa y en multicapas [8,9,26-30,32,33,36,37].

3.5.6.1 Resistencia a la polarización

La resistencia a la polarización (R_p) mide una sucesión de resistencias reportadas como un solo valor de resistencia final. En los recubrimientos de cromo duro electrolítico y CrN/Cr se obtuvo a partir de las curva potenciodinámicas por ajuste con el software Gamry Echem Analyst de manera que los cambios en la superficie de la muestra, causados por la misma prueba, fueron minimizados.

3.5.6.2 Porosidad

La determinación de la porosidad total (P) de los recubrimientos de cromo duro electrolítico y CrN/Cr se dificulta debido al pequeño tamaño de los defectos en los

recubrimientos, por lo que se ha establecido fórmulas empíricas para determinar este parámetro, como lo es la ecuación (3.1) propuesta por Matthews [83,84]:

$$P = \frac{R_{ps}}{R_{pc}} * 10^{-\left|\frac{\Delta E_{corr}}{\beta_a}\right|} \quad (3.1)$$

Donde R_{ps} es la resistencia a la polarización del sustrato de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento alguno, R_{pc} es la resistencia a la polarización del recubrimiento, ΔE_{corr} es la diferencia entre el potencial de corrosión del recubrimiento y del sustrato y β_a es la pendiente de Tafel anódica obtenida con la técnica de extrapolación Tafel.

3.5.7 Circuitos eléctricos equivalentes.

Los datos EIS se analizaron por ajuste a un modelo de circuito eléctrico equivalente propuesto y constituido por capacitancias y resistencias, con el software Gamry Echem Analyst con el algoritmo del método no lineal de mínimos cuadrados basado en iteraciones.

3.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Para elaborar el diseño de experimentos se realizó una prueba piloto empleando la técnica de polarización potenciodinámica sobre sustratos de acero AISI 304 sin recubrimiento y pulidos hasta brillo espejo. Esto con el objetivo de tener una aproximación mínima necesaria del número de repeticiones para la experimentación. Se emplearon 10 muestras de AISI 304 pulidas con lijas N° 80, 120, 240, 600 y 1200, y con solución de alúmina hasta obtener brillo espejo.

Los parámetros de la prueba piloto fueron:

- Solución a temperatura ambiente de 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN.
- Potencial inicial (E_i): -0.3 V.
- Potencial final (E_f): 1.0 V.
- Velocidad de barrido: 0.5 mV/s.
- Área de la muestra expuesta a la solución: 0.79 cm².
- La medición se realizó después de 45 min de estar inmersa en la solución, de manera que el potencial se estabilice. De esta manera se evaluó la susceptibilidad y densidad de corriente de los diferentes recubrimientos.

La prueba piloto se realizó considerando la mayoría de los parámetros de la norma ASTM G5 Referencia Estándar del Método de Ensayo Para Mediciones de Polarización Anódica, debido a que está sujeto a modificaciones con el fin de reducir/evitar errores experimentales.

Los datos obtenidos se presentan en la tabla 3.5.

Tabla 3.5. Resultados de la prueba piloto.

Probeta N°	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm²)
304-1	-1.20E-03	3.80E-09
304-2	3.65E-02	3.90E-08

Tabla 3.5. (Continuación).

304-3	-1.95E-01	2.16E-08
304-4	-2.84E-02	6.89E-08
304-5	-1.79E-01	1.46E-08
304-6	5.20E-02	3.90E-08
304-7	9.50E-02	1.15E-08
304-8	-1.22E-01	1.67E-08
304-9	-1.51E-01	3.63E-08
304-10	-1.66E-01	6.13E-08

Con los datos obtenidos se determinó la desviación estándar.

Probeta N°	E_{corr} (mV)	I_{corr} (A/cm²)
Desviación estándar	1.1E-01	21.58

Mediante la teoría de diseños factoriales, a partir del valor de desviación estándar hallado y del estudio de los factores y las variables a analizar, ver tabla 3.4, se procedió a establecer el número de repeticiones (n) mínimas necesarias en la experimentación.

Inicialmente se propuso variar el espesor de las multicapas en los niveles de 1 μm , 3 μm y 5 μm , sin embargo, al producir las multicapas de CrN/Cr de 5 μm con periodo de la bicapa de 200 nm se presentó desprendimiento de la misma, posiblemente por el valor de espesor, por lo se sustituyó este nivel por el de 0.2 μm de espesor. Los niveles de periodo de la bicapa se establecieron con base en la literatura sobre multicapas siendo; 10, 50 y 100 nm, sin embargo, por la dificultad en el proceso que implicaba obtener una capa de 5 nm debido al corto tiempo de depósito y, buscando valores de periodo lo suficientemente distanciados para evaluar con claridad su efecto en la resistencia a la corrosión, estos niveles se modificaron por 20 nm, 100 nm y 200 nm como se establece en la tabla 3.6.

En la propuesta del presente estudio también se incluyó dentro de los factores y niveles de experimentación el tiempo de ensayo de las pruebas de impedancia (EIS), no obstante, este no es un factor que intervenga en la producción de las multicapas, razón por la cual sólo se consideraron los niveles de la tabla 3.6.

Tabla 3.6. Factores y niveles de experimentación.

FACTORES	NIVELES
Espesor de las multicapas	0.2 μm
	1 μm
	3 μm

Tabla 3.6. (Continuación).

FACTORES	NIVELES
	20 nm
Periodo de la bicapa CrN/Cr	100 nm
	200 nm

El diseño de experimentos se realizó con un intervalo de confianza del 99 %, $\alpha = 0.01$. Mediante el apéndice V y la tabla 5.7 del libro de Diseño y Análisis de Experimentos de Montgomery, se resuelve la ecuación (3.2) [85]:

$$\phi^2 = \frac{nbD^2}{2ac^2} \quad (3.2)$$

Tabla 3.7. Interacción de los factores A y B.

FACTOR A * FACTOR B	ϕ^2	ϕ	n	a	b	D^2	σ^2	u_1	u_2	β
	3.38	1.837117	1	3	3	0.0119903	0.005329	2	0	
	6.75	2.598076	2	3	3	0.0119903	0.005329	2	9	0,023
	10.13	3.181981	3	3	3	0.0119903	0.005329	2	18	0
	13.50	3.674235	4	3	3	0.0119903	0.005329	2	27	0
	16.88	4.107919	5	3	3	0.0119903	0.005329	2	36	0
	20.25	4.500000	6	3	3	0.0119903	0.005329	2	45	0
	23.63	4.860556	7	3	3	0.0119903	0.005329	2	54	0
	27.00	5.196152	8	3	3	0.0119903	0.005329	2	63	0
	30.38	5.511352	9	3	3	0.0119903	0.005329	2	72	0
	33.75	5.809475	10	3	3	0.0119903	0.005329	2	81	0

De la tabla 3.7 de interacción de los factores involucrados en la experimentación, se concluye que $n = 2$, es decir, el número de repeticiones mínima para poder conocer una tendencia del comportamiento frente a la corrosión de las multicapas, evaluadas mediante las pruebas electroquímicas consideradas desde el planteamiento de este estudio: polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), es 2 en cada uno de los nueve recubrimientos producidos por la técnica UBM. De esta manera, se obtuvieron en total ocho (8) muestras de cada uno de los nueve (9) sistemas de Cr/CrN mediante dos descargas en el equipo UBM para cada combinación de periodo y espesor (de acuerdo con la interacción de los factores de la tabla 3.6), produciendo cuatro (4) muestras por descarga. Sin embargo, por el número de muestras obtenidas fue posible realizar tres (3) repeticiones en cada prueba.

3.6.1 Análisis Anova

Con el desarrollo experimental de evaluación de la resistencia a la corrosión de las multicapas de CrN/Cr depositadas por Sputtering con magnetron desbalanceado, UBM, se pretende confirmar o desvirtuar las siguientes hipótesis para correlacionar la influencia que tiene el valor del periodo y del espesor en los resultados obtenidos.

Para este análisis se utilizó las hipótesis nulas y alternas, las cuales se plantean de la siguiente manera:

Espesor

H₀: El espesor no afecta la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de CrN/Cr depositadas sobre acero AISI 304 mediante UBM, se valida si el valor P es mayor o igual a 0,01 para un nivel de confianza de 99 %.

H1: El espesor afecta la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de CrN/Cr depositadas sobre el acero AISI 304 mediante UBM, se valida si el valor P es menor a 0,01 para un nivel de confianza de 99 %.

Periodo

H₀: El periodo no afecta la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de CrN/Cr depositadas sobre acero AISI 304 mediante UBM, se valida si el valor P es mayor o igual a 0.01 para un nivel de confianza de 99 %.

H1: El periodo afecta la resistencia a la corrosión de las multicapas nanométricas de CrN/Cr depositadas sobre el acero AISI 304 mediante UBM, se valida si el valor P es menor a 0.01 para un nivel de confianza de 99 %.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes etapas del desarrollo experimental del presente trabajo y el análisis de los mismos.

4.1 SUSTRATOS

Para evaluar la resistencia a la corrosión de las multicapas de CrN/Cr se empleó como sustrato acero inoxidable AISI 304, analizando su composición química mediante el método de chispa. Estos resultados se presentan en la tabla 4.1, confirmando el contenido de Cr (18.76 %) y Ni (8.09 %) característico de los aceros inoxidables austeníticos.

Tabla 4.1. Composición química del acero inoxidable AISI 304.

%	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
AISI 304	0.041	1.18	0.034	0.0043	0.433	18.76	8.09	Bal.

El sustrato de AISI 304 también se caracterizó mediante difracción de rayos X (XRD), cuyo patrón de difracción se presenta en la figura 4.1. En éste se observan los planos (111) y (200) correspondientes a la austenita (γ -Fe) en las posiciones 43.58° y 50.62° , al igual que el plano (011) de la martensita obtenida por el proceso de laminado en frío como se confirmó mediante microscopía óptica (ver anexo A). Estos resultados corresponden con los obtenidos por Karimi et al. [86] y por Olaya [64] en la caracterización del AISI 304.

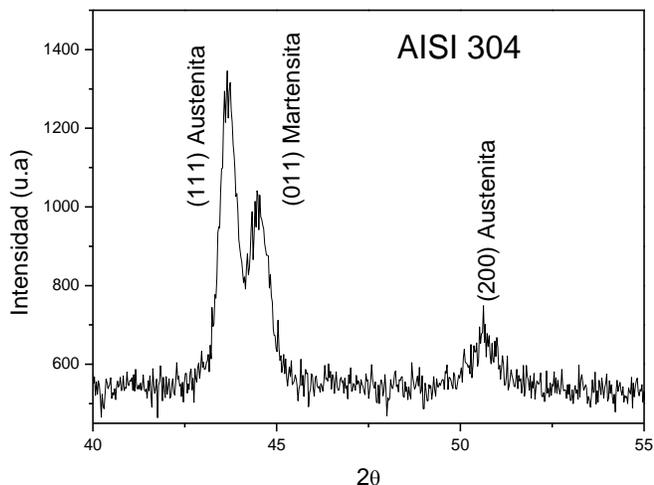


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X del acero inoxidable AISI 304.

Debido a que los recubrimientos de cromo duro electrolítico se fragmentan al depositarlos sobre aceros inoxidables, se eligió como sustrato el acero estructural ASTM A36 para evaluar la resistencia a la corrosión de estos y comparar los resultados con los obtenidos para las multicapas de Cr/CrN. En la figura 4.2 se presenta el patrón de difracción de rayos X del ASTM A36, en el que se observa el plano (110) correspondiente al hierro, de acuerdo con las cartas PC-PDF 6-696 [87].

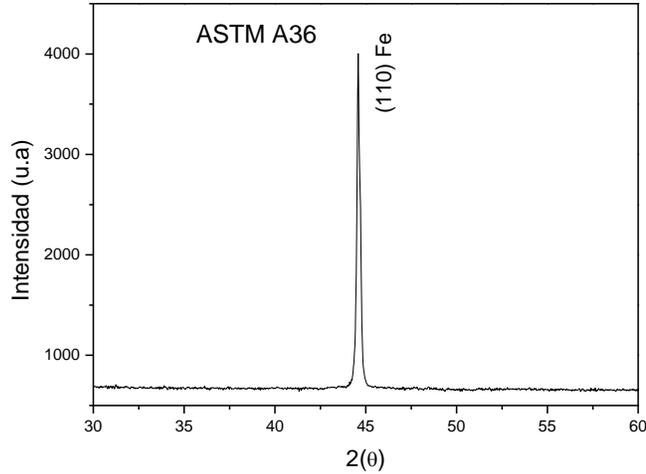


Figura 4.2. Patrón de difracción de rayos X del acero estructural ASTM A36.

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE Cr Y CrN

4.2.1 Caracterización de películas delgadas de Cr

Previo a la producción de las multicapas se depositaron recubrimientos de Cr sobre sustratos de silicio (100) para caracterizar su microestructura mediante las técnicas de XRD y AFM. En la figura 4.3 (a) se presenta el patrón de difracción para el Cr, en el que se observa la presencia de la fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) del plano (110) en la posición 44.39°, lo que coincide con las cartas PC-PDF 6-694 [87] y con los resultados obtenidos por J. Romero et al. [6] y A. Lousa et al. [8] de la figura 4.3 (b), siendo la orientación preferencial (200).

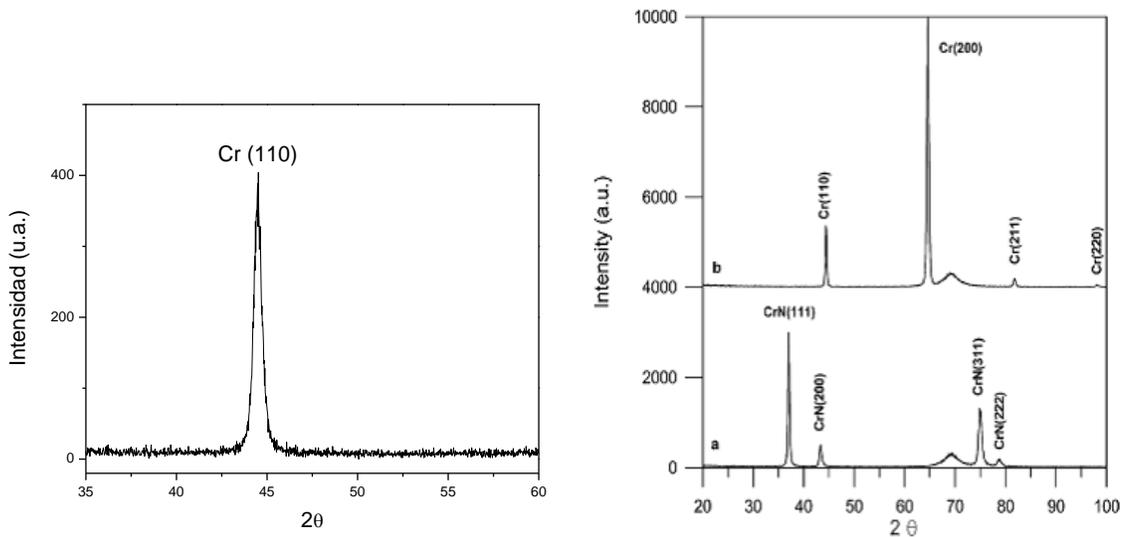


Figura 4.3. Patrón de difracción de rayos X: (a) de la monocapa de Cr y (b) monocapas de Cr y CrN (tomado de [6]).

En la figura 4.4 se muestra la topografía tomada mediante AFM del recubrimiento de Cr, con rugosidad de 2.87 nm y espesor aproximado de 630.69 nm, en la que en general se observa una morfología densa y homogénea.

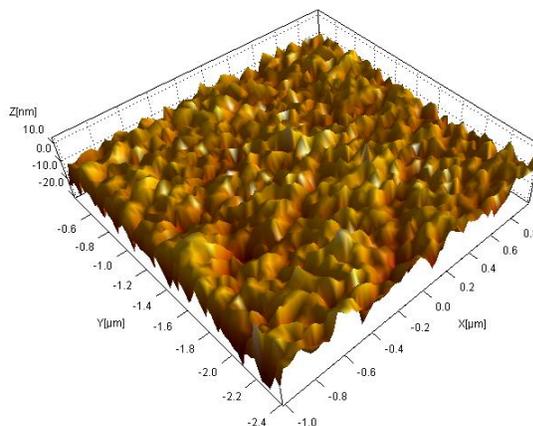


Figura 4.4. Micrografía AFM de la monocapa de Cr.

4.2.2 Caracterización de Películas Delgadas de CrN

Los recubrimientos de CrN depositados sobre sustratos de silicio (100), al igual que los de Cr, fueron caracterizados mediante XRD y AFM. En la figura 4.5 se presenta el patrón de difracción del CrN, en el que se identifica una orientación mixta en las direcciones (111) y (200) de la fase cristalina FCC en las posiciones 37.53° y 43.77° respectivamente. Lo que concuerda con las cartas PC-PDF 11-65 [87] y con los resultados obtenidos por J. Romero et al. [6] y A. Lousa et al. [8] como se muestra en la figura 4.3 (b).

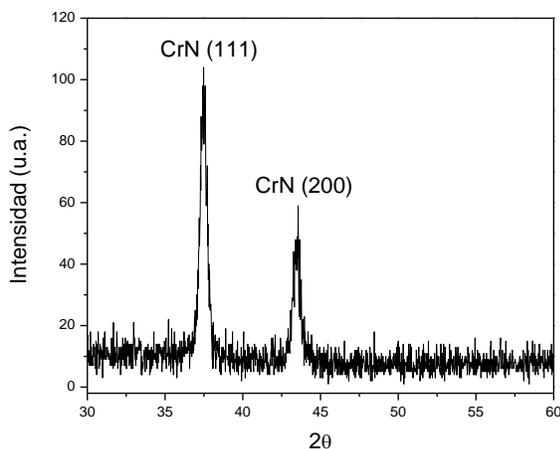


Figura 4.5. Patrón de difracción de rayos X de la monocapa de CrN.

En la figura 4.7 se presenta la topografía tomada mediante AFM para el CrN, con rugosidad aproximada de 43.95 nm y espesor de 163.00 (+/-7.57 nm),

significativamente mayor a la obtenida para la monocapa de Cr. En general se presenta una morfología densa y compacta.

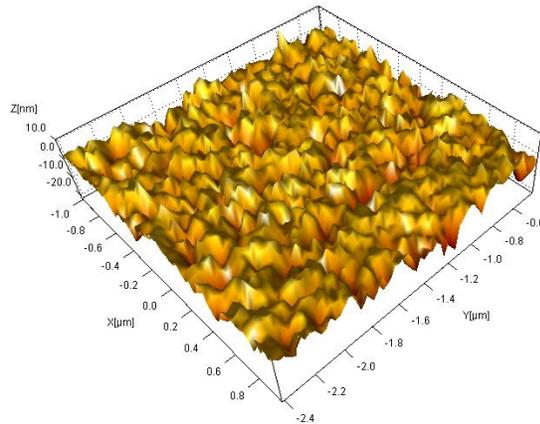


Figura 4.6. Micrografía AFM de la monocapa de CrN.

Como se observa en los patrones de difracción de rayos X de la figura 4.7, los planos (111) de la austenita (γ -Fe) y (200) de la ferrita (α -Fe) correspondientes al acero inoxidable AISI 304, y los (200) del CrN y (110) del Cr de las multicapas y el recubrimiento de cromo duro (para el caso del Cr) se solapan debido a que sus posiciones 2θ están muy próximas siendo éstas: 43.58° , 44.49° , 43.77° y 44.39° respectivamente.

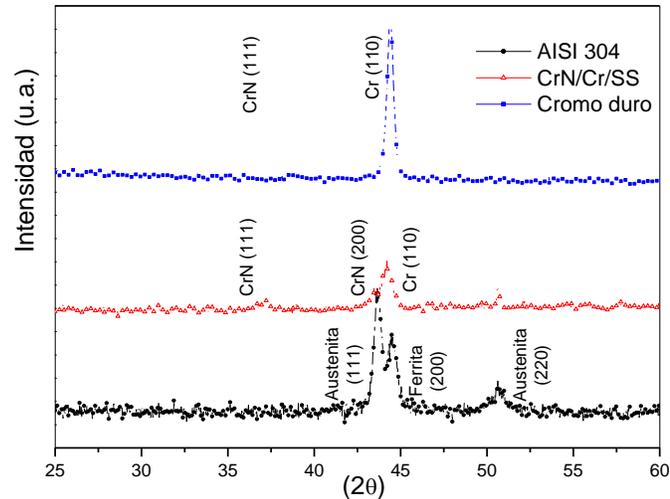


Figura 4.7. Patrón de difracción de rayos X de CrN/Cr, cromo duro y AISI304.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE CrN/Cr

4.3.1 Espesor del recubrimiento

La medición del espesor de las multicapas mediante perfilometría, se realizó tomando tres valores para cada muestra. De esta manera se determinó un valor promedio tal como se resumen en la tabla 4.2, en los que se observa la tendencia a obtener menores valores a los calculados de acuerdo con los parámetros de optimización del sistema, lo que se debió a un posible desajuste de las condiciones de depósito a medida que el tiempo del proceso avanzaba. Esto se confirma con los menores valores de desviación estándar correspondientes a los recubrimientos de menor espesor (0.2 μm).

Tabla 4.2. Espesor promedio de las multicapas.

Referencia	Espesor Medido [nm]			Promedio [nm]	Espesor [μm]	Desviación estándar
CrN/Cr1 20-0.2	204	200	205	203.00	0.20	2.65
CrN/Cr2 100-0.2	209	186	189	194.67	0.19	12.50
CrN/Cr3 200-0.2	196	206	210	204.00	0.20	7.21
CrN/Cr4 20-1	1043	1010	987	1013.33	1.01	28.15
CrN/Cr5 100-1	930	984	950	954.67	0.95	27.30
CrN/Cr6 200-1	936	911	898	915.00	0.92	19.31
CrN/Cr7 20-3	2984	2938	3027	2983.00	2.98	44.51
CrN/Cr8 100-3	2947	2982	2936	2955.00	2.96	24.02
CrN/Cr9 200-3	2929	2895	2937	2920.33	2.92	22.30

4.3.2 Difracción de rayos X

En la figura 4.8 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las multicapas variando el espesor total y el número de bicapas. En general, no se observan señales que revelen la presencia de Cr_2N . Se identifican de la fase cristalina FCC del nitruro de cromo las direcciones (111) y (200) en las posiciones 37.53° y 43.77° respectivamente, y la fase BCC del cromo en el plano (110) en la posición 44.39° , lo que coincide con las cartas PC-PDF 11-65 y 6-694 [87], respectivamente. Es probable que el plano (111) de la austenita ($\gamma\text{-Fe}$) sea traslapado por el Cr (110) y el CrN (200) a medida que se incrementa el espesor y se reduce el periodo, es decir, con el mayor número de interfaces. Esto como consecuencia de que sus posiciones 2θ se encuentran muy próximas siendo; 43.58° , 44.39° y 43.77° , respectivamente [87].

En esta misma figura para el CrN con fase cúbica en el plano (111), para CrN/Cr1 a CrN/Cr6, se observan pequeñas contribuciones que desaparecen para los periodos de

100 nm y 20 nm sin afectar el cambio de espesor, mientras que para CrN/Cr8 y CrN/Cr9 el pico correspondiente se presenta con mayor claridad sin ser muy intenso. Por el contrario para el plano (200) del CrN, el pico se presenta más definido e intenso en los recubrimientos con menor espesor y menor periodo de la bicapa. Con la reducción del periodo la posición de los picos sufre una desviación hacia menores valores de 2θ , indicando la presencia de esfuerzos residuales compresivos en las capas de CrN, algo usual en películas cristalinas depositadas mediante la técnica de sputtering, como lo indican en sus estudios de multicapas de CrN/Cr J. Romero et al. [6] y A. Lousa [16]. Además se debe considerar que la inserción de átomos de nitrógeno incrementa la no uniformidad en los esfuerzos presentes, generando el ensanchamiento del pico principal.

El Cr con fase cúbica en el plano (110) se presenta con mayor claridad para los recubrimientos con mayor espesor y periodo de la bicapa (CrN/Cr5, CrN/C6, CrN/C8 y CrN/Cr9), en tanto para periodos de 20 nm la reflexión no se puede excluir y el pico correspondiente al CrN (200) podría traslaparla, lo que de acuerdo con los estudios de J. Romero et al. [6] en estructuras de multicapas para rangos nanométricos con pequeños desajustes probablemente se relaciona con un desorden estructural ocasionado por la rugosidad de las interfaces.

También se aprecia la evolución de los planos de difracción del CrN (200) y del Cr (110) con el incremento de la intensidad y la reducción del número de bicapas, es decir, con el aumento del periodo L_0 que implica un tamaño de grano más fino, sugiriendo mayor cristalinidad en estos recubrimientos [6].

La contribución de la austenita en el plano (111) se reduce con el incremento del espesor de las multicapas y probablemente es traslapada por el CrN (200) y el Cr (110). Una tendencia similar se presenta para la austenita (100).

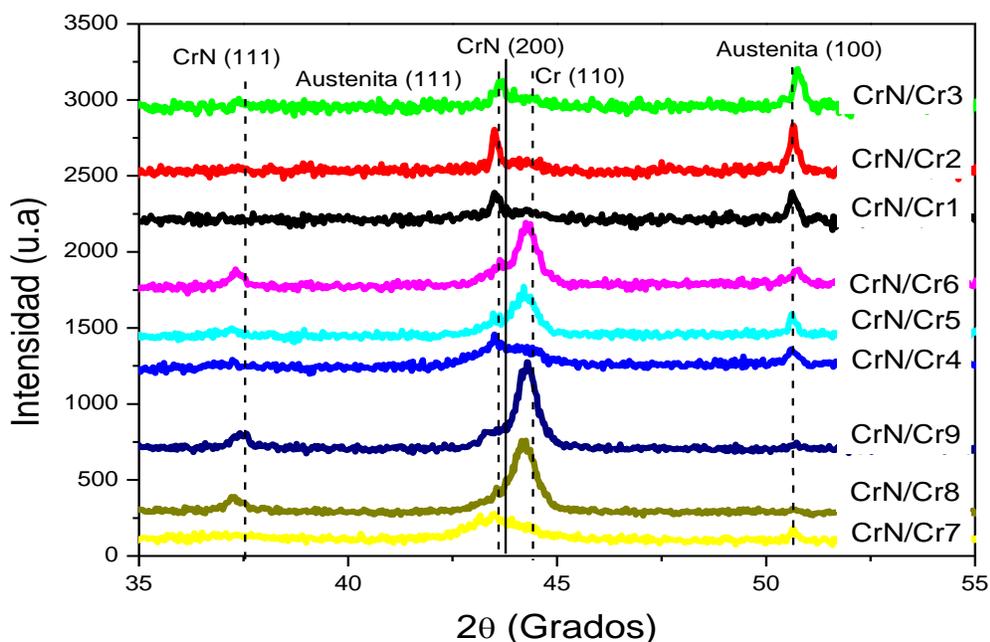


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos X las multicapas de CrN/Cr, variando el número de bicapas.

4.3.3 Microscopía electrónica de barrido

En la figura 4.9 se presentan las imágenes SEM de los recubrimientos en función del número de bicapas y del espesor total. En general se observó un cambio de rugosidad con el aumento del espesor y el incremento del periodo de la bicapa. Inicialmente se debe considerar que la rugosidad del recubrimiento reproduce parcialmente la rugosidad del sustrato, causada por el proceso de pulido, como ha sido reportado [9].

El incremento de la rugosidad con el número de interfaces se relaciona con la intermezcla de las capas debido a la interdifusión de parte del nitrógeno, lo que contribuye a incrementar el espesor y la rugosidad de las interfaces, de acuerdo con estudios de nanomulticapas de CrN/Cr [6]. Por otra parte, J. Creus et al. [88] concluye que las multicapas presentan estructura superficial más fina y homogénea caracterizada por una morfología nodular parcialmente interconectada y separadas por cavidades, con rugosidad que incrementa con el número de interfaces, lo que resulta coherente con las imágenes SEM presentadas en la figura 4.9, donde estas características de nódulos se observan con mayor claridad para los recubrimientos con espesor de 3 μm , los cuales mostraron la mayor rugosidad superficial para todos los periodos de bicapa evaluados. Contrario a los resultados obtenidos en este estudio, otras investigaciones sobre multicapas depositadas por Sputtering balanceado (BM) [96] muestran que la rugosidad superficial incrementa con el periodo de la bicapa debido al mayor tamaño de grano y mayor grado de cristalización, lo que en este estudio no se presentó, como se confirma con los valores de rugosidad medida mediante AFM que se resumen en la tabla 4.3.

En general, la morfología superficial de los recubrimientos se caracteriza por una estructura lisa, compacta y homogénea, sin evidencia de micro-gritetas y en la que se observa algunas pocas picaduras y micro-poros.

Las características morfológicas con formas irregulares se presentaron principalmente en los recubrimientos CrN/Cr2 y CrN/Cr3, con espesor de 0.2 μm y periodo de bicapa de 100 nm y 200 nm. Probablemente debido al efecto sombra.

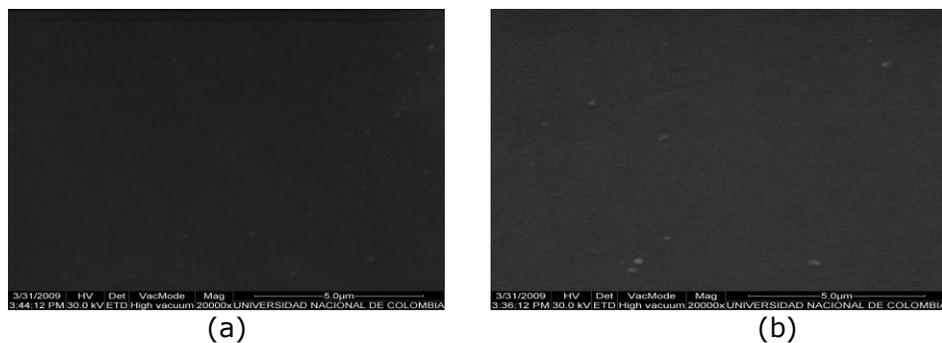
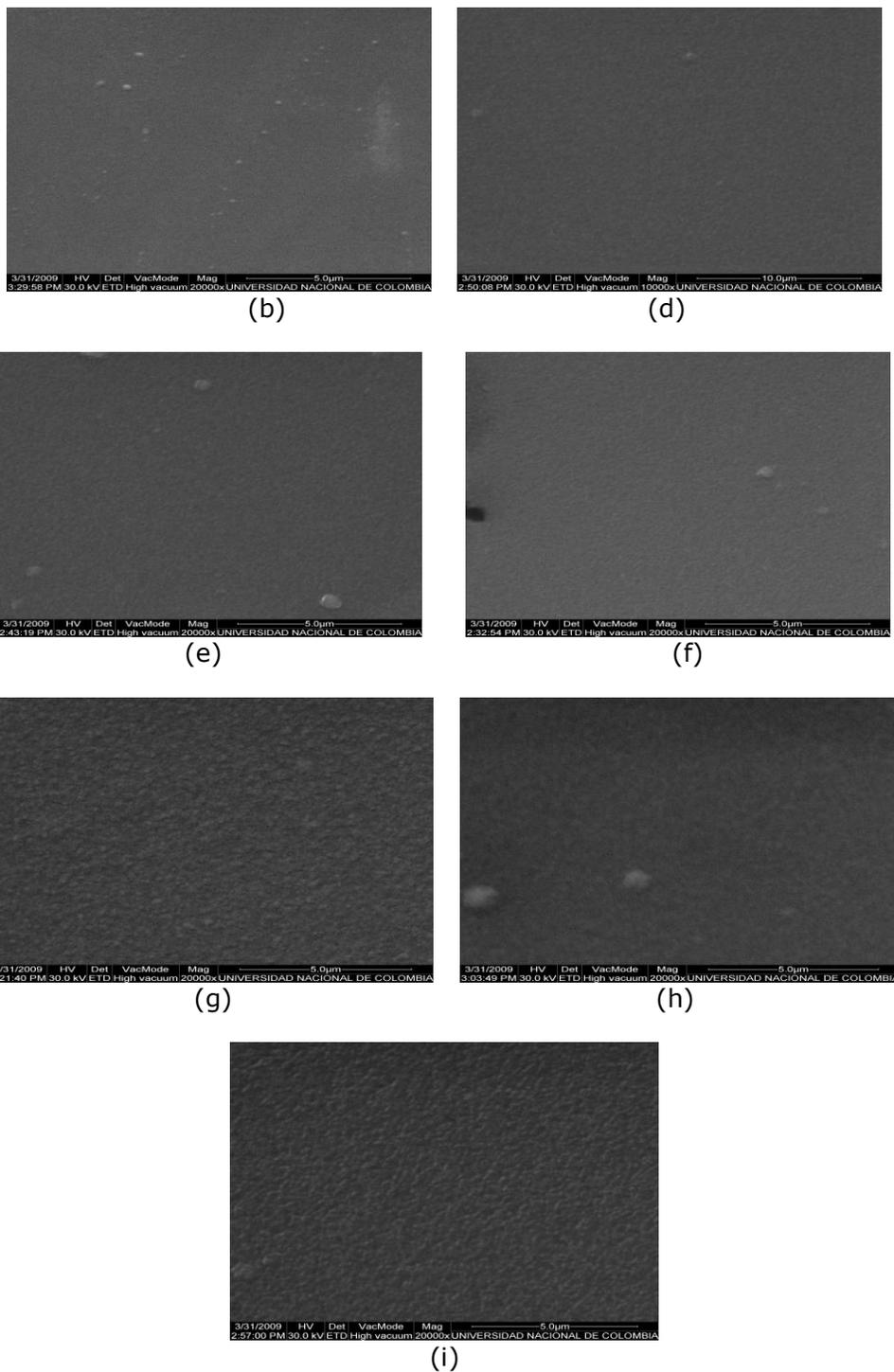


Figura 4.9. Imágenes SEM de la morfología superficial de las multicapas: (a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr2, (c) CrN/Cr3, (d) CrN/Cr4, (e) CrN/Cr5, (f) CrN/Cr6, (g) CrN/Cr7, (h) CrN/Cr8, (i) CrN/Cr9

Figura 4.9. (Continuación)



4.3.4 Microscopía de fuerza atómica

En la figura 4.10 se presentan las imágenes topográficas de las multicapas, obtenidas mediante AFM en modo contacto, en las que se alcanza a apreciar que al incrementar

el espesor de la película y disminuir el periodo de la bicapa, se obtiene mayor rugosidad, lo que se confirma con el análisis cuantitativo de la tabla 4.3. Esto se atribuye a la interdifusión de parte del nitrógeno y a la formación de nódulos [6,87], como se comentó en las imágenes SEM.

Los valores de rugosidad para las multicapas con espesor de 0.2 μm y 3 μm incrementaron con el número de interfaces, es decir, con el espesor y con la reducción del periodo de la bicapa, lo que es coherente con lo reportado en estudios sobre multicapas de Ti/TiN por S.J. Bull et al. [88] y M. Flores et al. [39], Al/Cr por J. Creus et al. [87] y CrN/Cr [6,17,41]. En estos trabajos se observó que para menores periodos no se presenta renucleación y el tamaño de grano es relativamente grande, lo que en parte explica el comportamiento de rugosidad que presentaron los recubrimientos de CrN/Cr, que junto con la interdifusión intersticial de nitrógeno dentro de la matriz de Cr también puede afectar el espesor y la rugosidad de las interfaces [17], lo que es coherente con los parámetros de red para el Cr y el CrN de $a = 2.88 \text{ \AA}$ y $a = 6.18 \text{ \AA}$, respectivamente, como también lo ha reportado C. Rebholz et al. [24].

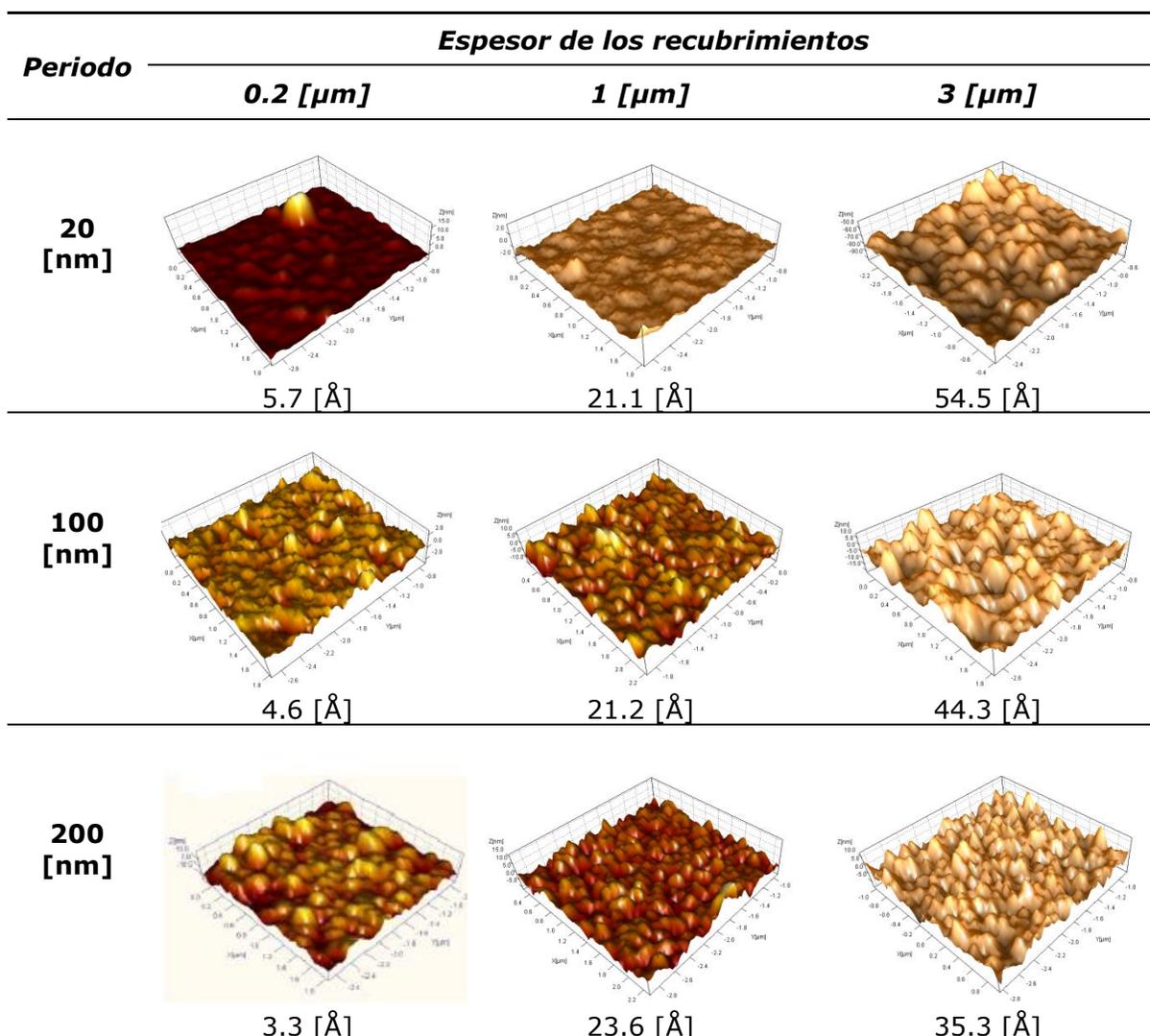


Figura 4.10. Imágenes AFM de las multicapas variando espesor y periodo.

Este comportamiento también se puede explicar a partir del mecanismo de crecimiento propuesto, el *modelo de Volmer-Weber*, en el que los átomos tienden a condensarse y formar pequeños núcleos creando aglomerados o islas que coalescen para finalmente formar una capa continua, como se expuso en la sección 2.4.4. Probablemente en los recubrimientos con periodo de la bicapa de 200 nm la rugosidad disminuye al ser más continua la película en comparación con la superficie obtenida para periodos de 20 nm, donde se presentó la mayor rugosidad y, posiblemente, el efecto sombra fue mayor debido al menor tiempo de depósito requerido con respecto a los otros periodos evaluados (100 y 200 nm).

De esta manera, la suma del espesor de las interfaces por efecto de la interdifusión de parte del nitrógeno contenido en la cámara de sputtering, la no renucleación, el tamaño de grano relativamente grande en los recubrimientos con periodo de bicapa de 20 nm y el mecanismo de crecimiento propuesto contribuyeron a que la rugosidad de los recubrimientos de CrN/Cr incrementara con el número de interfaces, como se evidencia en la tabla 4.3.

Sin embargo, en los recubrimientos con espesor de 1 μm la tendencia fue contraria, es decir, la rugosidad incrementó con la reducción del número de interfaces (el aumento del periodo), lo que probablemente se deriva de la suma de los efectos del desajuste en los parámetros de deposición, la rugosidad del sustrato y en la medición.

Tabla 4.3 Rugosidad de las multicapas medidos por AFM.

Periodo	Espesor de los recubrimientos		
	0.2 [μm]	1 [μm]	3 [μm]
20 [nm]	5.7 +/- 1.4 (\AA)	21.1 +/-1.7 (\AA)	54.5 +/-8.5 (\AA)
100 [nm]	4.6 +/- 0.6 (\AA)	21.2 +/-3.6 (\AA)	44.3 +/- 5.2 (\AA)
200 [nm]	3.3 +/- 1.5 (\AA)	23.6 +/-3.1 (\AA)	35.3 +/-1.9 (\AA)

4.3.5 Sección transversal mediante SEM

En la figura 4.11 se presentan las imágenes de sección transversal de los recubrimientos en multicapa de CrN/Cr depositados sobre sustratos de silicio (100), que posteriormente fueron fracturados para ser observados mediante microscopía electrónica de barrido.

Las micrografías confirmaron la obtención de la microestructura en multicapas, donde las zonas blancas corresponden a Cr y las grises a CrN. En los recubrimientos con periodo de la bicapa de 100 nm y 200 nm se aprecian definidas las capas (ver figura 4.11 (c) a (f)), no obstante en los de 20 nm (ver figura 4.11 (a) y (b)) no se observó esta estructura debido a la resolución del equipo SEM empleado, razón por la que en la figura 4.12 se presenta la micrografía TEM de CrN/Cr1, con la que se confirma la estructura en multicapas para las películas con este valor de periodo.

Para todas las multicapas la primera capa depositada fue Cr. En el sustrato de AISI 304 esta primera capa "amortigua" las tensiones que se generan del desajuste de estructura cristalina y, con ello, de las propiedades mecánicas por la presencia de dislocaciones entre el sustrato y la capa cerámica, lo que genera altos esfuerzos residuales de acuerdo con Q. Zhang y otros autores [28,38]. De esta manera se logra

mejorar la adhesión que se debe a la reducción de esfuerzos residuales en estos recubrimientos, tal como lo estudió S.J. Bull en 1996 [89].

En general las muestras se caracterizaron por una microestructura en multicapas densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles. Esta estructura compacta probablemente se obtuvo por el incremento en la movilidad de los adátomos y la difusividad a través de la transferencia directa de energía cinética de los iones que llegan a la superficie del sustrato. Este mecanismo permite la formación de nuevos sitios de nucleación, con lo que disminuye la cantidad de poros y espacios vacíos presentes en los recubrimientos [13,28,39]. Ahora bien, las interfaces actúan como barreras para el desplazamiento de dislocaciones que son las generadoras de deformación plástica en los materiales, a la vez que bloquean la propagación de las micro-grietas causantes de la fractura de los cerámicos y reducen drásticamente la tendencia a formar poros, incrementando la capacidad del recubrimiento para disipar energía antes de perder su carácter de protección contra la corrosión [9,26,39,90].

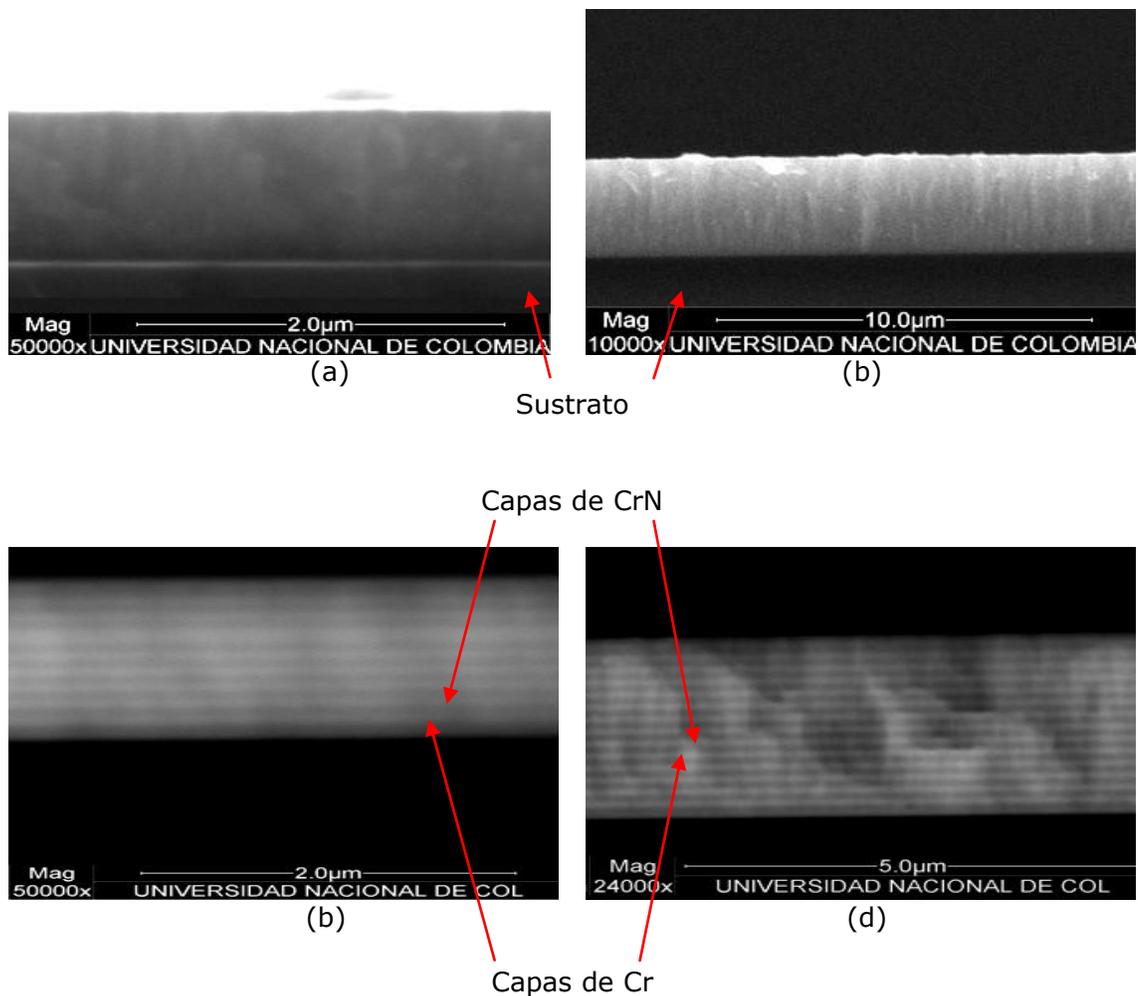


Figura 4.11. Imágenes SEM de sección transversal de las multicapas: (a) CrN/Cr4, (b) CrN/Cr7, (c) CrN/Cr5, (d) CrN/Cr8, (e) CrN/Cr6, (f) CrN/Cr8.

Figura 4.11. (Continuación)

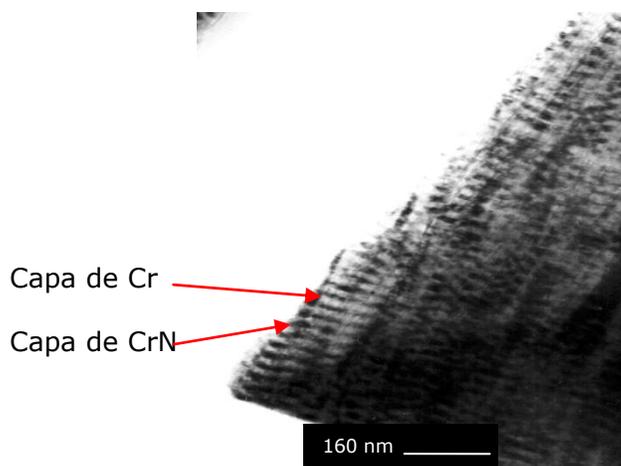
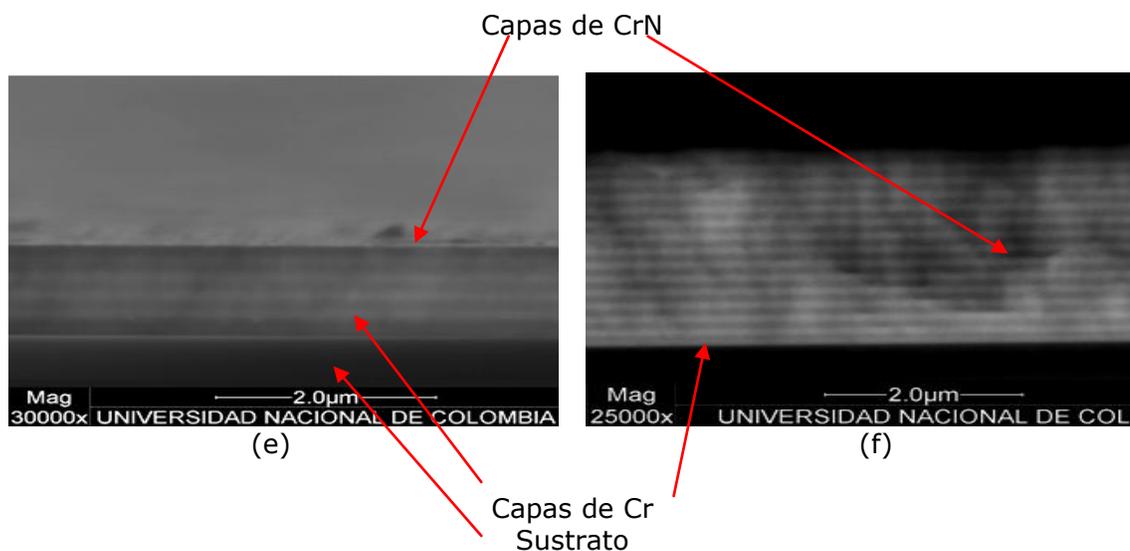


Figura 4.12 Imagen TEM de la multicapa de CrN/Cr1.

4.3.6 Análisis de composición química

Mediante sonda EDX se realizó el análisis químico cualitativo de las multicapas de CrN/Cr. Estos resultados tienen alta influencia de la composición del acero AISI 304 debido al valor del espesor, particularmente en las películas con 0.2 μm, donde el porcentaje de hierro presente llega a ser hasta del 60% en peso, mientras para los recubrimientos con mayor espesor este valor no supera el 10%, lo que indica que el sustrato incide en el cálculo de la composición química. En la figura 4.13 se presenta el espectro EDX representativo para las multicapas en el que se aprecia la presencia de N, Cr y trazas de Fe y O.

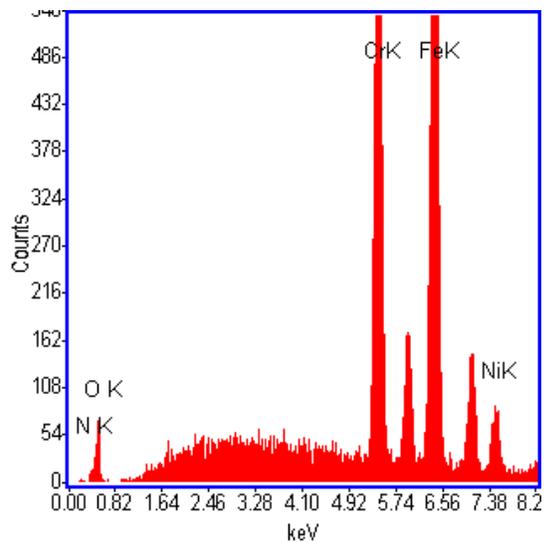


Figura 4.13. Espectro EDX de las multicapas de CrN/Cr.

4.4 PRUEBAS ELECTROQUÍMICAS

La evaluación de la resistencia a la corrosión de las multicapas de CrN/Cr depositadas sobre el sustrato de acero inoxidable AISI 304, del sustrato sin recubrimiento y de los recubrimientos de cromo duro depositado sobre acero estructural ASTM A36 producidos por deposición electroquímica, se realizó mediante pruebas electroquímicas de polarización potenciodinámica en una solución de 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN y de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en una solución a temperatura ambiente de NaCl al 3 % p/p, ambas a temperatura ambiente.

4.4.1 Polarización potenciodinámica

De las pruebas de polarización potenciodinámica realizadas para cada uno de los recubrimientos, se presentará una curva de polarización representativa de su comportamiento electroquímico. En las figuras 4.14 a 4.16 se muestran en forma comparativa las curvas Tafel para los diferentes sistemas en estudio. En el sustrato de acero inoxidable y el recubrimiento de cromo duro se observa una zona activa - pasiva, es decir, presentan claramente la densidad de corriente crítica, zona en la que inicia el proceso de pasivación, como se explica en la sección 2.9.1. El recubrimiento de cromo duro se caracteriza por la menor resistencia a la corrosión debido, en parte, a su estructura de nódulos [94,95] que permite una fácil difusión del electrolito hacia el sustrato.

Las curvas potenciodinámicas de las multicapas se caracterizan por una amplia zona activa sin evidencia de pasivación y con potenciales de corrosión positivos que indican menor actividad electroquímica, menor tendencia termodinámica y mayor resistencia a iniciar la corrosión con respecto al sustrato y al recubrimiento de cromo duro, que presentan valores negativos de E_{corr} . La densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), para las multicapas se reduce de dos a tres órdenes de magnitud con respecto al sustrato de AISI 304 y en cuatro a cinco órdenes de magnitud con respecto al cromo duro electrolítico.

El menor valor de I_{corr} que se observa en la figura 4.14 y en la tabla 4.4, para el sistema en multicapa CrN/Cr1, seguramente, es debido al mayor número de interfaces y a la formación de una estructura más compacta que limita los caminos de acceso del electrolito corrosivo hacia la interfaz sustrato/recubrimiento, lo que es consistente con otros estudios de corrosión en multicapas [9,30,91-93], y a la influencia que el AISI 304 tiene en el sistema al actuar como soporte activo. Este aspecto se analiza en detalle más adelante.

En la tabla 4.4 se enlistan los valores de I_{corr} , E_{corr} , resistencia a la polarización (R_p) y porcentaje de porosidad (P) (ver desviación estándar en el anexo B), en la que se aprecia que el porcentaje de porosidad para las multicapas incrementa con el periodo (λ) y a la vez se reduce en un orden de magnitud con respecto al cromo duro electrolítico, lo que confirma el efecto de las interfaces sobre la cinética del proceso (para un mismo espesor de película) y la mayor eficiencia de la estructura en multicapas para incrementar la resistencia a la corrosión.

En esta misma tabla también se observa un ligero incremento del valor de E_{corr} con el aumento del periodo, indicando un comportamiento menos activo. Esto puede ser explicado si se considera que la última capa del recubrimiento es de CrN, y se conoce que los nitruros de metales de transición son inertes al ataque químico, es decir, reducen la reactividad química del sistema. Es así como con el incremento del espesor de la capa de CrN se espera que se retarde la difusión del electrolito hacia el sustrato a través de sus defectos, lo que concuerda con trabajos realizados con recubrimientos de CrN en los que se destaca la habilidad que posee para formar una película pasiva sobre la superficie [30,40,90,96].

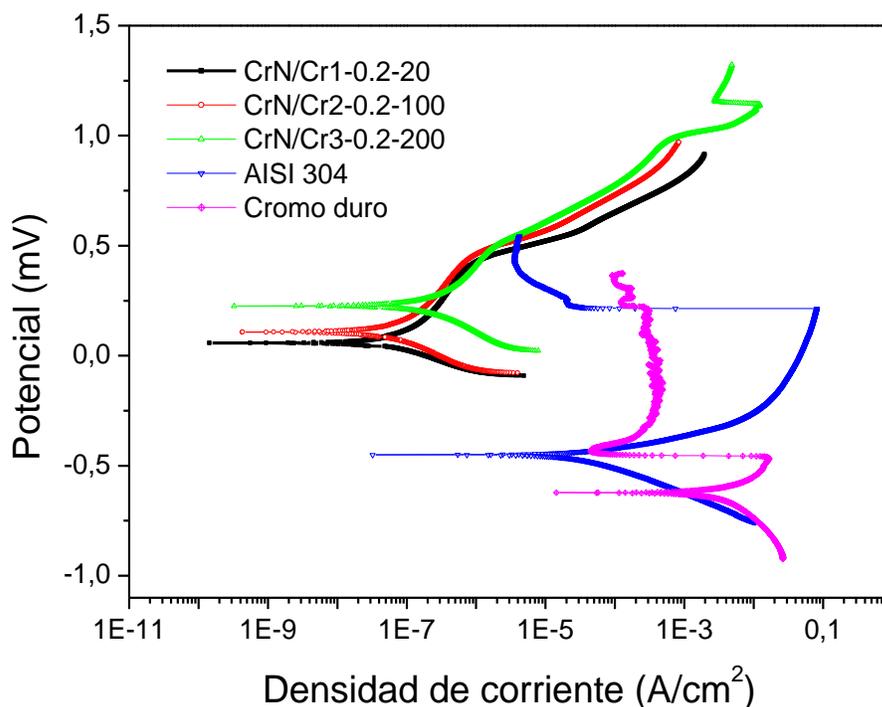


Figura 4.14. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr1, CrN/Cr2 y CrN/Cr3.

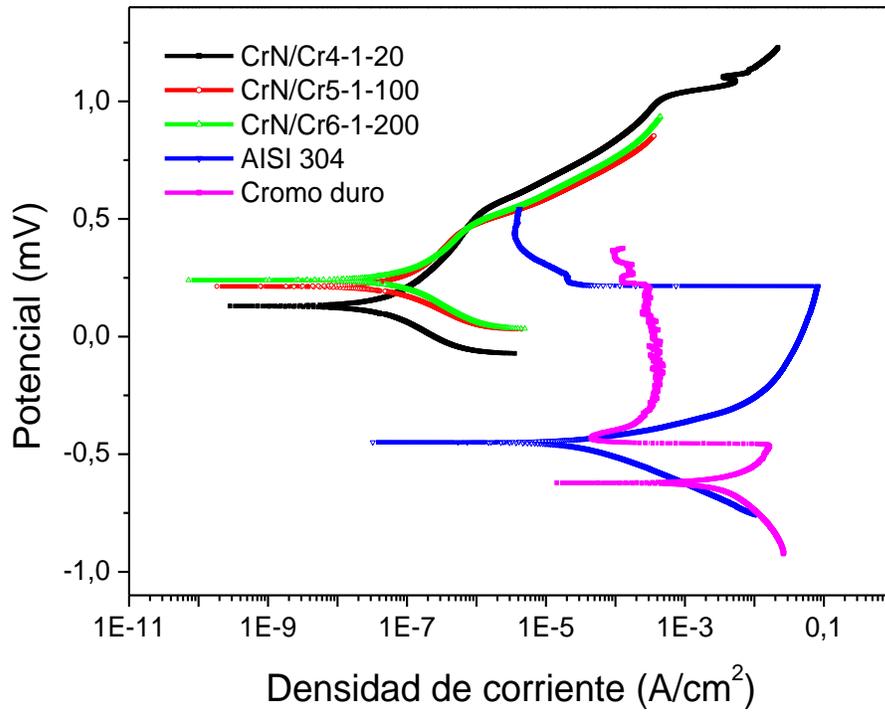


Figura 4.15. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr4, CrN/Cr5 y CrN/Cr6.

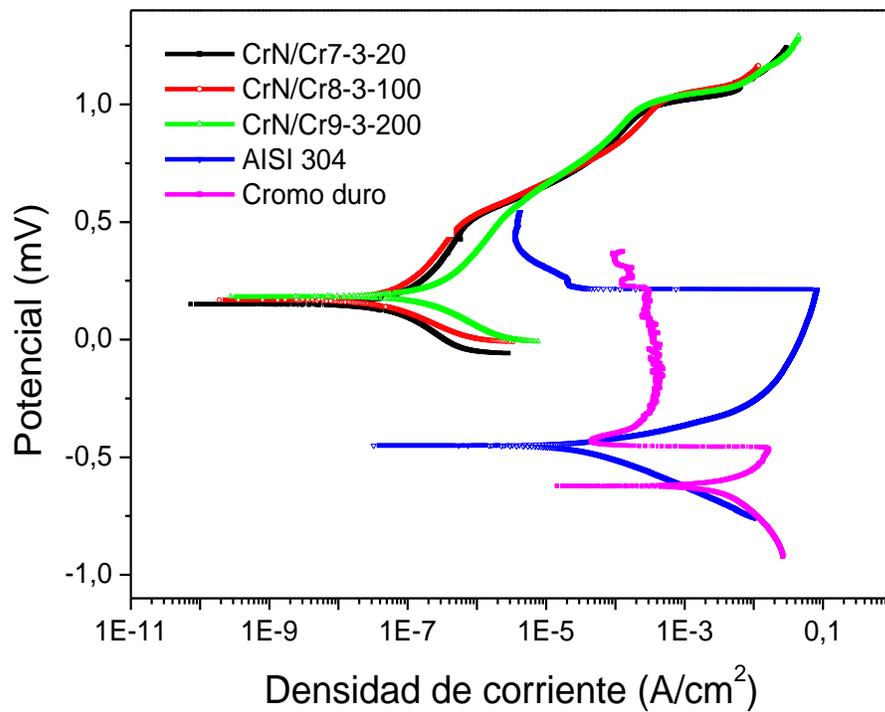


Figura 4.16. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr7, CrN/Cr8 y CrN/Cr9.

Tabla 4.4. Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para el AISI 304, el cromo duro y las multicapas de CrN/Cr.

Muestra	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA/cm²)	R_p (ohms/cm²)	Porosidad (P) (%)
AISI 304	-4.5E+02	9.8E+04	5.7E+01	-
Cromo duro	-6.2E+02	7.0E+06	5.1E+03	1.3E-01
CrN/Cr1 20-0.2	6.5E+01	8.9E+01	8.0E+05	2.8E-02
CrN/Cr2 100-0.2	1.4E+02	1.2E+02	4.6E+05	4.1E-02
CrN/Cr3 200-0.2	2.2E+02	1.6E+02	3.7E+05	9.0E-02
CrN/Cr4 20-1	1.3E+02	1.1E+02	6.2E+05	3.1E-02
CrN/Cr5 100-1	1.6E+02	1.3E+02	8.7E+05	3.0E-02
CrN/Cr6 200-1	1.6E+02	2.0E+02	3.4E+05	6.8E-02
CrN/Cr7 20-3	1.3E+02	1.3E+02	7.0E+05	3.6E-02
CrN/Cr8 100-3	1.4E+02	1.6E+02	5.5E+05	4.2E-02
CrN/Cr9 200-3	1.5E+02	1.9E+02	4.4E+05	6.2E-02

E_{corr} es el potencial de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, R_p es la resistencia a la polarización y P es la porosidad total de recubrimiento.

En las figuras 4.17 a 4.19 se presentan en forma comparativa las curvas Tafel de las multicapas en función del espesor, el sustrato de acero AISI 304 y el recubrimiento de cromo duro electrolítico. Para las multicapas con $\lambda = 20$ nm el potencial y la velocidad de corrosión, así como la porosidad incrementan con el mayor número de interfaces (mayor espesor) como se observa en la figura 4.17 y en la tabla 4.5. Aunque CrN/Cr1 contiene el menor número de interfaces, el comportamiento activo del sustrato que está determinado por sus propiedades pasivantes, conlleva a la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3) al entrar en contacto con el electrolito a través de los micro-poros y espacios vacíos propios del recubrimiento, depositándose en los mismos y contribuyendo a la obstrucción de estos caminos de difusión [8,9], e incrementando la resistencia a la corrosión del sistema sustrato/recubrimiento al reducir su porcentaje de porosidad. Contrario a lo esperado, debido al mayor número de interfaces, CrN/Cr7 muestra el mayor porcentaje de porosidad a causa del incremento de espesor y por tanto de longitud que debe recorrer el medio corrosivo hasta la interfaz con el sustrato, lo que genera que la probable pasivación y posterior obstrucción de los caminos de difusión tarde más en comparación con CrN/Cr1 con espesor de 0.2 μm .

En la figura 4.18, para las multicapas con $\lambda = 100$ nm, no se observa correlación entre el incremento del espesor y los valores de E_{corr} , los cuales incrementan mientras los porcentajes de porosidad se reducen. Es así como CrN/Cr8, con espesor 3 μm , presenta el menor potencial de corrosión y el mayor porcentaje de porosidad como se resume en la tabla 4.6. Por lo contrario, CrN/Cr5, con espesor de 1 μm , presenta el más alto valor de E_{corr} y la menor P, lo que concuerda con otros estudios en los que

este comportamiento resulta de la disminución de defectos como micro-poros, espacios vacíos y el mayor número de micro-grietas bloqueadas por las interfaces [8,9,36,83,84]. En consecuencia, en esta muestra se genera la mayor resistencia a iniciar la difusión del electrolito.

Este comportamiento es contrario al que muestran los recubrimientos con $\lambda = 20$ nm, caracterizado porque al incrementar E_{corr} también lo hace I_{corr} , lo que coincide con lo reportado en otros tipos de multicapas en los que se evalúa la resistencia a la corrosión [34,36,83,90,98].

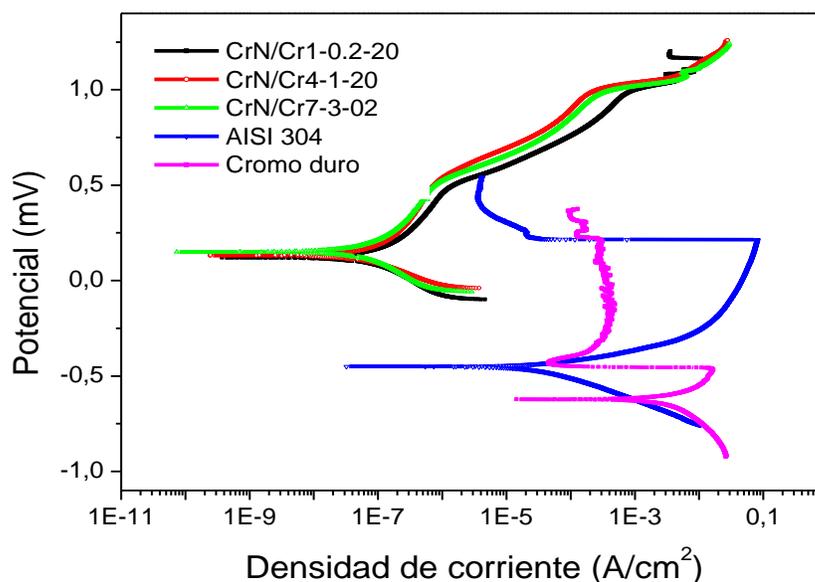


Figura 4.17. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr1, CrN/Cr4 y CrN/Cr7.

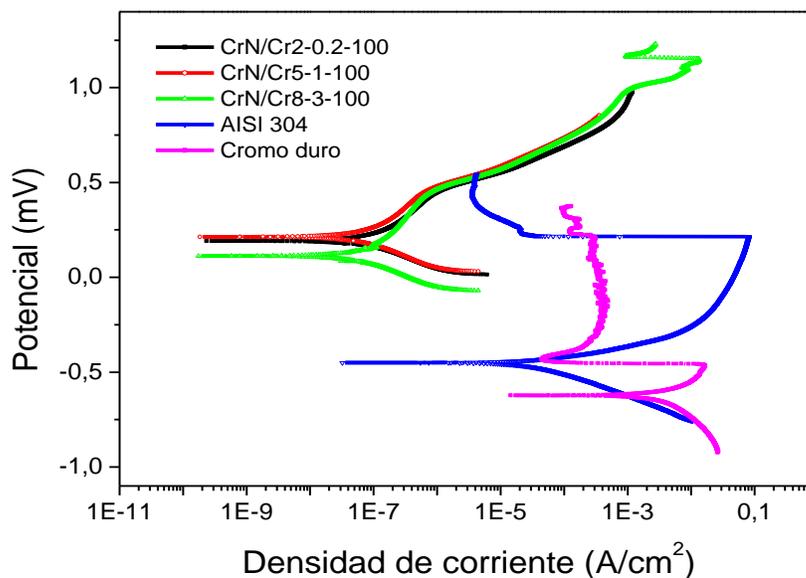


Figura 4.18. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr2, CrN/Cr5 y CrN/Cr8.

En la figura 4.19 y tabla 4.7, para las multicapas con $\lambda = 200$ nm, se observa que la muestra CrN/Cr3, con espesor de 0.2 μm , presenta el más alto valor de E_{corr} que se reduce con el número de interfaces, y a la vez tiene la menor de I_{corr} aún cuando se caracteriza por presentar el mayor porcentaje de porosidad entre todas las multicapas evaluadas por efecto de la pasivación del sustrato de acero inoxidable en las zonas expuestas al electrolito. Este comportamiento es contrario al expuesto por los recubrimientos de CrN/Cr con $\lambda = 20$ nm, en los que E_{corr} incrementaba a la vez que I_{corr} y con el número de interfaces.

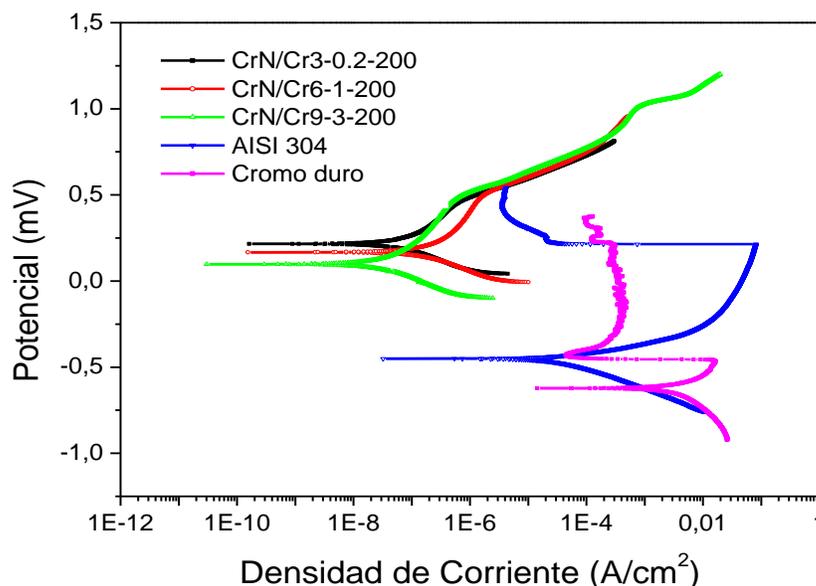


Figura 4.19. Curvas Potenciodinámicas en una solución de 0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN para las multicapas CrN/Cr3, CrN/Cr6 y CrN/Cr9.

Tabla 4.5. Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para las multicapas con periodo de 20 nm y espesor de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm .

Referencia	Periodo-Espesor	E_{corr} [mV]	I_{corr} [nA/cm ²]	R_p [ohms/cm ²]	Porosidad (P) [%]
AISI 304	-	-452.00	98200.00	56.70	-
Cromo duro	-	-623.0	6990000.00	5120.00	0.1328
CrN/Cr1	20-0.2	65.40	88.65	798037.97	0.02804
CrN/Cr4	20-1.0	129.50	112.90	618607.59	0.03096
CrN/Cr7	20-3.0	130.35	126.50	701392.40	0.03570

E_{corr} es el potencial de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, R_p es la resistencia a la polarización y P es la porosidad total de recubrimiento.

Tabla 4.6. Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para las multicapas con periodo de 100 nm y espesor de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm .

Referencia	Periodo-Espesor	E_{corr} [mV]	I_{corr} [nA/cm ²]	R_p [ohms/cm ²]	Porosidad (P) [%]
AISI 304	-	-452.00	98200.00	56.70	-
Cromo duro	-	-623.00	6990000.00	5120.00	0.1328

Tabla 4.6. (Continuación).

CrN/Cr2	100-0.2	139.00	122.50	461202.53	0.04119
CrN/Cr5	100-1.0	156.00	133.15	869873.42	0.03043
CrN/Cr8	100-3.0	135.50	156.00	546075.95	0.04186

E_{corr} es el potencial de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, R_p es la resistencia a la polarización y P es la porosidad total de recubrimiento.

Tabla 4.7. Datos representativos de las curvas potenciodinámicas para las multicapas con periodo de 200 nm y espesor de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm .

Referencia	Periodo- Espesor	E_{corr} [mV]	I_{corr} [nA/cm²]	R_p [ohms/cm²]	Porosidad (P) [%]
AISI 304	-	-452	98200	56.70	-
Cromo duro	-	-623	6990000	5120.00	0.1328
CrN/Cr3	200-0.2	221	155050	373797.46	0.09047
CrN/Cr6	200-1.0	159	199.00	344556.96	0.06793
CrN/Cr9	200-3.0	151	194.00	444873.42	0.06180

E_{corr} es el potencial de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, R_p es la resistencia a la polarización y P es la porosidad total de recubrimiento.

En suma, en la figura 4.20 se presenta gráficamente el comportamiento del potencial de corrosión en función del espesor y el periodo para las multicapas, apreciando que las muestras CrN/Cr1 y CrN/Cr3 tienen el E_{corr} más noble y el más activo respectivamente, entre todos los sistemas de multicapas evaluados. Asimismo, para cada espesor estudiado las muestras con menor y mayor valor de periodo de la bicapa se caracterizan por tener el E_{corr} más activo y más noble, respectivamente. No obstante, las multicapas con espesor de 0.2 μm se destacan por mostrar un rango de E_{corr} más amplio que para 1 μm y 3 μm .

De manera similar, en la figura 4.21 se grafica el comportamiento de la densidad de corriente de corrosión para las multicapas, observándose que aquellas con $\lambda = 20$ nm (CrN/Cr1, CrN/Cr4 y CrN/Cr7) presentan los menores valores de I_{corr} , sin embargo, este valor incrementa con el espesor y el número de interfaces. Esto se atribuye a la mayor eficiencia de CrN/Cr1 generada por la pasivación del sustrato en menor tiempo en las zonas con defectos permeables como resultado del menor espesor y trayectorias más cortas en comparación con las demás muestras. Por ejemplo, CrN/Cr4 con espesor de 1 μm tiene 50 interfaces y mayor I_{corr} , y CrN/Cr1 con espesor de 1 μm tiene 10 y menor I_{corr} .

Del mismo modo, al incrementar el espesor de las multicapas la sensibilidad con respecto a la densidad de corriente y el potencial corrosión disminuye, reduciendo las diferencias entre los valores obtenidos en función del espesor como es el caso de las muestras CrN/Cr6 y CrN/Cr9.

En general, para un mismo valor de periodo no se encontró tendencia alguna para E_{corr} , pero sí para I_{corr} , que aumenta con el espesor. La tendencia observada en este estudio para los sistemas CrN/Cr depositados sobre acero inoxidable AISI 304 se la relaciona con el número de interfaces, de manera que cuando $\lambda = 20$ nm se obtiene la menor I_{corr} y cuando $\lambda = 200$ nm se obtiene la mayor I_{corr} , para cada espesor de película, de acuerdo con los resultados obtenidos, evidenciando particularmente para un mismo

espesor el efecto del número de interfaces en la cinética del proceso y la formación de una estructura más compacta que se traduce en menor cantidad de defectos permeables con la consecuente reducción en el porcentaje de porosidad. De acuerdo con lo investigado por Takeyama [69], se debe considerar que el CrN forma una película semiconductor tipo p que retrasa significativamente la cinética en estos recubrimientos por la abundancia de huecos (átomos del semiconductor que han perdido un electrón) que son los que capturan los electrones libres.

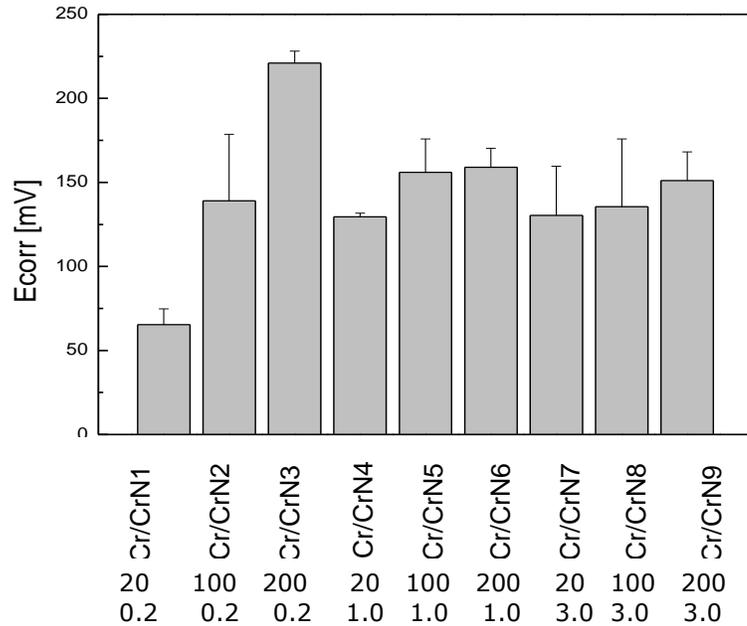


Figura 4.20. Potencial de corrosión en función del espesor y el periodo de las multicapas de CrN/Cr.

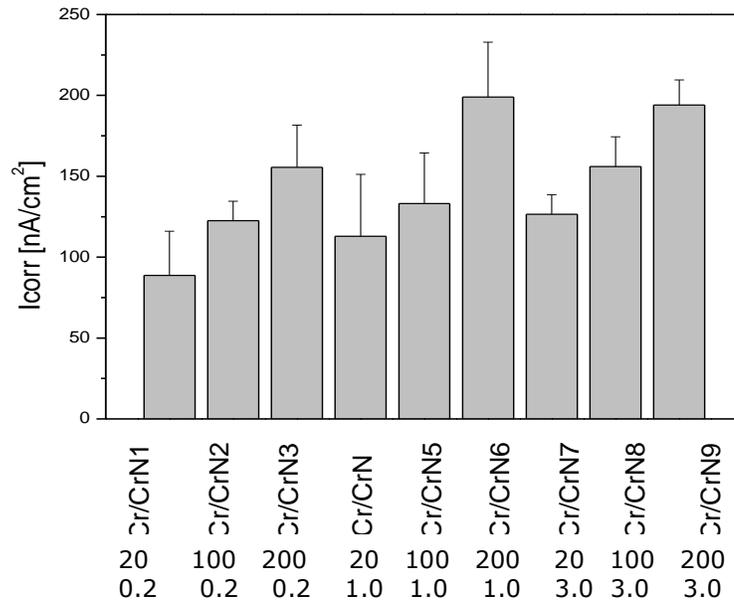


Figura 4.21. Densidad de corriente de corrosión en función del espesor y el periodo de las multicapas de CrN/Cr.

Por otra parte, con el incremento del volumen para cada espesor también se debe considerar el valor de porosidad. Aunque aparentemente la porosidad incrementa con el espesor, en realidad se reduce por el mayor número de interfaces que por efecto de renucleación limitan defectos como poros, micro-grietas y la probabilidad de formación de picaduras. Ahora bien, se puede predecir un balance de fenómenos físicos que se relacionan con la degradación del sistema sustrato/recubrimiento y que estaría conectada con la relación inversa entre el volumen y la porosidad como se presenta en la figura 4.22. Por el natural incremento de volumen con el espesor y con base en la mayor longitud de recorrido del medio corrosivo, debido al mayor espesor, se establece que esto probablemente causa que menor cantidad de electrolito llegara a la interfaz sustrato/recubrimiento de manera que el grosor de la película de óxido formada en el fondo de los defectos permeables, por contribución de los productos de corrosión y la pasivación del sustrato, es menor con respecto al grosor de esta misma película generada en los recubrimientos de menor espesor (0.2 μm). De acuerdo con esta relación, en las multicapas de 0.2 μm la porosidad contribuye a que mayor cantidad de electrolito llegue hasta la interfaz con el sustrato en menor tiempo, obteniendo una película más gruesa de óxido o de pasivación y con productos de corrosión que retardan el proceso de degradación del sistema.

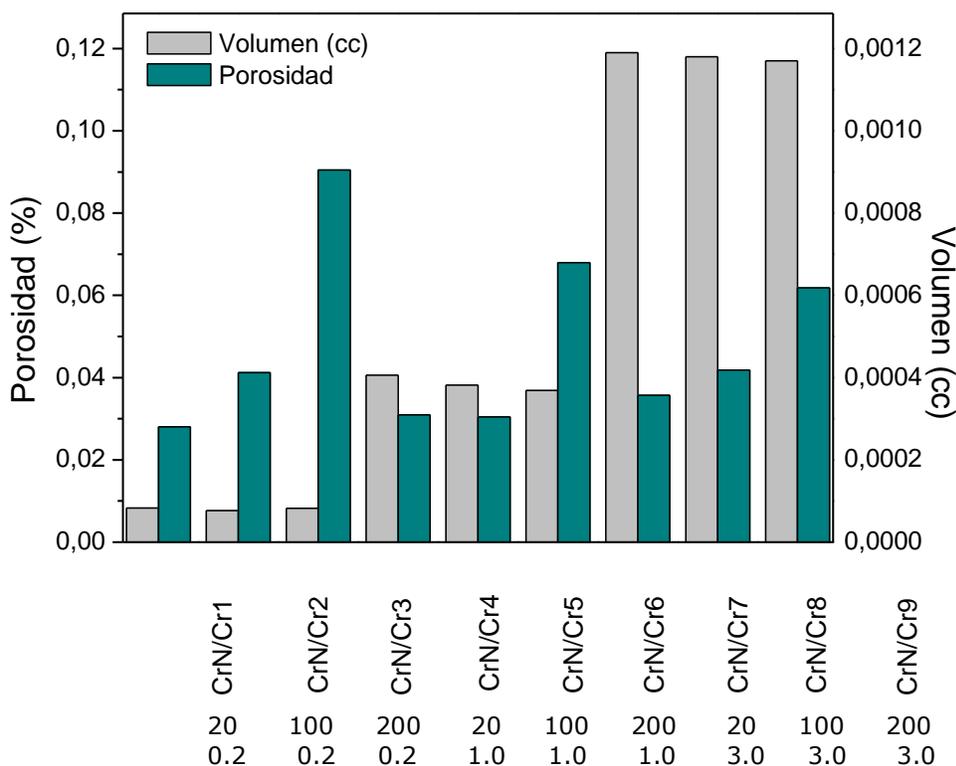


Figura 4.22. Relación del espesor de las multicapas de CrN/Cr con el volumen y la porosidad.

4.4.1.1 Análisis Anova

Para verificar si la hipótesis establecida, del efecto del periodo y espesor de las multicapas en el comportamiento frente a la corrosión, los resultados obtenidos en este

estudio de densidad de corriente y potencial de corrosión (I_{corr} y E_{corr}) se analizaron estadísticamente validando su distribución normal.

En la tabla 4.8 y 4.9 se resumen los parámetros estadísticos para E_{corr} e I_{corr} de las multicapas respectivamente, obtenidos por extrapolación Tafel de las curvas de polarización potenciodinámica. La mayor varianza para el potencial de corrosión se presentó en los sistemas CrN/Cr2 y CrN/Cr8 y para la densidad de corriente en CrN/Cr4 y CrN/Cr6 (ver figuras 4.20 y 4.21), probablemente, a causa de factores externos que pudieron alterar la medición durante la prueba, tales como perturbación de la celda de medición, así como defectos propios de los recubrimientos. En cuanto a la densidad de corriente de corrosión

Tabla 4.8. Parámetros estadísticos de las multicapas obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica, E_{corr} [mV].

Parámetro	CrN/Cr1	CrN/Cr2	CrN/Cr3	CrN/Cr4	CrN/Cr5	CrN/Cr6	CrN/Cr7	CrN/Cr8	CrN/Cr9
Frecuencia	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Media	65.90	132.00	218.20	128.30	149.80	155.80	122.20	121.80	151.50
Varianza	86.25	1561.48	51.99	8.04	378.38	130.01	870.03	1611.49	299.50
Mínimo	55.80	102.80	215.70	127.40	140.20	150.00	105.70	104.00	133.40
Máximo	74.35	181.00	229.25	132.70	177.65	172.00	163.00	180.70	168.00
S* Prueba piloto	0.09	0.36	0.07	0.03	0.18	0.11	0.27	0.37	0.16

S* Desviación estándar.

Tabla 4.9. Parámetros estadísticos de las multicapas obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica, I_{corr} [nA/cm²].

Parámetro	CrN/Cr1	CrN/Cr2	CrN/Cr3	CrN/Cr4	CrN/Cr5	CrN/Cr6	CrN/Cr7	CrN/Cr8	CrN/Cr9
Frecuencia	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Media	99.50	126.00	158.70	105.00	132.20	180.50	132.50	165.00	197.50
Varianza	754.20	159.25	295.14	1457.60	986.71	1150.58	159.25	354.33	248.58
Mínimo	57.40	108.50	136.90	79.40	102.30	180.00	112.00	134.00	177.00
Máximo	109.00	133.00	170.80	154.50	165.10	239.00	135.00	168.00	208.00
S* Prueba piloto	1.27	0.58	0.80	1.77	1.46	1.57	0.58	0.87	0.73

S* Desviación estándar.

El análisis ANOVA descompone la variabilidad de E_{corr} [mV] e I_{corr} [nA/cm²] en las contribuciones debidas a los factores considerados en el presente estudio: espesor de película y periodo de la bicapa. Se determinó la contribución de cada factor eliminando los efectos de los restantes y mediante los valores P se comprueba la importancia estadística de cada uno de ellos con respecto al nivel de confianza, $\alpha = 0.01$. El valor P para el periodo es menor a 0.05, por lo que es estadísticamente significativo en E_{corr} [mV] como se presenta en la tabla 4.10, razón por la que no se rechaza la hipótesis alterna (H_1).

Para I_{corr} [nA/cm^2] los valores P son menores a 0.01, por lo que ambos factores tienen efecto estadísticamente significativo de acuerdo con la tabla 4.11, por lo que no se rechaza la hipótesis alterna (H_1).

Tabla 4.10. Anova para E_{corr} [mV].

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cociente F	Valor P
Espesor	409.41	2	204.70	0.16	>0.8497
Periodo	21254.50	2	10627.20	8.52	<0.0018
Residual	27463.70	22	1247.12		
Total	49100.50	26			

Tabla 4.11. Anova para I_{corr} [nA/cm^2].

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cociente F	Valor P
Espesor	6420.87	2	3210.43	5.82	<0.0093
Periodo	25009.50	2	12504.70	22.68	<0.0000
Residual	12128.10	22	551.27		
Total	43558.40	26			

4.4.1.2 Caracterización XRD

En la figura 4.23 se muestran algunos patrones de difracción de rayos X representativos de las multicapas, previo y posterior a las pruebas de polarización potenciodinámica, en los que no se observa presencia de óxidos u otros compuestos cristalinos en las muestras después de los ensayos. Se aprecia la superposición de las reflexiones correspondientes a la austenita (γ -Fe), el CrN (200) y Cr (110) en las posiciones 43.58° , 43.77° y 44.39° respectivamente, y la contribución de la austenita (111) del acero AISI 304 en la posición 50.62° .

4.4.1.3 Caracterización SEM.

En la figura 4.24 se presentan las micrografías SEM de las multicapas luego de las pruebas potenciodinámicas, en las que no se evidencia la presencia de productos de corrosión en la superficie, ni grietas, ni desprendimiento del recubrimiento, sólo algunos pocos microporos y pinholes. En general, la morfología superficial se encontró en buenas condiciones con respecto a la analizada en la sección 4.3.3, con lo que se puede corroborar que no hubo degradación visible en estas películas.

Con relación a los productos de corrosión, mediante análisis de composición química EDX se observa un incremento en el contenido de O_2 después de las pruebas de polarización, indicando la posible pasivación de recubrimiento. Estos resultados concuerdan con otras investigaciones, en las que se han realizado estudios electroquímicos con películas de CrN empleando soluciones de 0.5 M NaCl y de 0.1 M

H_2SO_4 [40,99]. Igualmente, es posible que hubiese pasivación del sustrato de AISI 304 generando zonas de Cr_2O_3 a través de los defectos permeables [28,33,100]. Para corroborar o descartar este comportamiento se deben hacer pruebas de composición química mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), las cuales no fue posible realizar durante el desarrollo de este estudio.

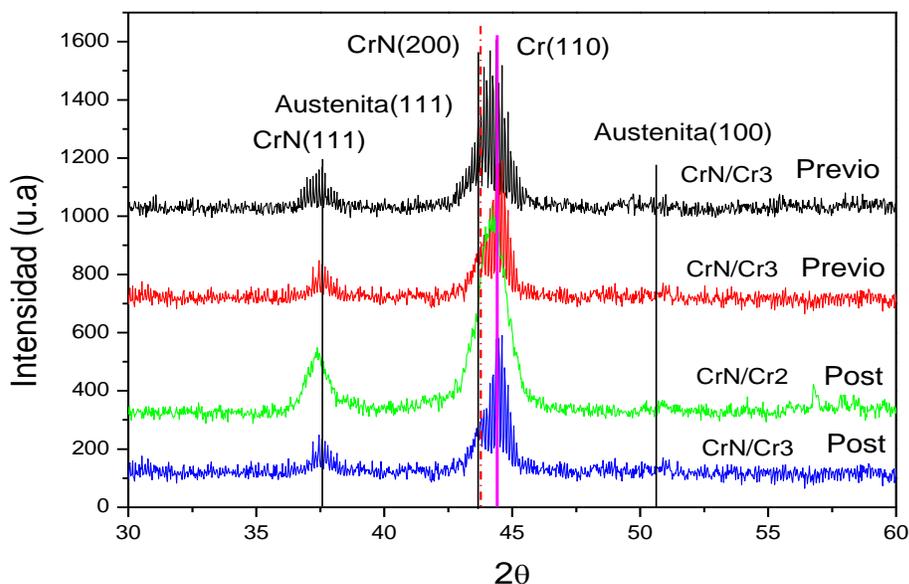


Figura 4.23. Patrón de difracción de rayos X las multicapas de CrN/Cr previo y posterior a las pruebas polarización potenciodinámica en una solución de $0.5M H_2SO_4 + 0.05M KSCN$.

Ya en detalle, la morfología superficial de los recubrimientos de CrN/Cr con espesor de $0.2 \mu m$ presentan el menor daño superficial por corrosión, con pocos microporos y picaduras y gran parte del área sin afectarse, especialmente para el periodo de 20 nm. Estos recubrimientos se caracterizan por exhibir la superficie menos atacada por el electrolito. Los recubrimientos con espesor de $1 \mu m$ se caracterizan por la elevada porosidad y formación de picaduras sobre el área expuesta al electrolito y los recubrimientos con espesor de $3 \mu m$ por un incremento en los microporos, presencia de productos de corrosión para CrN/Cr7 y CrN/Cr8 y desprendimiento de la película en CrN/Cr9.

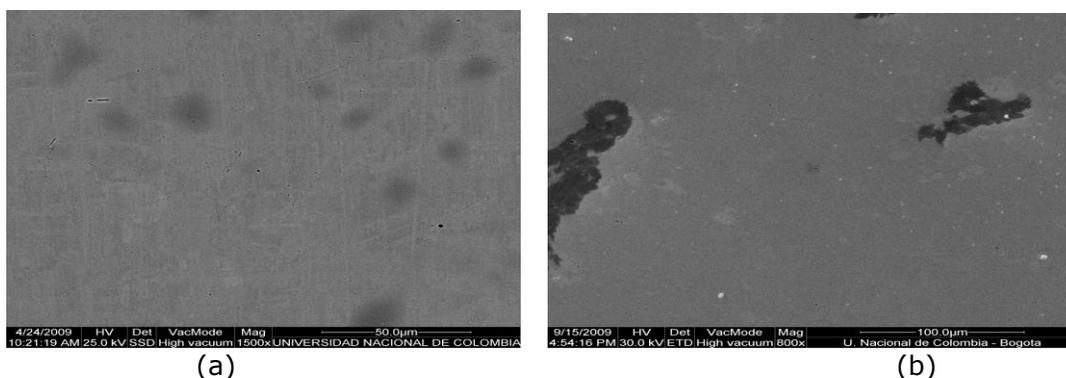
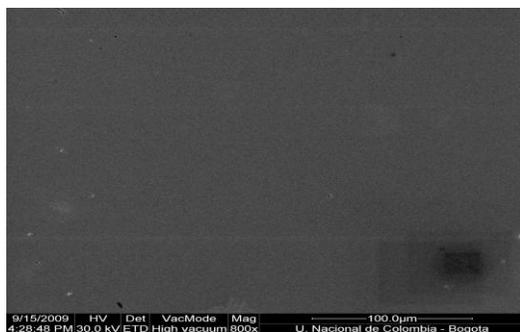
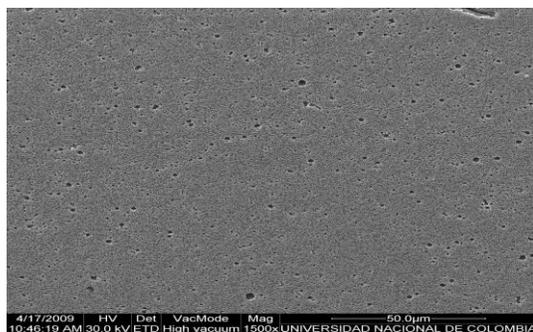


Figura 4.24. Imágenes SEM posterior a las pruebas potenciodinámicas de las multicapas: (a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr2, (c) CrN/Cr3, (d) CrN/Cr4, (e) CrN/Cr5, (f) CrN/Cr6, (g) CrN/Cr7, (h) CrN/Cr8, (i) CrN/Cr9 y (j) cromo duro.

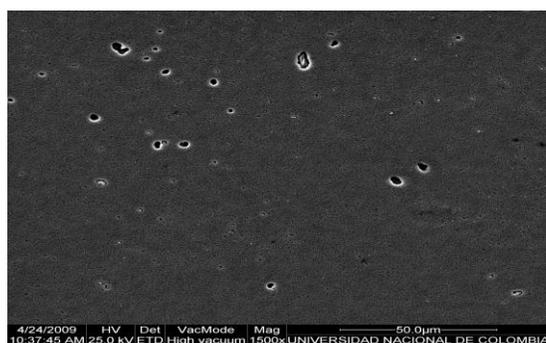
Figura 4.24. (Continuación).



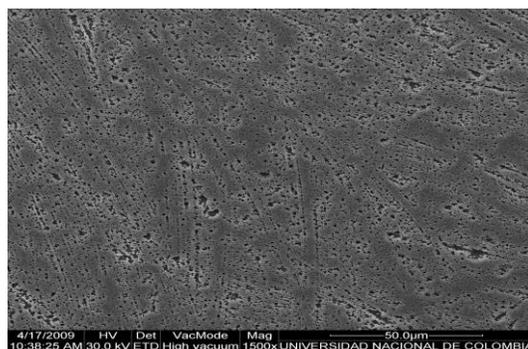
(c)



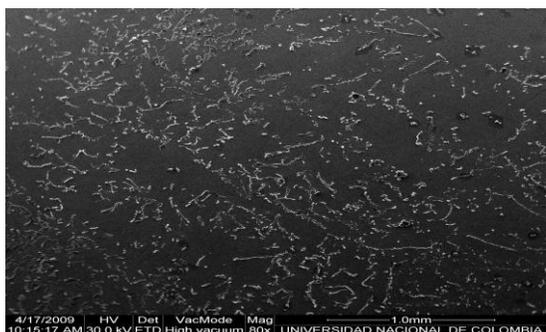
(d)



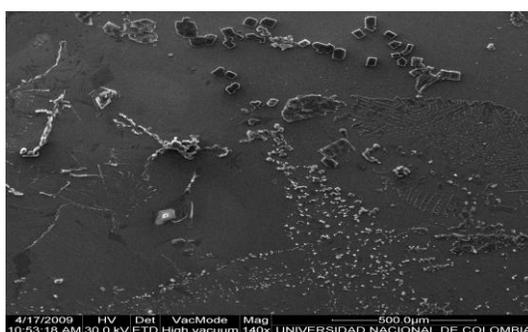
(e)



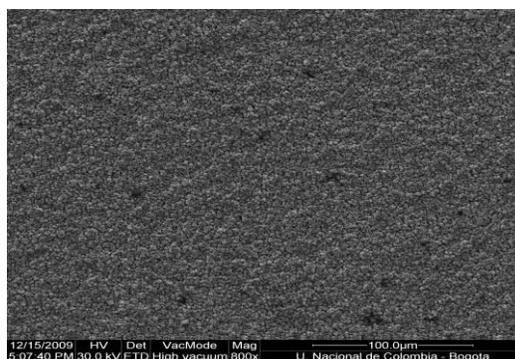
(f)



(g)



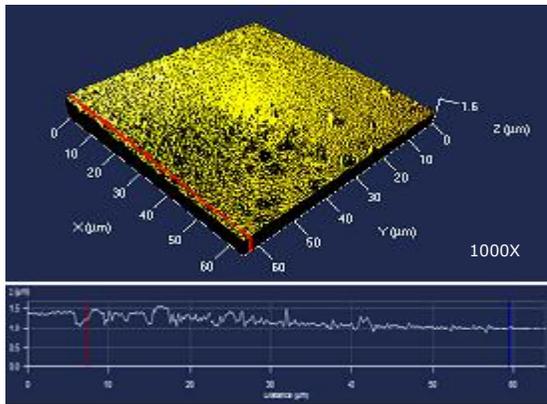
(h)



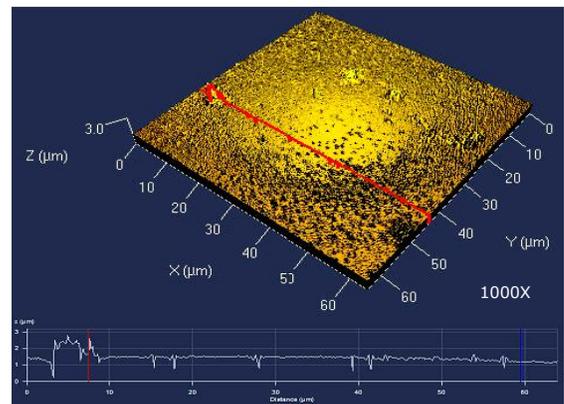
(i)

4.4.1.4 Microscopía láser confocal

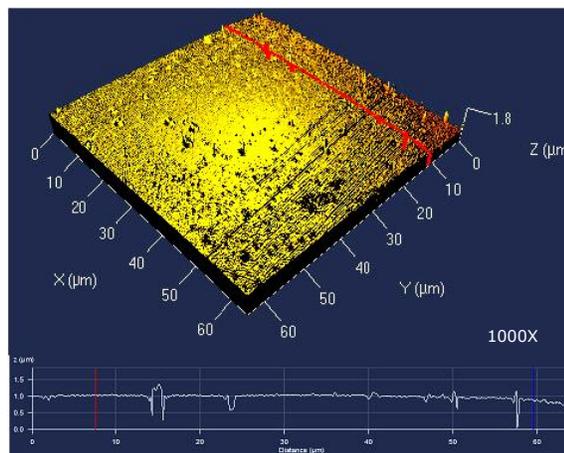
En la figura 4.25 se presentan algunas micrografías representativas del análisis topográfico de las multicapas, posterior a las pruebas de polarización potenciodinámica. En el perfil de cada imagen se observa la presencia de picaduras y puntos de acumulación de productos de corrosión debido a la formación de pilas galvánicas generadas por una suma de factores como defectos superficiales del recubrimiento (poros, pinholes). Se evidencia que en el medio corrosivo ácido domina el proceso de corrosión por picadura. La información adquirida a través de los perfiles, de las características de protuberancias y hendiduras en los recubrimientos, contribuye a desarrollar el mecanismo de corrosión que se propone en la sección 4.5.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.25. Análisis topográfico de las multicapas posterior a las pruebas de polarización potenciodinámica: (a) CrN/Cr3, (b) CrN/Cr6 y (c) CrN/Cr7.

4.4.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

4.4.2.1 EIS en función del tiempo

Los ensayos de corrosión mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente, con intervalos de medición de 1 hora (h), 24h, 48h, 72h y 168h después de poner en contacto la probeta (sistema sustrato/recubrimiento) con el electrolito en la celda de corrosión. Todas las mediciones se realizaron dentro de una *jaula de Faraday* de manera que se garantizara la anulación de efectos de los campos electromagnéticos externos.

Inicialmente se presentan los espectros de impedancia para el sustrato de acero inoxidable AISI 304 sin recubrimiento, seguido por el espectro de impedancia en función del tiempo obtenido para uno de los recubrimientos, CrN/Cr1, el cual representa bien el comportamiento exhibido por todas las multicapas evaluadas en este estudio. En general las tendencias del monitoreo de la degradación de los recubrimientos con EIS es similar en todas las multicapas. También se muestra el modelamiento del circuito eléctrico equivalente (CEE) para las multicapas.

Con el objetivo de realizar un estudio comparativo se presentan los datos del ajuste de los espectros de impedancia en función del espesor de película y del periodo de la bicapa luego de 168 h de inmersión, considerando que las mediciones en función del tiempo exhiben una tendencia similar durante las cinco mediciones realizadas en el transcurso de toda la prueba y con 7 días de ensayo se logra una buena definición de estos espectros. Posteriormente se analiza la caracterización morfológica superficial de los productos de corrosión mediante SEM y AFM. Finalmente, se proponen los mecanismos de corrosión en función del espesor de película y considerando el desempeño activo del sustrato de acero inoxidable AISI 304 debido a sus propiedades pasivantes.

La figura 4.26 muestra las gráficas de Bode en función del tiempo de ensayo para el sustrato de acero AISI 304, en la que a altas frecuencia (100000 Hz) se representa el comportamiento del medio corrosivo al inicio de cada medición y, a bajas frecuencias (0.01 Hz) el comportamiento del sistema recubrimiento/electrolito al final del ensayo.

En la Fig. 4.26 (a) se observa la formación de un tiempo de relajación en el rango de frecuencia comprendido entre 1 Hz y 10 Hz. El ángulo de fase incrementa en función del tiempo, lo que indica que con el transcurrir de las horas se ha favorecido la pasivación de la superficie del acero sobre la zona expuesta al electrolito.

De manera complementaria en la Fig. 4.26 (b) se observa que los valores del módulo de impedancia (Z_{mod}) incrementan en el tiempo, es decir, la resistencia a la polarización (R_p), en general, incrementa debido a la película de óxido (Cr_2O_3) formada en las zonas expuestas, caracterizada por su elevada protección que se derivada del alto grado de estequiometría y del bajo contenido de vacancias, lo que confluente en una reducción considerable de la constante cinética y con ello de la velocidad de corrosión [101]. Por el contrario, en la zona de altas frecuencias (100000 Hz) la resistencia de la solución corrosiva (R_{sin}) disminuye con el tiempo, probablemente por la disolución de productos de corrosión.

En la figura 4.27 se presentan las gráficas de Bode en función del tiempo de ensayo para el recubrimiento CrN/Cr1, con espesor de 0.2 μm y $\lambda = 20$ nm. Esta muestra se emplea como ejemplo para representar el efecto del tiempo en el comportamiento

electroquímico de las multicapas producidas, considerando que la mayoría de los recubrimientos presentan tendencias similares. En la figura 4.27 (a) se observa un tiempo de relajación en el rango de frecuencia entre 100 y 1000 Hz, relacionado con las características eléctricas del recubrimiento. Considerando las propiedades pasivantes del sustrato, probablemente se formó óxido en la región expuesta debido a defectos como picaduras, tal como se analiza más adelante.

En general, la posición del tiempo de relajación no se modifica, lo que indica que no hubo degradación considerable del recubrimiento en función del tiempo de ensayo. También se aprecia que el ángulo de fase (Z_{phz}), representado como la altura del tiempo de relajación, incrementa en el tiempo, lo que se puede interpretar como un mejoramiento en la resistencia a la corrosión conforme avanza el ensayo. Esto resulta como consecuencia de la posible pasivación del sustrato de acero inoxidable AISI 304 y posterior obstrucción de los poros y demás defectos permeables del recubrimiento. Estas zonas se caracterizan por ser inertes y con baja conductividad eléctrica [8,9], razón por la que exhiben un comportamiento similar al de los recubrimientos cerámicos depositados mediante técnicas PVD, tal como ha sido reportado en otros estudios [8,9,21,33,80,84,102-105].

En la figura 4.27 (b) se observa que el valor de la impedancia, a una frecuencia de 0.01 Hz, no presenta grandes cambios en el tiempo debido a la pasivación que genera el incremento de la resistencia a la polarización. Estos espectros permiten ver la menor capacitancia del recubrimiento en la primera medición (1h), relacionado con su estructura fractal que reduce la resistencia a la corrosión del sistema. Con base en estos resultados se establece el mejor comportamiento frente a la corrosión del sistema sustrato/recubrimiento con el incremento de la impedancia y la mayor estabilidad durante las 168h de ensayo, lo que se atribuye a la función que desempeña el recubrimiento como barrera contra la corrosión que retrasa la difusión del medio corrosivo y a la capacidad de pasivación de las láminas de α -Cr y del sustrato de acero inoxidable AISI 304.

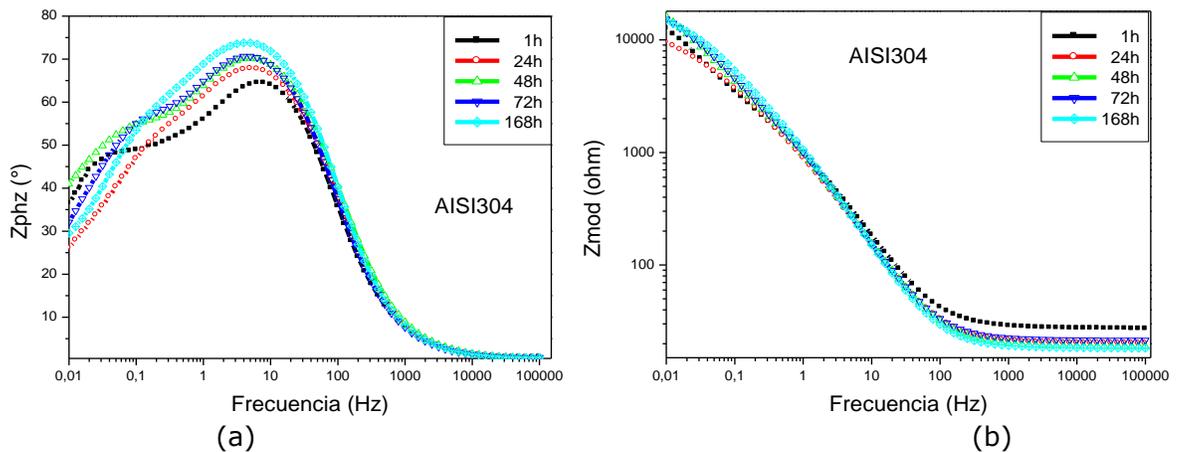


Figura 4.26. Gráficas de Bode para el sustrato de acero inoxidable AISI 304: (a) Ángulo de fase vs frecuencia. (b) Impedancia vs frecuencia.

En general, los recubrimientos evaluados se caracterizan por que la reacción electroquímica estuvo controlada por transferencia de carga, con un buen incremento en la resistencia a la corrosión en las primeras 24 h a 48 h de ensayo en el rango de frecuencias entre 100 Hz y 1000 Hz. En el anexo C se presentan los gráficos de Bode

para cada uno de los sistemas en multicapa especificados, variando espesor de la película y periodo de la bicapa, en los que se observa que los espectros EIS presentan una sola constante de tiempo correspondiente al recubrimiento debido a las buenas propiedades de resistencia a la corrosión del óxido (Cr_2O_3), mencionadas anteriormente, que probablemente se formó en el fondo de los defectos permeables que conectan con el sustrato en la interfaz sustrato/recubrimiento al pasivarse el AISI 304 [8,12,99].

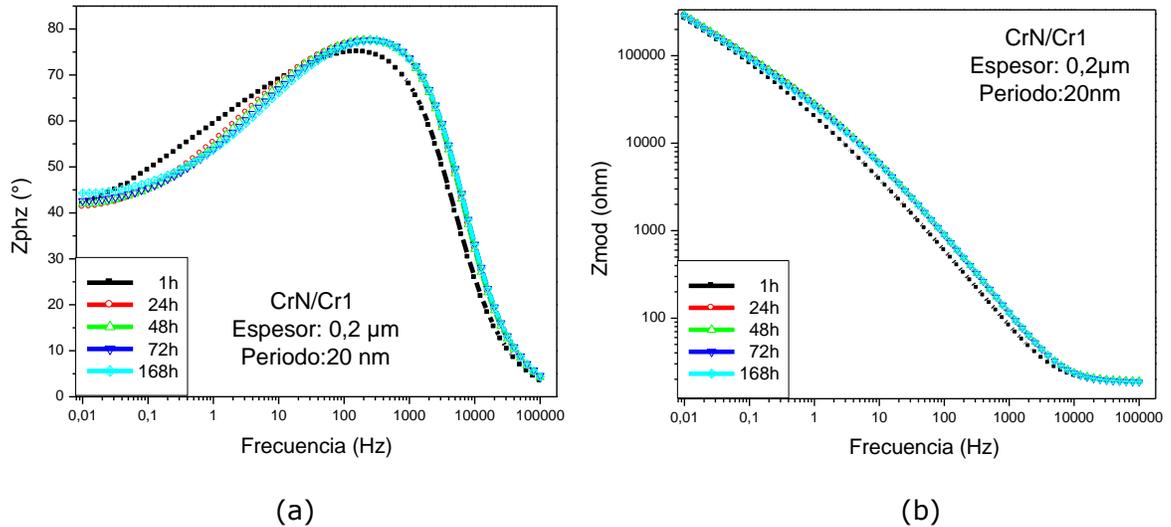


Figura 4.27. Gráficas de Bode para el CrN/Cr1: (a) Ángulo de fase vs frecuencia. (b) Impedancia vs frecuencia.

4.4.2.2 Modelamiento del circuito eléctrico equivalente

El modelamiento del espectro EIS es parte esencial en los estudios de impedancia. Éste emplea un circuito equivalente (CEE) para describir la interfaz electroquímica, de manera que la impedancia teórica del circuito propuesto se puede derivar como una función multivariable. Mediante el manejo de las variables se logra ajustar el espectro teórico obtenido experimentalmente dentro del rango de frecuencia dominante.

Considerando la estructura de los recubrimientos, la respuesta de impedancia y la presencia de la constante de tiempo sin clara distinción entre las propiedades del recubrimiento y del sustrato, derivado de las características inoxidables de este último, se propone el circuito eléctrico de la figura 4.28 para ajustar los datos obtenidos de los recubrimientos de; CrN/Cr, cromo duro electrolítico depositado sobre acero estructural ASTM A36 y el sustrato de acero inoxidable AISI 304. Con este circuito se obtuvieron porcentajes de error entre 1% y 9% que están de acuerdo con otros estudios con relación a la caracterización de películas depositadas con PVD [8,9,26,36,37].

Este circuito está constituido por la resistencia de la solución (R_{soln}) en ohms/cm^2 , la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento (R_{po}) en Kohms/cm^2 , el elemento de fase constante del recubrimiento (CPE_c) en $\text{S} \cdot \text{s}^{\alpha}$ que representan $\text{Siemens} \cdot \text{segundo}^{\alpha}$, donde α es el exponente del CPE y va desde -1 hasta 1, el elemento de fase constante de la doble capa relacionado con sustrato en contacto con el electrolito corrosivo (CPE_{cd}) y la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento (R_{tc}) en Kohms/cm^2 .

En este caso los valores de capacitancia fueron simbolizados por elementos de fase constante que representan un capacitor no perfecto y con goteras o poros que permiten que especies iónicas o electrones penetren la interfaz electrolito/recubrimiento para el caso de CPE_c , o electrolito/sustrato para el caso de CPE_{cd} . Para fines prácticos, los parámetros CPE_c y CPE_{cd} sustituyen la capacitancia real en la simulación del circuito equivalente que representa un recubrimiento que ha fallado.

En este estudio, CPE_c está en paralelo con la resistencia del poro para representar las propiedades de la superficie del recubrimiento y CPE_{cd} se refiere a la capacitancia de la doble capa y se encuentra en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga representando al sustrato en contacto con el electrolito. Finalmente, este circuito concuerda bien con otros estudios que investigan la resistencia a la corrosión de películas mediante espectroscopía electroquímica de impedancias [10,36,37,90,84,106].

Los valores de los parámetros ajustados del circuito equivalente en función del tiempo de inmersión en una solución de NaCl al 3% para los recubrimientos de CrN/Cr, las muestras de cromo duro y el sustrato de acero AISI 304, se presentan en la tabla 4.12. Debido a que el circuito propuesto se ajusta muy bien no sólo a los espectros de los recubrimientos de CrN/Cr, sino también al del recubrimiento de cromo duro electrolítico y al del acero AISI 304, se propuso sólo este circuito.

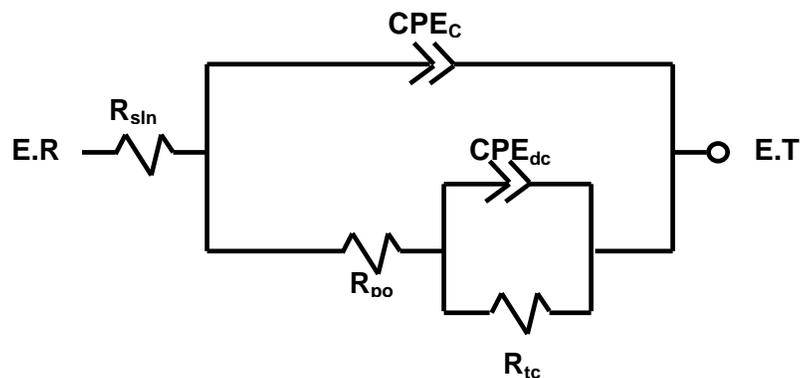


Figura 4.28. Circuito eléctrico equivalente para las multicapas de CrN/Cr.

Los factores m y n son parámetros ajustables que se encuentran entre 0.5 y 1.0 para representar las características capacitivas de las interfaces. Por ejemplo, cuando este valor es 0.5 los elementos de fase constante (CPE_c , CPE_{cd}) representan una impedancia Warburg con carácter difusivo semi-infinito. Cuando el valor es de 1.0 el elemento de fase constante (CPE) describe un capacitor perfecto sin fugas, ni poros, ni defectos, de esta manera el CPE se relaciona con heterogeneidades superficiales del electrodo y la naturaleza fractal de la superficie [107]. Cuando n tiene un valor entre 0.5 y 1.0 se trata de un capacitor con fugas de carga o masa. Por ejemplo, en la tabla 4.12 se observa que los valores de n y m para el sustrato de AISI 304 y los recubrimientos de CrN/Cr están entre 0.5 y 1 por lo tanto se consideran capacitores no ideales, es decir, con fugas y heterogeneidades.

Tabla 4.12. Valores de los parámetros electroquímicos de las multicapas de CrN/Cr, los recubrimientos de cromo duro y el sustrato AISI 304.

Muestra	Tiempo [h]	R_{sln} [ohms/cm²]	R_{tc} [Kohms/cm²]	R_{po} [Kohms/cm²]	CPE_{cd} [S*s²]	n	CPE_c [S*sa]	m
AISI 304	0.75	27.72	101.60	2.69E-04	2.79E-05	0.51	8.30E-05	0.93
	24	16.03	216.00	4.61E-03	1.69E-04	0.86	1.70E-04	0.51
	48	15.94	168.30	3.58E-03	1.38E-04	0.89	1.79E-04	0.51
	72	21.73	365.50	1.59E-05	1.59E-04	0.52	1.25E-04	0.91
	168	17.89	164.80	1.10E-04	9.00E-05	0.94	1.37E-04	0.70
Cromo Duro	0.75	26.72	1133.92	1.21E-04	4.73E-05	1.00	3.22E-06	1.00
	24	25.97	1134.68	3.45E-05	5.68E-05	1.00	3.86E-06	1.00
	48	27.41	1256.58	5.41E-06	5.47E-05	1.00	6.95E-06	1.00
	72	10.12	1286.08	1.58E-02	6.22E-05	1.00	1.54E-11	1.00
	168	26.08	561.77	4.29E-05	6.02E-05	1.00	2.51E-07	1.00
CrN/Cr 1	0.75	23.84	918.86	2.04	1.18E-05	0.52	4.27E-06	0.91
	24	23.94	1351.89	2.81	1.04E-05	0.50	2.19E-06	0.95
	48	24.63	1481.01	3.32	1.08E-05	0.50	1.66E-06	0.97
	72	22.93	2075.94	4.72	1.18E-05	0.50	2.92E-06	0.92
	168	23.17	3139.24	5.33	1.21E-05	0.50	2.81E-06	0.92
CrN/Cr 2	0.75	24.93	1893.67	4.63	6.17E-06	0.51	7.63E-06	0.89
	24	25.27	2529.11	3.74	5.69E-06	0.50	5.10E-06	0.90
	48	24.45	4010.12	3.04	7.65E-06	0.50	4.70E-06	0.91
	72	24.73	2717.72	2.67	8.08E-06	0.50	3.81E-06	0.93
	168	24.49	3002.53	2.20	7.57E-06	0.49	4.60E-06	0.92
CrN/Cr 3	0.75	23.89	1592.40	3,772	8.39E-06	0.62	3.63E-06	0.94
	24	22.65	2191.13	3,385	6.71E-06	0.52	3.65E-06	0.92
	48	26.83	2236.70	2,110	8.78E-06	0.50	4.22E-06	0.91
	72	24.08	2518.98	3,010	7.90E-06	0.52	4.22E-06	0.91
	72	24.08	2518.98	3,010	7.90E-06	0.52	4.22E-06	0.91
	168	26.06	2278.48	2,451	7.20E-06	0.50	3.97E-06	0.91
CrN/Cr 4	0.75	19.97	1154.17	1.91	7.24E-06	0.50	6.50E-06	0.90
	24	21.13	1567.08	2.69	6.06E-06	0.51	3.61E-06	0.92
	48	20.01	1683.54	5.40	5.77E-06	0.51	3.50E-06	0.92
	72	20.55	1881.01	2.82	6.19E-06	0.53	2.96E-06	0.93
	168	19.69	2733.49	2.23	6.37E-06	0.50	3.12E-06	0.92

Tabla 4.12. (Continuación).

Muestra	Tiempo [h]	R_{sln} [ohms/cm²]	R_{tc} [Kohms/cm²]	R_{po} [Kohms/cm²]	CPE_{cd} [S*s²]	n	CPE_c [S*sa]	m
CrN/Cr 5	0.75	26.96	1033.924	1.33	6.69E-06	0.52	7.20E-06	0.92
	24	26.89	1432.911	1.41	6.65E-06	0.50	6.40E-06	0.90
	48	25.12	1521.519	2.32	6.22E-06	0.53	5.63E-06	0.91
	72	24.60	1608.861	2.59	6.83E-06	0.52	5.73E-06	0.91
	168	25.22	1949.367	2.12	7.24E-06	0.53	5.69E-06	0.91
CrN/Cr 6	0.75	19.49	954.810	1.59	1.11E-05	0.49	4.73E-06	0.90
	24	18.22	1341.77	1.93	7.25E-06	0.51	4.17E-06	0.91
	48	18.48	1267.08	2.04	7.58E-06	0.50	4.26E-06	0.91
	72	20.34	1583.54	2.45	7.20E-06	0.48	4.25E-06	0.91
	168	20.77	1635.44	2.61	6.34E-06	0.50	4.10E-06	0.91
CrN/Cr 7	0.75	24.10	1836.70	1.59	7.81E-06	0.52	3.86E-06	0.91
	24	24.06	1882.27	1.83	7.02E-06	0.50	3.19E-06	0.92
	48	23.20	2322.78	1.85	6.80E-06	0.48	2.95E-06	0.93
	72	22.54	2382.27	1.42	7.36E-06	0.48	2.74E-06	0.93
	168	24.06	2257.44	2.08	5.65E-06	0.48	2.55E-06	0.94
CrN/Cr 8	0.75	23.29	1232.53	2.69	6.81E-06	0.51	6.98E-06	0.90
	24	24.03	1545.57	2.17	5.20E-06	0.52	4.23E-06	0.91
	48	24.34	1316.45	5.93	5.06E-06	0.49	3.88E-06	0.91
	72	23.60	1335.44	3.20	5.03E-06	0.50	3.65E-06	0.92
	168	22.43	2132.91	3.72	5.46E-06	0.53	3.84E-06	0.91
CrN/Cr 9	0.75	23.82	1910.12	5.55	6.10E-06	0.50	8.08E-06	0.89
	24	20.08	1569.62	2.14	7.18E-06	0.57	6.08E-06	0.91
	48	21.72	1727.84	1.48	6.95E-06	0.59	5.41E-06	0.92
	72	22.34	1724.05	1.35	6.95E-06	0.59	5.27E-06	0.92
	168	20.07	1501.26	1.30	7.63E-06	0.60	4.81E-06	0.93

Por otro lado, la resistencia a la polarización (R_p) se convierte en el parámetro electroquímico más importante para evaluar la resistencia a la corrosión cuando se utilizan este clase de ensayos [84,103,107,108] y está dada por $R_p = R_{po} + R_{tc}$. Para el sistema CrN/Cr/SS representa la resistencia que se genera en los caminos de conducción para los iones/electrolito formados en el recubrimiento. Dentro de estos caminos, como microporos y picaduras, puede ser diferente la solución corrosiva con respecto a la solución en masa fuera del recubrimiento debido a la acidificación. Esto se explica más adelante en detalle para el mecanismo de corrosión propuesto.

En la figura 4.29 se presenta la variación de la resistencia total a la polarización (R_p) en función del tiempo de ensayo para el sustrato de AISI 304, el recubrimiento de cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr variando el valor del espesor. Como se observa, el recubrimiento de cromo duro electrolítico presenta valores bajos de R_p sin mayor fluctuación durante las primeras 72 horas de prueba para luego decrecer, lo

que puede indicar una gran difusión del electrolito sobre los defectos del recubrimiento relacionado con su microestructura columnar, de baja densidad y con poros relativamente grandes que facilitan el ingreso de la solución corrosiva. El sustrato de AISI 304 se caracteriza por la menor R_p con la mínima fluctuación en el tiempo debido a la formación de la capa pasivante propia de los aceros inoxidable que confiere protección al metal.

En la figura 4.29 (a) se presenta la variación de R_p para las multicapas con $\lambda = 20$ nm en función del espesor. Para las multicapas R_p incrementa en el tiempo como resultado de la probable combinación de la acumulación de productos de corrosión y la pasivación de las capas de α -Cr y del sustrato de acero inoxidable [109]. El valor de R_p durante las primeras 48 h de prueba demuestran que las multicapas con mayor espesor de película oponen mayor resistencia a la corrosión, resultado del incremento en el número de interfaces y su relación con la reducción de la porosidad (ver fig. 4.23).

La muestra CrN/Cr1 presenta el mayor incremento de R_p en el tiempo, en tanto CrN/Cr4 y CrN/Cr7 lo hacen moderadamente, en otras palabras, el recubrimiento con menor espesor presenta la mayor obstrucción de los caminos de difusión de la solución corrosiva, lo que se atribuye a la menor longitud en la que debe difundirse el electrolito para llegar a la interfaz sustrato/recubrimiento y pasivarse el sustrato, contribuyendo a incrementar el taponamiento de estos caminos. En tanto este mismo proceso en las multicapas con mayor espesor de película (1 μm y 3 μm), tardará más dependiendo también de la cantidad de interfaces y porosidad que contengan. Esto es coherente con la tendencia de la figura 4.29 (a) durante las últimas 20 horas de ensayo en las que la resistencia de los sistemas en multicapa incrementa en función del espesor, al disminuir éste. Así las multicapas incrementan la resistencia a la corrosión con respecto al recubrimiento de cromo duro electrolítico y al sustrato AISI 304, de manera que su eficiencia como barrera de protección contra la corrosión incrementa (R_p aumenta).

En la figura 4.29 (b) se presenta la variación de R_p para las multicapas con $\lambda = 100$ nm. En este caso, durante las primeras horas de inmersión no hay una relación clara de R_p con el espesor del recubrimiento, probablemente debido a que contienen menor número de interfaces respecto a aquellas con $\lambda = 20$ nm, teniendo CrN/Cr2 (con espesor de 0.2 μm) el mejor comportamiento frente a la corrosión de acuerdo con R_p , mientras que CrN/Cr5 y CrN/Cr8 aumentan moderadamente.

En la figura 4.29 (c) se presenta la variación de R_p para las multicapas con $\lambda = 200$ nm. En este caso en las primeras horas de ensayo no hay relación entre el espesor y R_p . También se aprecia para el recubrimiento CrN/Cr3 (con espesor de 0.2 μm) el incremento durante las primeras 72 h y posterior descenso de R_p , indicando la posible penetración del electrolito hacia interfaz sustrato/recubrimiento. Para CrN/Cr6 la resistencia aumenta con el tiempo y CrN/Cr9 aunque tiene la mayor R_p inicial se reduce con el tiempo evidenciando la difusión del electrolito.

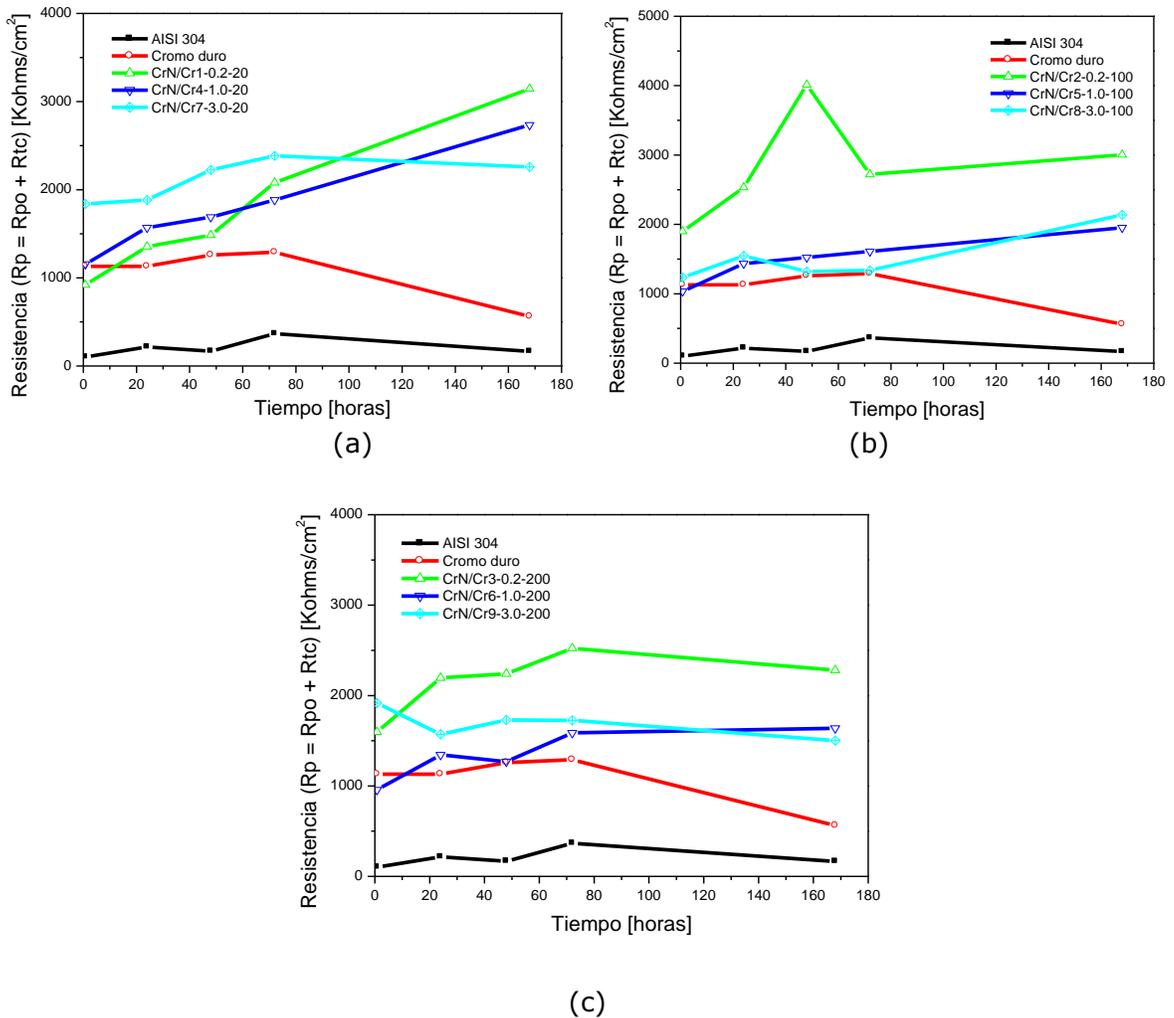


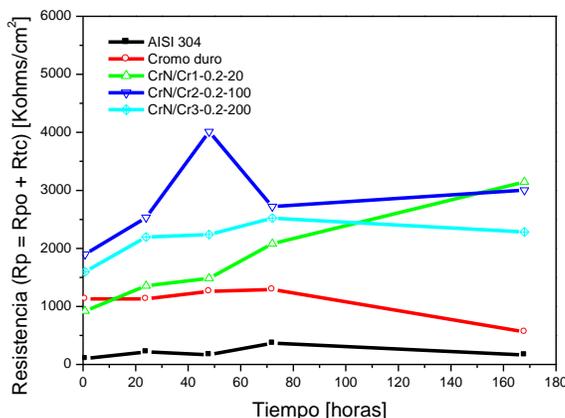
Figura 4.29. Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304, cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr con: (a) $\lambda = 20$ nm, (b) $\lambda = 100$ nm y (c) $\lambda = 200$ nm.

En la figura 4.30 se presenta la variación de la resistencia a la polarización en el tiempo de ensayo para el sustrato de AISI 304, el recubrimiento de cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr variando el periodo.

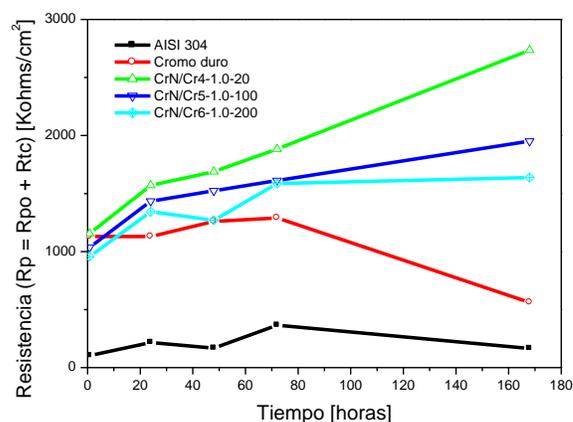
En la figura 4.30 (a) no se evidencia relación entre el incremento del periodo y R_p al inicio del ensayo. En este caso el sistema CrN/Cr1 con el mayor número de interfaces (N) y la menor resistencia inicial, incluso menor que la del cromo duro, presenta el mayor incremento de R_p , lo que indica la probable obstrucción de los defectos permeables debido a la acumulación de productos de corrosión y la pasivación de las capas de α -Cr y del sustrato de acero inoxidable [109], como ya se ha mencionado. De manera similar la muestra CrN/Cr2 también incrementa y por el contrario CrN/Cr3 aumenta hasta las 72 horas para posteriormente decrecer en respuesta a la mayor difusión del electrolito en éste, probablemente relacionado con el menor número de interfaces presentes.

En la figura 4.30 (b) se observa que R_p aumenta para todas las multicapas, incrementando la resistencia a la corrosión con la reducción del periodo, conservando CrN/Cr4 y CrN/Cr6 el mayor y el menor valor de R_p , respectivamente, durante el tiempo de ensayo.

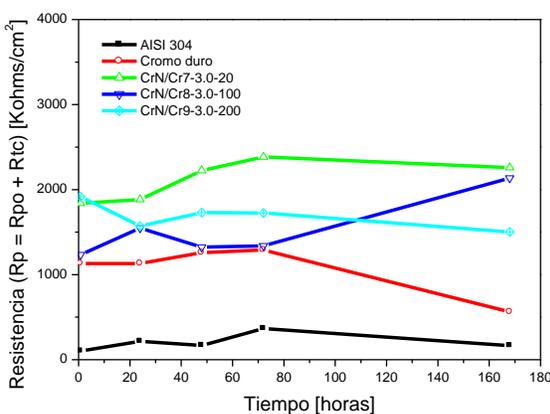
En la figura 4.30 (c), para los recubrimientos con espesor de 3 μm R_p al inicio de la prueba no conserva relación con el periodo, sin embargo, luego de 120 h se evidencia que decrece con el incremento de éste. En este caso R_p para CrN/Cr7 y CrN/Cr8 aumenta durante todo el ensayo, y para CrN/Cr9 disminuye luego de 48 h de inmersión.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.30. Resistencia total en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304, cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr con espesor de: (a) 0.2 μm , (b) 1 μm y (c) 3 μm .

Mediante las pruebas de impedancia electroquímica es posible obtener el potencial de circuito abierto (PCA) que indica la tendencia termodinámica a generar el fenómeno de

corrosión en el sistema en estudio. En la figura 4.31 se presenta este parámetro en función del tiempo de ensayo para el sustrato, el recubrimiento de cromo duro electrolítico y las multicapas de CrN/Cr variando el espesor. En todos los casos los valores de PCA para los sistemas en multicapas son positivos respecto al sustrato y al recubrimiento de cromo duro electrolítico, el cual muestra un PCA negativo en comparación con las multicapas y el sustrato, siendo significativamente más activo.

En la figura 4.31 (a) para $\lambda = 20$ nm el valor de PCA se mantiene prácticamente constante durante las 168 h de ensayo, teniendo la muestra CrN/Cr4 el valor más positivo que indica su menor actividad electroquímica y baja tendencia termodinámica a iniciar el proceso de corrosión respecto a CrN/Cr1 y CrN/Cr7 que presentan valores cercanos.

En la figura 4.31 (b) se aprecia que la muestra CrN/Cr2 presenta el PCA más positivo. Al inicio del ensayo se evidencia la relación del PCA inicial y el espesor de los recubrimientos, sin embargo, esta tendencia cambia en el tiempo. Las multicapas con $\lambda = 200$ nm (figura 4.31 (c)) presentan los valores más positivos de todos los periodos evaluados (20, 100 y 200 nm). En este caso CrN/Cr3 es más noble y estable durante el ensayo y CrN/Cr6 y CrN/Cr9 presentan menor PCA, lo que indica que con el incremento del espesor del recubrimiento no se garantiza que desde el aspecto termodinámico el sistema recubrimiento/sustrato incremente la resistencia a iniciar el proceso de corrosión.

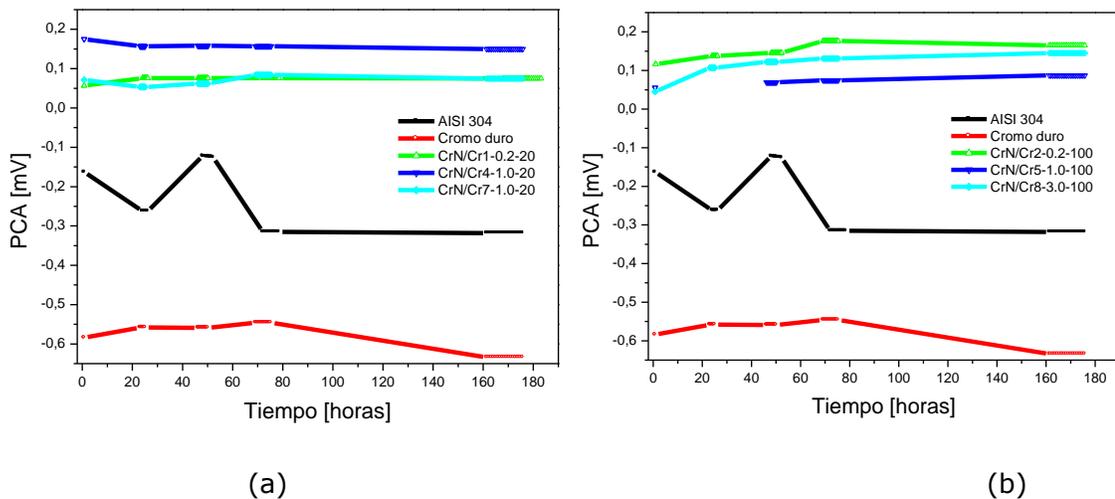
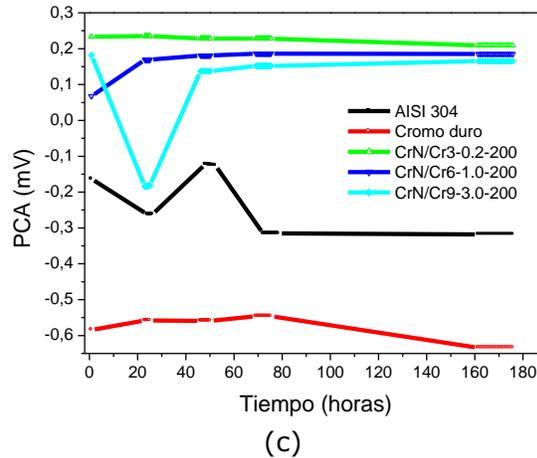


Figura 4.31. Potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304 y las multicapas de CrN/Cr con: (a) $\lambda = 20$ nm, (b) $\lambda = 100$ nm y (c) $\lambda = 200$ nm.

Figura 4.31. (Continuación).



En las gráficas de la figura 4.32 se presenta el PCA en función del tiempo de ensayo para el sustrato de acero AISI 304, el recubrimiento de cromo duro y las multicapas variando el periodo. Todos los valores de espesor evaluados (0.2, 1 y 3 μm) muestran PCA nobles y positivos con respecto al sustrato y al cromo duro. En la figura 4.32 (a) para las multicapas con espesor de 0.2 μm se evidencia la buena estabilidad en el tiempo y los valores se hacen más positivos con el incremento del periodo, lo que sugiere que el aumento del número de interfaces no provee una barrera tan eficaz contra el inicio de la corrosión como sí ocurre con el incremento del periodo.

De acuerdo con la figura 4.32 (b), el PCA al inicio de la prueba presenta valores más nobles con la reducción del periodo, un comportamiento similar presentan las multicapas con $\lambda = 100$ nm con la disminución del espesor (fig. 4.31 (b)). Sin embargo, luego se estabilizan mostrando valores más positivos CrN/Cr6, con el mayor periodo, y presentando CrN/Cr5 el PCA más activo de manera que en términos termodinámicos su actividad electroquímica reduce su carácter de protección contra la corrosión. Finalmente, los sistemas CrN/Cr7 a CrN/Cr9 de la figura 4.32 (c), con espesor de 3 μm , mantienen la relación característica entre el potencial (PCA) y el periodo de la bicapa, al igual que para las multicapas de 0.2 μm de espesor.

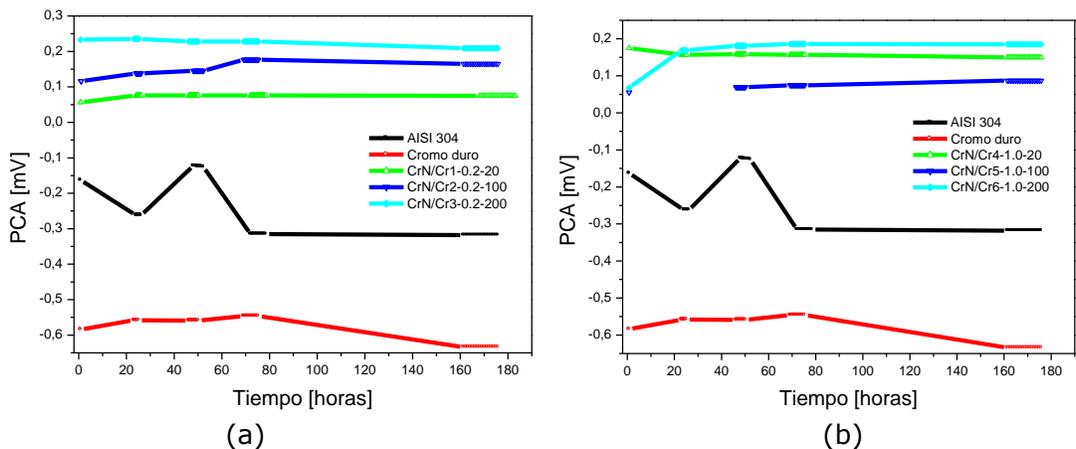
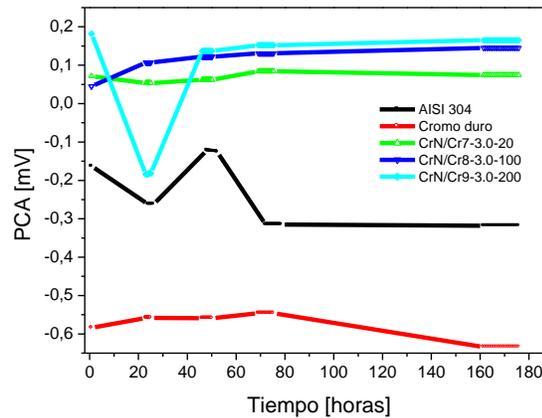


Figura 4.32. Potencial de circuito abierto en función del tiempo de inmersión para el sustrato AISI 304 y las multicapas de CrN/Cr con espesor de: (a) 0.2 μm , (b) 1 μm y (c) 3 μm .

Figura 4.32. (Continuación).



(c)

De esta manera y mediante el análisis de las figuras 4.31 y 4.32 se evidencia que para un mismo valor de periodo, los sistemas de CrN/Cr con menor espesor se caracterizan por tener valores de PCA más positivos, siendo más nobles y reduciendo su tendencia termodinámica a ser corroídos con respecto a los recubrimientos con mayor espesor. En cuanto a los recubrimientos con un mismo valor de espesor, aquellos con mayor periodo ($\lambda = 200$ nm) se caracterizan por tener valores más nobles y los de $\lambda = 20$ nm muestran los potenciales más activos, con mayor probabilidad de iniciar el proceso de corrosión.

Es así como los resultados de EIS para cada espesor evaluado en las multicapas evidencian el incremento de la transferencia de carga conforme aumenta el número de interfaces, debido a la mayor densificación de la microestructura [8,26,36,90,105] que reduce la cantidad de defectos dificultando la difusión del electrolito de manera que la cinética del proceso está controlada por las interfaces. También, al considerar el comportamiento electroquímico de las multicapas en el tiempo (ver anexo C) se evidencia la contribución de la pasivación del sustrato, lo que es coherente con otros estudios en los que las características pasivas del sustrato son importantes en este comportamiento del sistema sustrato/recubrimiento [8,9,21,102,104,105].

En cuanto a las propiedades dieléctricas de las multicapas, éstas no son significativamente afectadas por el valor del periodo, sin embargo, para espesores de $3 \mu\text{m}$ los espectros de impedancia (ver anexo D) sugieren que estos recubrimientos presentan mayor inhomogeneidad, rugosidad o microporos en la superficie como se explicó en la caracterización superficial de los mismos antes de las pruebas electroquímicas. Finalmente, estos recubrimientos CrN/Cr7 a CrN/Cr9, con espesor de $3 \mu\text{m}$, muestran la misma tendencia que el sustrato pero con menor impedancia con respecto a los demás espesores, probablemente, debido al mayor recorrido y número de interfaces que restringen más el acceso y la difusión del electrolito hasta la interfaz sustrato/recubrimiento. En el anexo D y E se comparan los gráficos de Bode.

En general, los sistemas CrN/Cr son más eficientes como barrera de protección contra la corrosión en un orden de magnitud respecto al cromo duro electrolítico y al sustrato sin recubrimiento, y reducen la resistencia del poro en seis y cinco órdenes de

magnitud, respectivamente, tal como se puede apreciar en los resultados de la tabla 4.12.

Para apreciar mejor el comportamiento de las multicapas en función del periodo y del espesor, en la figura 4.33 se presenta la resistencia total a la polarización ($R_{total} = R_{ct} + R_{po}$) después de 168 horas de prueba. En ésta se observa la mayor resistencia a la corrosión de los sistemas en multicapas con espesor de 0.2 μm . En éstas (CrN/Cr1 a CrN/Cr3) se puede apreciar una tendencia en función del periodo; incrementando R_{total} con el número de interfaces, lo que se atribuye a la rápida formación de una delgada película de óxido sobre el sustrato en las regiones de defectos permeables y, probablemente, al óxido de cromo (Cr_2O_3) de las capas de Cr y CrN. De igual manera se debe considerar las características pasivantes del sustrato de acero inoxidable AISI 304 con formación de óxido de cromo, como también ha sido reportado [8,9,21,26,32,99,103,107]. Esto explica la dificultad en separar la respuesta electroquímica del recubrimiento y el sustrato sobre los resultados experimentales logrados. Para eliminar esta limitante es recomendable depositar los recubrimientos sobre sustratos inertes como platino o vidrio y así evaluar únicamente el recubrimiento como mecanismo de protección de barrera y no el sistema sustrato/recubrimiento. Una tendencia similar se observa para las multicapas con espesor de 1 μm y 3 μm , para las que se reduce la resistencia a la transferencia de carga al incrementar el espesor de la película probablemente, debido al mayor recorrido y número de interfaces que incrementan la restricción en el acceso y la difusión del electrolito hasta la interfaz sustrato/recubrimiento, de manera que retarda más la posible formación de la película de óxido sobre el sustrato en las zonas defectuosas.

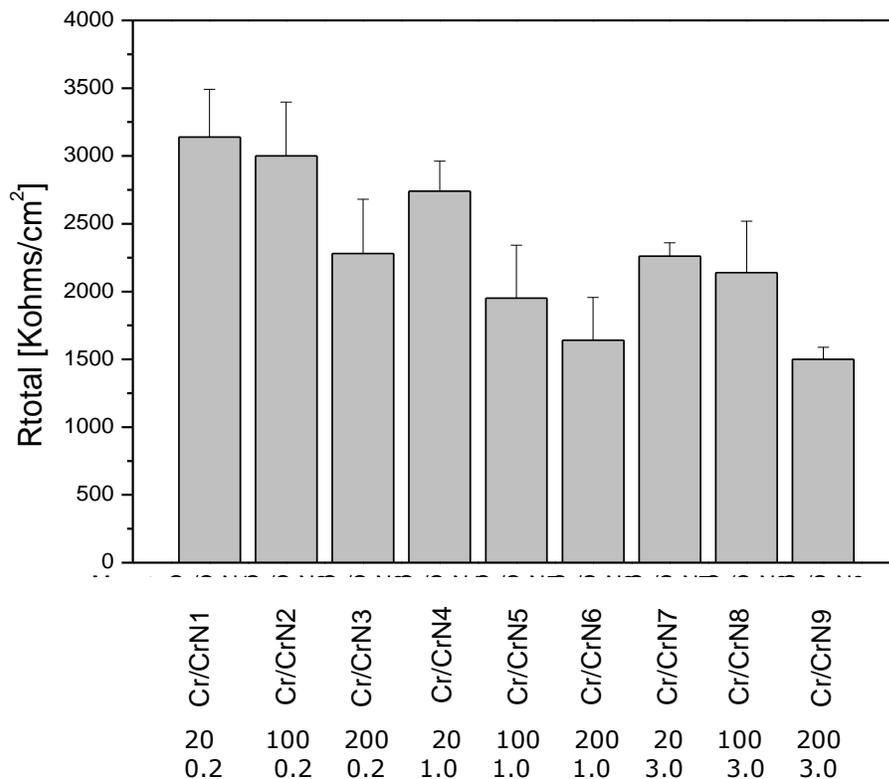


Figura 4.33. Resistencia total para las multicapas de CrN/Cr en función del periodo y del espesor después de 168h de prueba.

4.4.2.3 Análisis Anova

Con el fin de comprobar la hipótesis establecida del efecto del periodo y el espesor de los recubrimientos sobre la resistencia a la corrosión, los resultados de R_{total} se analizaron estadísticamente validando su distribución normal.

En la tabla 4.13 se resumen los parámetros estadísticos para la resistencia total a la corrosión de las multicapas, obtenida a partir del ajuste de los datos obtenidos experimentalmente al circuito eléctrico propuesto.

Tabla 4.13. Parámetros estadísticos de las multicapas obtenidos del ajuste del CEE para R_{total} [Kohms/cm²].

Parámetro	CrN/Cr1	CrN/Cr2	CrN/Cr3	CrN/Cr4	CrN/Cr5	CrN/Cr6	CrN/Cr7	CrN/Cr8	CrN/Cr9
Frecuencia	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Media	3340.00	3200.00	2046.67	2740.00	2150.00	1840.00	2260.00	2306.67	1500.00
Varianza	8911.00	2416.00	457.33	49099.00	7371.00	973.00	9849.00	39792.33	7852.00
Mínimo	3241.00	3164.00	2028.00	2503.00	2096.00	1821.00	2157.00	2130.00	1442.00
Máximo	3429.00	3256.00	2070.00	2942.00	2249.00	1876.00	2355.00	2523.00	1602.00

La tabla ANOVA 4.14 descompone la variabilidad de R_{total} [Kohm/cm²] en las contribuciones debidas a varios factores. Se midió la contribución de cada factor eliminando los efectos de los restantes y mediante los valores P se comprueba la importancia estadística de cada uno de estos. Debido a que dos valores P son inferiores a 0.01, se concluye que el espesor y el periodo tienen efecto estadísticamente significativo en R_{tc} [Kohm/cm²] para un nivel de confianza del 99,0%, por lo que no se rechaza la hipótesis alterna (H1) para cada factor, es decir que el espesor y el periodo de la bicapa afectan la resistencia a la corrosión de las multicapas de CrN/Cr depositadas sobre acero AISI 304 mediante UBM.

Tabla 4.14. Anova para R_{total} [Kohms/cm²].

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	Cociente F	Valor P
Espesor	3.63E6	2	1.82E6	17.94	<0,0000
Periodo	3.76E6	2	1.81E6	18.58	<0,0000
Residuos	2.23E6	22	101275.00		
Total	9.62E6	26			

4.4.2.4 Difracción de rayos X

En la figura 4.34 se presenta el patrón de difracción de rayos X de los recubrimientos de CrN/Cr después de las pruebas de impedancia electroquímica en el que se observa únicamente para las multicapas con espesor de 0.2 μm la presencia de CrN (111), de la austenita (111) del acero AISI 304 y la superposición de los picos de austenita (γ -Fe), CrN (200) y Cr (110) en las posiciones 43.58°, 43.77° y 44.39°, respectivamente. No se encontró evidencia de la formación de óxidos u otros compuestos cristalinos después de las pruebas de impedancia electroquímica. En cuanto a los recubrimientos con espesor de 1 μm y 3 μm , los patrones de difracción (XRD) no revelan la presencia

de productos cristalinos, probablemente se formaron productos amorfos razón por la que no se encontró evidencia de los mismos. Ver anexo F.

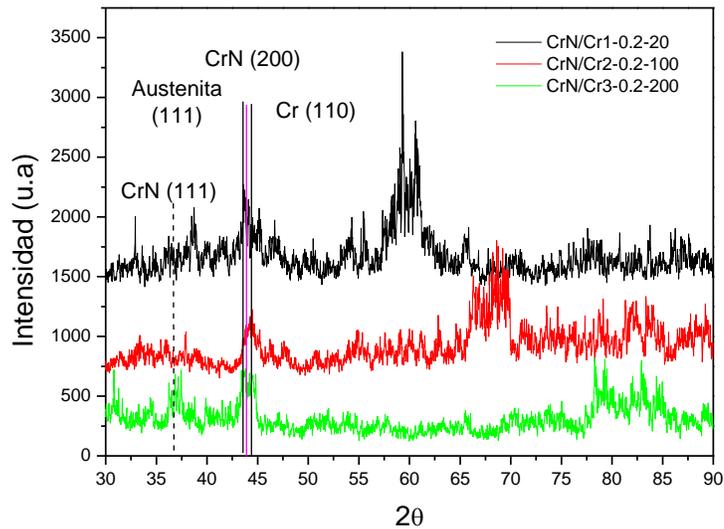
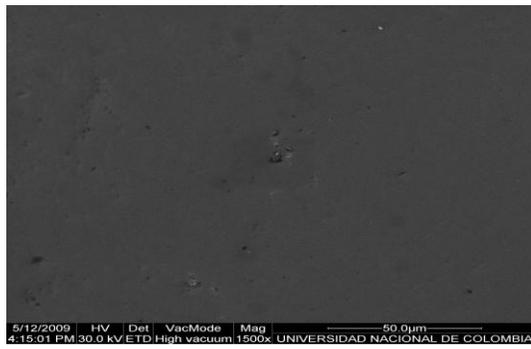


Figura 4.34. Patrón de difracción de las multicapas de CrN/Cr posterior a las pruebas EIS.

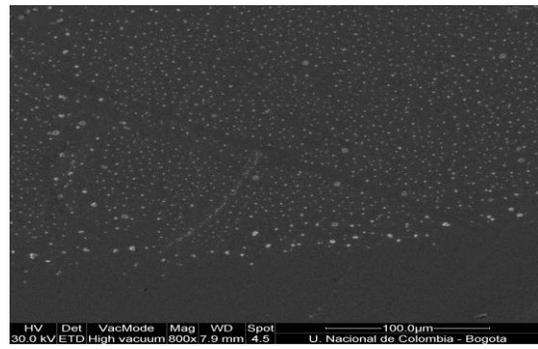
4.4.2.5 Caracterización SEM

En la figura 4.35 se presenta mediante micrografías SEM la morfología superficial de las multicapas de CrN/Cr y de cromo duro electrofítico después de las pruebas de impedancia electroquímica. En ellas se aprecia que los recubrimientos CrN/Cr1 a CrN/Cr3, con espesor de 0.2 μm , muestran el menor daño superficial, con pocas picaduras y poros y gran parte del área expuesta sin deterioro ni productos de corrosión visibles, especialmente CrN/Cr1 con $\lambda = 20$ nm. Los recubrimientos CrN/Cr4 a CrN/Cr6, con espesor de 1 μm , se caracterizan por contener la mayor cantidad de micro-poros y picaduras entre todas las muestras evaluadas, particularmente CrN/Cr6, con $\lambda = 200$ nm, con el mayor deterioro, contrario a lo evidenciado para CrN/Cr1 con el menor daño superficial para este grupo, lo que se puede atribuir a su microestructura más compacta y homogénea. Las multicapas de CrN/Cr7 a CrN/Cr9, con espesor de 3 μm , muestran un comportamiento disímil para cada periodo; CrN/Cr9 ($\lambda = 200$ nm) presenta principalmente picaduras, en tanto en CrN/Cr8 ($\lambda = 100$ nm) se observa que los cristales de NaCl se precipitaron sobre toda la superficie y CrN/Cr7 ($\lambda = 20$ nm) se caracteriza por agrietamiento, lo que sugiere que hubo corrosión por fisura (crevice). En todos los recubrimientos la rugosidad superficial incrementa después de las pruebas EIS lo que indica que la capa más externa de CrN en las multicapas probablemente fue disuelta en gran medida, de acuerdo con lo reportado por Nordi [40], donde expone que la capa de CrN se oxida y posteriormente se disuelve.

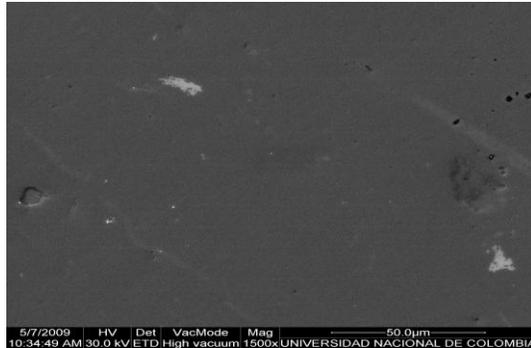
En cuanto a la superficie de los recubrimientos de cromo electrofítico, ésta presenta agrietamiento sobre todo el área evaluada y elevada porosidad, evidenciado gran daño superficial en comparación con los recubrimientos de CrN/Cr.



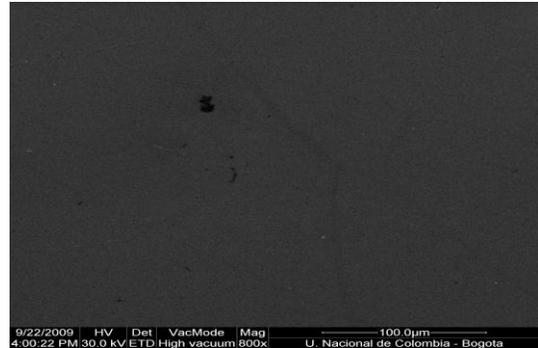
(a)



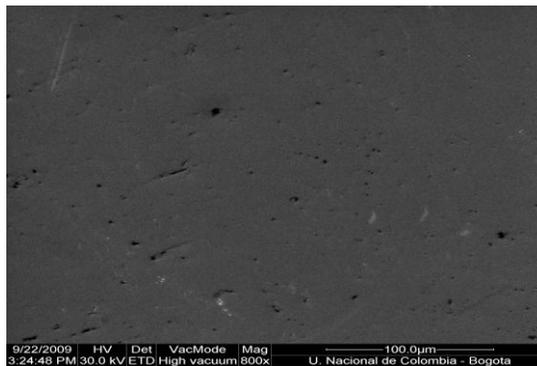
(b)



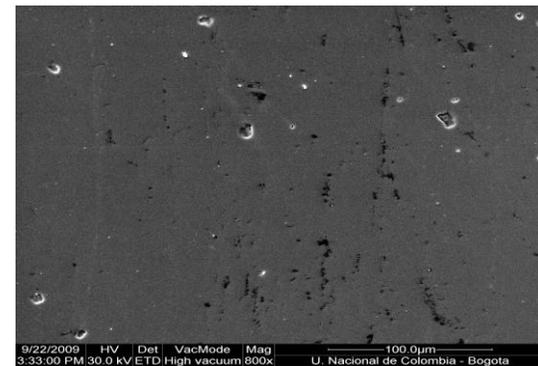
(c)



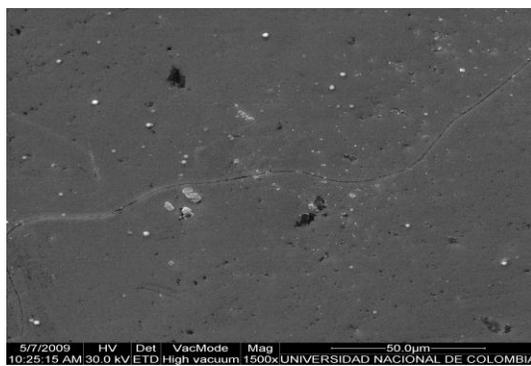
(d)



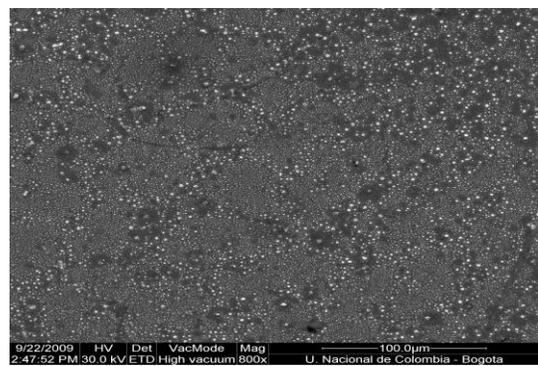
(e)



(f)



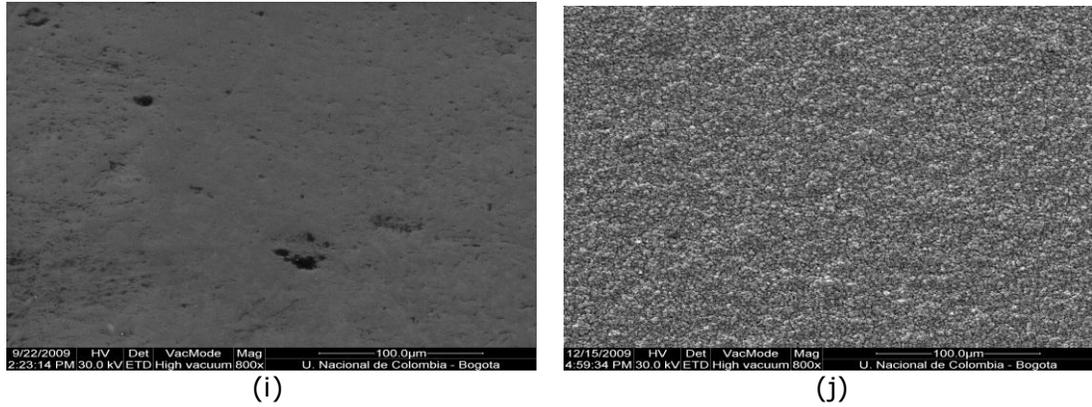
(g)



(h)

Figura 4.35. Imágenes SEM posteriores a las pruebas de EIS de las multicapas: (a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr2, (c) CrN/C3, (d) CrN/Cr4, (e) CrN/Cr5, (f) CrN/Cr6, (g) CrN/Cr7, (h) CrN/Cr8, (i) CrN/Cr9 y (j) cromo duro.

Figura 4.35. (Continuación).



4.4.2.6 Microscopía de fuerza atómica

En la figura 4.36 se muestran algunas imágenes representativas tomadas por AFM de los recubrimientos de CrN/Cr con $\lambda = 200$ nm luego de las pruebas de impedancia electroquímica, en las que se observa que la rugosidad incrementa con el número de interfaces como se confirma en la tabla 4.15, conservando así la tendencia descrita para las multicapas previo a las pruebas de corrosión. En el anexo G se presentan las imágenes para las multicapas con $\lambda = 20$ nm y $\lambda = 100$ nm.

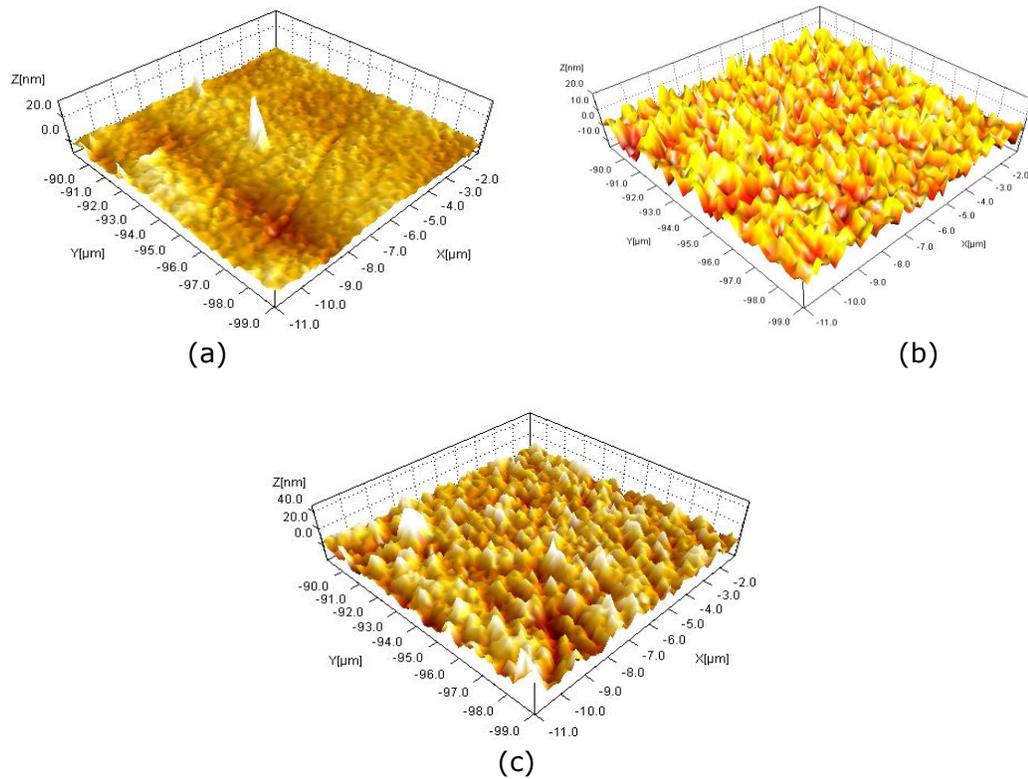


Figura 4.36. Imágenes AFM para las multicapas luego de las pruebas de EIS: (a) CrN/Cr3, (b) CrN/Cr6 y (c) CrN/Cr9.

Tabla 4.15. Rugosidad de las multicapas de CrN/Cr posterior a las pruebas EIS.

Periodo	Espesor de los recubrimientos		
	0.2 [μm]	1 [μm]	3 [μm]
20 [nm]	1.92 +/-0.58 (nm)	3.07 +/- 0.74 (nm)	4.93 +/- 1.01 (nm)
100 [nm]	1.48 +/- 0.57 (nm)	2.36 +/- 0.43 (nm)	4.37 +/- 1.27 (nm)
200 [nm]	1.46 +/- 0.55 (nm)	2.07 +/- 0.77 (nm)	3.78 +/- 1.26 (nm)

4.4.2.7. Microscopía láser confocal

En la figura 4.37 se presentan algunas micrografías representativas del análisis topográfico de las multicapas de CrN/Cr posterior a las pruebas de impedancia electroquímica en las que se aprecia la formación de picaduras y protuberancias, lo que probablemente se debe a acumulación de productos de corrosión provenientes del recubrimiento y de la capa de óxido generada en la interfaz sustrato/recubrimiento producto de la pasivación del acero 304. De esta manera se evidencia el proceso de corrosión por picadura característico en todas las muestras evaluadas, siendo ésta una de las formas de corrosión más severas y nocivas.

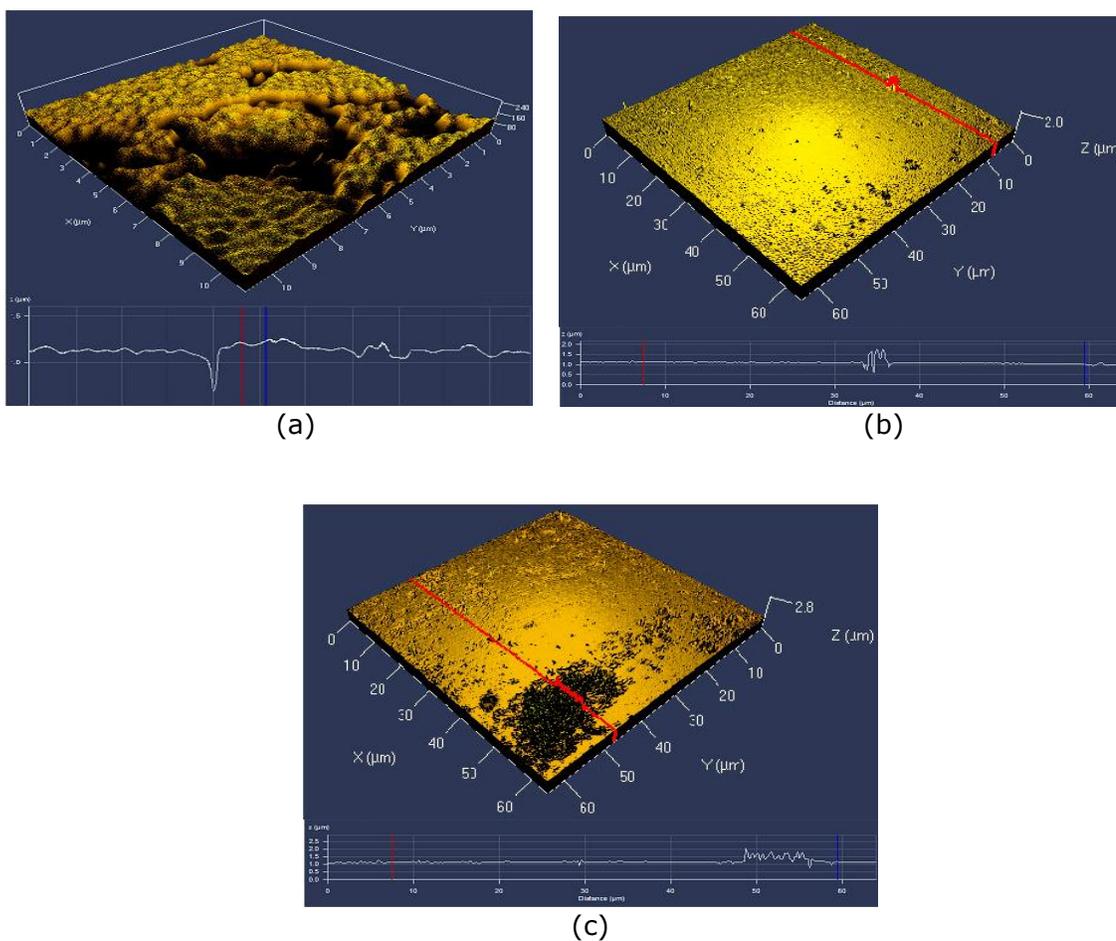


Figura 4.37. Análisis topográfico de las multicapas luego de las pruebas de EIS: (a) CrN/Cr1, (b) CrN/Cr5 y (c) CrN/Cr9.

4.5. MECANISMO DE CORROSIÓN PROPUESTO

Inicialmente se presenta el mecanismo de corrosión propuesto para las multicapas, relacionándolo con las reacciones químicas propias del proceso electroquímico, sin considerar específicamente ni los diferentes valores de espesor evaluados, ni el número de interfaces para cada uno. Posteriormente se considera la acidificación generada en las picaduras del recubrimiento junto con las reacciones características de este proceso. Más adelante, se esquematiza el mecanismo de corrosión en función del espesor de los recubrimientos y se considera la pasivación del sustrato de acero AISI 304 y el efecto de las altas y bajas frecuencias de EIS en el fenómeno. Finalmente se relaciona el circuito eléctrico propuesto con los recubrimientos de CrN/Cr.

Para comprender mejor el mecanismo de corrosión de los recubrimientos en multicapas de CrN/Cr producidos por Sputtering con magnetrón desbalanceado, en la figura 4.38 se presenta un diagrama esquemático de la propuesta del proceso de degradación en presencia de una solución acuosa que contiene cloruros. Este mecanismo está relacionado principalmente con los defectos permeables del recubrimiento, tales como, picaduras, inclusiones o inclusiones y microporosidades. Dichos defectos se convierten en caminos de difusión para la solución corrosiva que luego reacciona químicamente con la superficie del sustrato en la interfaz con el recubrimiento para finalmente generar un par galvánico por diferencia de potenciales entre el sustrato y el recubrimiento. También se debe incluir la formación de la capa pasiva que se produce sobre el sustrato en la región de estos defectos e incrementa la resistencia a la corrosión del sistema sustrato/recubrimiento.

El proceso general de difusión de la solución del electrolito desde la superficie del recubrimiento al sustrato a través de los poros y demás defectos permeables se presenta esquemáticamente en la figura 4.38, el cual está compuesto de los siguientes elementos:

- Inclusiones y microporos por donde se transporta el electrolito para generar el par galvánico localizado causado principalmente por diferencias en la energía de enlace entre la matriz del recubrimiento y la inclusión [85].
- Defectos como los microporos, que son un camino directo para que el medio corrosivo penetre hasta el sustrato ocasionando corrosión galvánica localizada en la interfaz sustrato/recubrimiento [33,90,83,84,103,105,110].
- La microestructura del recubrimiento constituida principalmente por las interfaces que interfieren en el mecanismo de propagación de las picaduras, de manera que al incrementar el número de éstas es mayor la inhibición de dicha propagación [35,93,83,111-113].

En este estudio no se encontró evidencia de que las microceldas galvánicas generadas se hubiesen propagado o extendido sobre el sustrato, ya que de haberlo hecho se habría presentado desprendimiento localizado del recubrimiento.

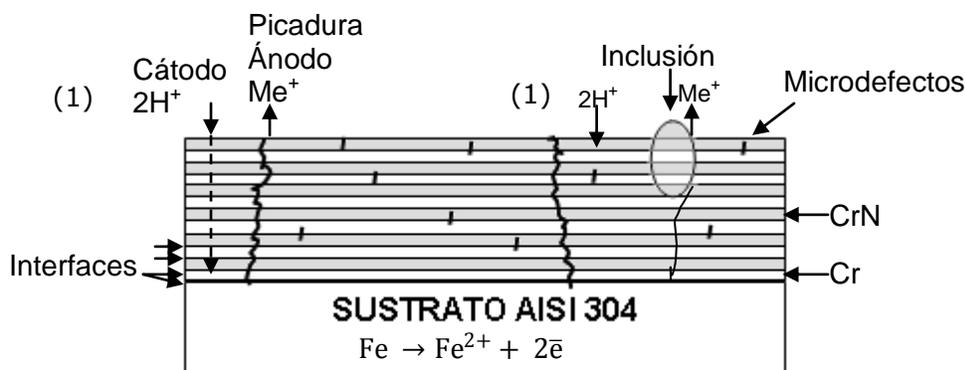
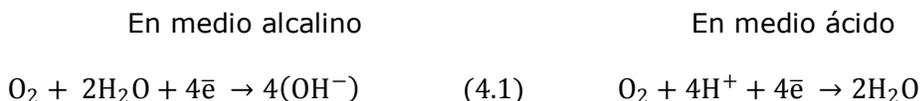


Figura 4.38. Mecanismo de corrosión propuesto para las multicapas de CrN/Cr.

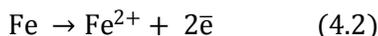
Para este estudio se consideran las características del mecanismo de oxidación del metal en la zona que actúa como ánodo y el de reducción del agua en la zona que actúa como cátodo en los siguientes ambientes corrosivos;

(1) Permeabilidad del electrolito a través de los defectos permeables.

(2) Reacción catódica en el recubrimiento:



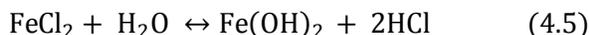
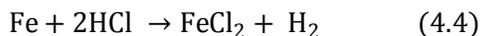
(3) Reacción electroquímica desarrollada en la interfaz sustrato/recubrimiento al llegar a esta zona el electrolito:



(4) Oxidación del Fe del sustrato de acero (productos de corrosión):



(5) Reacción entre iones de Cl^- y de Fe^+ que genera la acidificación del electrolito en la celda electroquímica a partir de la reducción del cloro presente en el electrolito y la oxidación del sustrato:



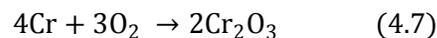
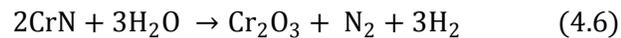
En el sistema sustrato/recubrimiento se generan microceldas en las que tiene lugar el fenómeno de corrosión.

Por otro lado, una característica importante en el proceso de corrosión es que en los recubrimientos con elevada porosidad se pueden desarrollar picaduras que se expanden hacia el sustrato con mayor rapidez, de manera que la acidez del electrolito

se incrementa por la presencia de defectos en el recubrimiento debido a la existencia de iones cloro (Cl^-) generados a partir de la reacción de hidrólisis que causa el aumento de conductividad de la solución en estos defectos, acelerando así el ataque al sustrato por corrosión galvánica inducida.

La presencia de iones de cloro incrementa la acidez dentro de los defectos del recubrimiento que comunican con el sustrato, reduce el rango de potencial de pasivación e incrementa la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) y por tanto la cinética del proceso [13,21,83,84].

Ahora, se debe considerar que al reducir el espesor del recubrimiento los caminos de difusión son más cortos y el electrolito alcanza en menor tiempo la interfaz sustrato/recubrimiento generando la pasivación del sustrato de AISI 304 como se representa esquemáticamente en la figura 4.39 (a). De esta manera en estos recubrimientos de menor espesor ($0.2 \mu\text{m}$), probablemente, toma menor tiempo la formación de óxidos protectores, Cr_2O_3 , lo suficientemente compactos para generar capas pasivas que taponan los caminos de difusión desde la interfaz sustrato/recubrimiento y en dirección hacia la superficie del recubrimiento. No obstante, la acumulación de estos productos de corrosión no incrementa constantemente con el tiempo de prueba y junto con la generación de nuevos caminos de difusión durante el mismo, ocasiona fluctuación en la resistencia a la transferencia de carga del sistema tal como se observa en los espectros EIS. La formación de la película pasiva de óxido de cromo (Cr_2O_3) en los recubrimientos sigue las siguientes reacciones químicas [20,21]:



Para los recubrimientos con espesor de 1 y 3 μm , ver figuras 4.39 (b) y (c), la trayectoria que debe recorrer el electrolito incrementa debido al mayor número de interfaces y al espesor del recubrimiento. De esta manera, la resistencia a la corrosión para estos valores de espesor, en general, debería incrementar con el tiempo de prueba. Adicionalmente se debe considerar que a altas frecuencias las lecturas se realizan a cortas distancias y la impedancia es pequeña ya que en la difusión de los reactantes éstos no deben recorrer largas distancias, por lo que es posible obtener información del electrolito y de la superficie de la película. A bajas frecuencias los reactantes se difunden más por lo que la impedancia incrementa. En otras palabras, a altas frecuencias debido a la distribución uniforme de la corriente eléctrica se presenta la respuesta de los recubrimientos, en tanto, a bajas frecuencias la corriente concentrada en los poros presenta la corrosión activa del sustrato, en este caso se genera la pasivación [8,9].

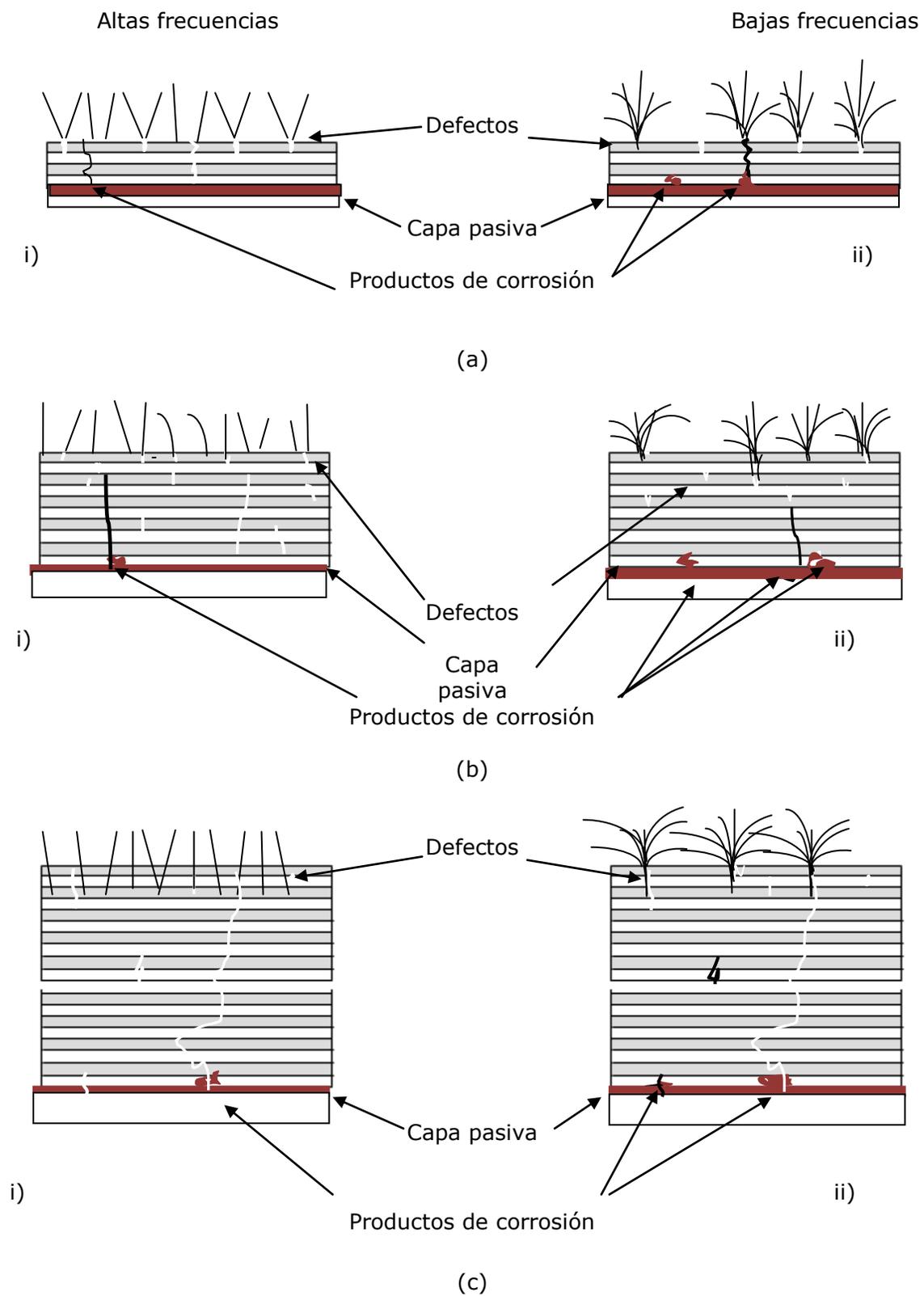


Figura 4.39. Mecanismo de corrosión para recubrimientos con espesor de: (a) 0.2 μm con pasivación del sustrato, (b) 1 μm y (c) 3 μm.

Finalmente, en la figura 4.40 se presenta la relación de cada componente del circuito eléctrico propuesto con el sistema recubrimiento-sustrato-electrolito. Como se aprecia, la resistencia del poro (R_{po}) y el elemento de fase constante del recubrimiento (CPE_c) representan la resistencia de poro y el capacitor propios del recubrimiento, reflejando la impedancia a altas frecuencias, en tanto R_{tc} y CPE_{cd} representan la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato-recubrimiento a bajas frecuencia y el capacitor que se genera en esta zona. También se presenta la resistencia del electrolito corrosivo mediante R_{sln} .

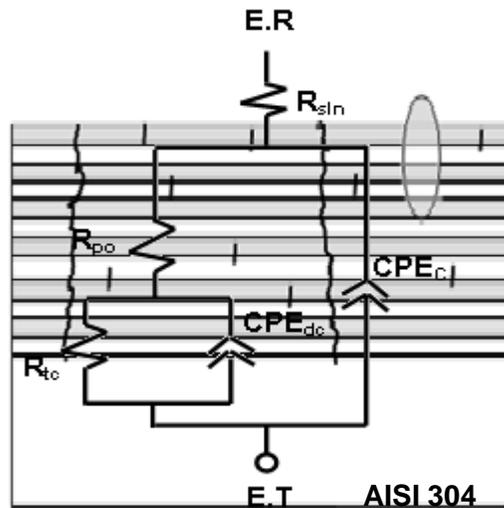


Figura 4.40. Relación del CEE con el sistema sustrato/recubrimiento.

CONCLUSIONES

En general, los recubrimientos pueden mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, sin embargo, la eficiencia de dicha protección depende en gran medida de los defectos de su microestructura, así como del medio corrosivo. En este estudio se depositaron sobre sustratos de AISI 304 nanomulticapas de CrN/Cr con espesores de 0.2 μm , 1 μm y 3 μm , variando el valor del periodo de la bicapa entre 20 nm, 100 nm y 200 nm. De la caracterización de microestructura y la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos se puede concluir lo siguiente:

- De acuerdo con los resultados de XRD, se observó en las multicapas de CrN/Cr, la fase FCC para el CrN en las direcciones (111) y (200) y BCC para el Cr en la dirección (110). Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirmó la obtención de la estructura en multicapa, siendo densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles, y caracterizada por el incremento de la rugosidad superficial con el aumento de la cantidad de interfases, confirmado por microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Mediante pruebas de polarización potenciodinámica se determinó la porosidad de los nueve sistemas evaluados, disminuyendo con el incremento del número de interfaces en las multicapas.
- Las multicapas CrN/Cr1, con espesor de 0.2 μm y periodo de 20 nm, presentaron la menor densidad de corriente de corrosión debido a la formación de una microestructura compacta, resultado de la probable combinación de la acumulación de productos de corrosión y la pasivación de las capas de cromo y el sustrato de acero inoxidable en el fondo de los defectos permeables del recubrimiento. Así se generó una capa inerte lo suficientemente compacta que redujo el porcentaje de porosidad y contribuyó a obstruir los caminos de difusión del medio corrosivo hacia el sustrato.
- Para cada valor de espesor evaluado el potencial de corrosión, la densidad de corriente de corrosión y el porcentaje de porosidad incrementaron con el periodo de la bicapa, resultado del menor número de interfaces que redujo su eficiencia como barrera de protección, lo que se puede relacionar con la menor longitud de los caminos de difusión, de manera que se retarda la difusión del electrolito a la interfaz sustrato/recubrimiento y la posterior pasivación del sustrato.
- Para un mismo valor de periodo la resistencia a la polarización total incrementó al reducir el espesor debido a la influencia de la pasivación del sustrato en las zonas defectuosas. De manera análoga se presentó la misma tendencia en función del periodo de la bicapa. Así, dentro de los experimentos realizados en este estudio, tanto el valor del periodo como el espesor son parámetros importantes para el control de la resistencia a la corrosión en las multicapas de CrN/Cr.
- El potencial de circuito abierto se hace más noble con el incremento del valor del periodo, lo que sugiere que el mayor número de fases no provee una barrera tan eficaz contra el inicio de la corrosión.

- Los recubrimientos en multicapa de CrN/Cr pueden proteger el acero inoxidable AISI 304 para alguna extensión, dependiendo principalmente de los defectos de microestructura y del medio corrosivo. La resistencia a la corrosión con espesores mucho más reducidos es significativamente mayor a la que se obtiene con recubrimientos de cromo duro electrolítico de aproximadamente 30 μm , empleados en este estudio.
- Los recubrimientos de cromo duro electrolítico depositados sobre acero estructural ASTM A36 presentaron potencial de corrosión muy activo y elevada velocidad de corrosión, relacionado con el mayor porcentaje de porosidad que reduce su eficiencia como barrera de protección.

RECOMENDACIONES

Luego de realizado el estudio de evaluación de resistencia a la corrosión de recubrimientos en multicapa de CrN/Cr depositados por UBM, se recomienda para futuras investigaciones y/o ampliación del presente estudio:

- Estudiar la composición química con técnicas como Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) o similares, para analizar la posible oxidación de las capas de Cr y CrN y su influencia en el mecanismo de corrosión.
- Evaluar la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos en otros medios corrosivos ácidos y salinos como H_2SO_4 , HCl y Na_2SO_4 , con el objetivo de estudiar su comportamiento, resistencia y mecanismo de corrosión en otros ambientes.
- Modificar el grado de desbalanceo del campo magnético y evaluar cómo afecta la microestructura, adherencia y resistencia a la corrosión de los recubrimientos.
- Verificar la porosidad mediante el estudio estructural de las multicapas de CrN/Cr.
- Producir estos recubrimientos con los mismos parámetros y condiciones de depósito sobre sustratos inertes como platino o vidrio para evaluar únicamente la resistencia a la corrosión del recubrimiento, sin influencia del sustrato.

REFERENCIAS

- [1] J.J.Olaya, S.E. Rodil, S. Muhl and E. Sánchez. Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, Vol. 474, No. 1-2, 1 Pág. 119-126, 2005.
- [2] J.M. Guilemany, N. Espallargas, P.H. Suegama. A.V. Benedetti. Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings. *Corrosion Science*. 48 (2006) 2998-3013 (paper).
- [3] Tecnocrom Industrial S.A. Cromo duro y níquel químico. Especificaciones técnicas. Barcelona, España.
- [4] M. Heydarzadeh Sohi, A.A. Kashi, S.M.M. Hadavi. Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings. *Materials Processing Technology*. 138 (2003) 219-222.
- [5] L. Fedrizzi, S. Rossi, F. Bellei, F. Deflorian. Wear-corrosion mechanism of hard chromium coatings. *Wear*. 253 (2002) 1173-1181.
- [6] J. Romero, J. Esteve, A. Lousa. Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 338-343.
- [7] J.J. Olaya, S. E. Rodil, S. Muhl, L. Huerta. Influence of the energy parameter on the microstructure of chromium nitride coatings. *Surf. Coat. Technol.* 200 (2006) 5743 - 5740.
- [8] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling. *Corrosion Science*. 45 (2003) 1243-1256.
- [9] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II. EIS interpretation of corrosion behavior. *Corrosion Science*. 45 (2003) 1257-1273.
- [10] Darja Kek Merl, Peter Panjan, Miha Cekada, "The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates". *Electrochem. Acta*. 49 (2004) 1527 - 1533.
- [11] Jia-Yang Chen, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang. Corrosion behavior and adhesion of ion-plated TiN films on AISI 304 steel. *Materials Chemistry and Physics*. 65 (2000) 310-315.
- [12] Panjan P., Cekada M., Panjan M., Kek-Merl. Growth defects in PVD hard coatings. *Vacuum* (2009), doi:10.1016/j.vacuum.2009.05.018.
- [13] H.A. Jehn. Improvement of the corrosion resistance of PVD hard coating-substrate systems. *Surf. Coat. Technol.* 125 (2000) 212-217.
- [14] T. Hurkmans, D.B. Lewis, J.S. Brooks, W.-D. Münz. Chromium nitride coatings grown by unbalanced magnetron (UBM) and combined arc/unbalanced magnetron (ABS) deposition techniques. *Surf. Coat. Technol.* 86-87(1996) 192-199.
- [15] Hui-Ping Feng, Cheng-Hsun Hsu, Jung-Kai Lu, Yih-Hsun Shy. Effects of PVD sputtered coatings on the corrosion resistance of AISI 304 stainless steel. *Material Science & Engineering*. A437 (2003) 123-129.
- [16] A. Lousa, J. Romero, E. Martínez. Multilayered chromium / chromium nitride coatings for use in pressure die-casting. *Surf. Coat. Technol.* 146-147 (2001) 268-273.
- [17] E. Martínez, J. Romero, A. Lousa, J. Steve. Wear behavior of nanometric CrN/Cr multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 571-577.
- [18] M. Kot, W.A. Rakowski, L. Major. Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 3501-3506.

- [19] Hitoshi Uchida, Shozo Inoue, Keiji Koterazawa. Electrochemical evaluation of pinhole defects in TiN films prepared by r.f reactive Sputtering. *Materials Science & Engineering A*. A234-236 (1997) 649-652.
- [20] L. Cunha, M. Andritschky, L. Rebouta, K. Pischow. Corrosion of CrN and TiAlN coatings in chloride-containing atmospheres. *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 1152-1160.
- [21] M.A.M. Ibrahim, S.F. Korablov, M. Yoshimura. Corrosion of stainless steel coated with TiN, (TiAl)N and CrN in aqueous environments. *Corrosion Science*. 44 (2002) 815-828.
- [22] E. Forniés, R. Escobar Galindo, O. Sánchez, J.M. Albella. Growth of CrN_x films by DC reactive magnetron sputtering at constant N₂/Ar gas flow. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 6047-6053.
- [23] A. Barata, L. Cunha, C. Moura. Characterisation of chromium nitride films produced by PVD techniques. *Thin Solid Films*. 398-399 (2001) 501-506.
- [24] C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 222-229.
- [25] E. Martínez, R. Sanjinés, O. Banakh, E. Lévy. Electrical, optical and mechanical properties of sputtered CrN_y and Cr_{1-x}Si_xN_{1.02} thin films. *Thin Solid Films*. 447-448 (2004) 332-336.
- [26] S. Kaciulis, A. Mezzi, G. Montesperelli. Multi-technique study of corrosion resistant CrN/Cr/CrN and CrN:C coatings. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2000) 313-319.
- [27] R. Bayón, A. Iguartua, X. Fernández, R. Martínez. "Corrosion-wear behaviour of PVD Cr/CrN multilayer coatings for gear applications". *Tribology International*. 42 (2009) 591-599.
- [28] Q. Zhang, Y.X. Leng, F. Qi, T. Tao. Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods. *NIMB*. B 257(2007) 411-415.
- [29] G.A. Fontalvo, R. Daniel and C. Mitterer, Interlayer thickness influence on the tribological response of bi-layer coatings, *Tribology International*, doi:10.1016/j.triboint.2009.05.002.
- [30] M. Fenker, M. Balzer, H.A. Jehn, H. Kappl, J.-J. Lee, K.-H. Lee, H.-s. Park. Improvement of the corrosion resistance of hard wear resistance coatings by intermediate plasma etching or multilayered structure. *Surf. Coat. Technol.* 150 (2002) 101-106.
- [31] L. Maille, P. Aubert, C. Sant, P. Garnier. A mechanical study of W-NyW multilayers. *Corrosion Science*. 45 (2003) 1257-1273.
- [32] T. Savisalo, D.B. Lewis, Q. Luo, M. Bolton. Structure of duplex CrN/NbN coatings and their performance against corrosion and wear. *Surf. Coat. Technol.* 202(2008) 1661-1667.
- [33] Y.N. Kok, P.Eh. Hovsepian. Resistance of nanoscale multilayer C/Cr coatings against environmental attack. *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 3596-3605.
- [34] M. Balaceanu, V. Braic, A. Kiss, C.N. Zoita. Structural, mechanical and corrosion properties of TiO_xN_y/ZrO_xN_y multilayer coatings. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2384-2388.
- [35] Takenori Nakayama, Kenji Yamamoto, Hiroshi Satoh. Structure and corrosion properties of Al/Si and Fe/Zr multilayers. *Materials Science & Engineering*. 198 (1995) 19-24.
- [36] S.H. Ahn, J.H. Yoo, J.G. Kim, J.G. Han. On the corrosion behavior of multilayered WC-Ti_{1-x}Al_xN coatings on AISI D2 steel. *Surf. Coat. Technol.* 163-164 (2003) 611-619.
- [37] S.H. Ahn, J.H. Yoo, Y.S. Choi, J.G. Kim. Corrosion behavior of PVD-grown WC-(Ti_{1-x}Al_x)N films in a 3.5% NaCl solution. *Surf. Coat. Technol.* 162 (2003) 212-221.
- [38] Yunchang Xin, Chenglong Liu, Kaife Huo, "Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy", *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2554 - 2557.

- [39] M. Flores, S. Muhl, L. Huerta. The influence of the period size on the corrosion and the wear abrasión resistance of TiN/Ti multilayers. *Surf. Coar. Technol.* 200 (2005) 1315-1319.
- [40] María Nordi, Merja Herranen, Sture Hogmark. Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings. *Thin solid films.* 348 (1999) 202-209.
- [41] Rointan F. Bunshah. *Handbook of Hard Coatings. Deposition Technologies, Properties and Applications.* Noyes Publications. Norwich, New York, USA. 2001. [J. Romero, A. Lousa. OES time-resolved characterization of the deposition of multilayered Cr/CrN coatings. *Vacuum.* 81 (2007) 1421-1425.]
- [42] J.M. Albella. *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones.* Madrid, España. 2003.
- [43] P.J. Kelly, R. D. Arnell. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum,* 56 (2000) 159-172.
- [44] Segura Giraldo, Belarmino. *Producción y caracterización de recubrimientos en multicapas de TiN/DLC en películas delgadas,* Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales, Colombia. 2003.
- [45] <http://www.plasmionique.com/magnet.htm>
- [46] D.L. Smith, *Thin-Film Deposition Principles and Practice,* Mc Graw Hill, New York (1995) pp. 144.
- [47] Thornton, J. A., *J. Vac. Sci. Technol. A,* 4:3059 (1986)
- [48] Sánchez Barricarte, J. M. *Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente.* Departamento de Física aplicada, Universidad de Zaragoza, España, 2006.
- [49] J.J. Olaya, G. Wei, S.E. Rodil, S. Muhl, B. Bhusman. Influence of the ion-atom flux on the mechanical properties of chromium nitride thin films. *Vacuum.* 81 (2007) 610-618.
- [50] Movchan, B. A., and Demchishin, A. V., *Fiz. Met. Metalloved,* 28:83 (1969).
- [51] Messier, R., Giri, A. P., and Roy, R. A., *J. Vac. Sci. Technol. A,* 2:500 (1984)
- [52] Jose Marulanda Arévalo. *Fundamentos de la corrosión.* Universidad Tecnológica de Pereira –UTP. Pereira, Colombia. 2006.
- [53] J.R. Galvele, G.S. Duffó. *Degradación de materiales en corrosión.* Instituto Sabato, Universidad Nacional de San Martín, Comisión Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina, 2006.
- [54] *Curso práctico de corrosión metálica. Fundamentos de corrosión.*
- [55] <http://octane.nmt.edu/waterquality/corrosion/corrosion.htm>
- [56] Angélica del Valle Moreno, Miguel Martínez Madrid. *El fenómeno de corrosión en estructuras de acero reforzado.* Publicación Técnica No. 182. Sanfandila, Qro, 2001. Secretaría de Comunicaciones y Transportes, Instituto Mexicano del Transporte.
- [57] http://www.uam.es/personal_pdi/ciencias/josem/static/CORROSION.pdf
- [58] C. Rebolz, H. Ziegele, A. Leyland, A. Matthews. Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 115 (1999) 222-229.
- [59] *ASM Handbook Volume 2 Properties and Selection.* 1994.
- [60] Enrique Julve. *Perspectiva general del cromado industrial: características físicas del recubrimiento y tipos de cromado.* Departamento de Química. Química física. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Barcelona. Bellaterra, Barcelona, España. 2001.
- [61] [http://www.cga.com.co/index.php?option=com_docman&Itemid=186.](http://www.cga.com.co/index.php?option=com_docman&Itemid=186)
- [62] *Dektak 150 profiler user's manual.* Veeco Instruments Inc.
- [63] J.E. Corona, D.H. Aguilar y P. Quintana. *Diseño y construcción de un portamuestras para analizar fenómenos de electromigración "in situ" por medio de*

difracción de rayos X con haz rasante. Memorias Congreso Internacional de Instrumentación SOMI XV.

[64] Olaya Florez, Jhon Jairo. Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables, tesis doctoral. Instituto de investigaciones en materiales – UNAM. México. 2005.

[65] J.G. Ramírez. Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas magnéticas basadas en el sistema $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. Tesis M.S., Universidad del Valle, Colombia, 2001. Tomado de <http://calima.inivalle.edu.co/~gabrielr/tesis/node1s>.

[66] <http://fisica.uh.cu/bibvirtual/vida%20y%20tierra/microscopiofuerza%20atomica/index.htm>.

[67] Manual Microscopio laser confocal.

[68] Centro de Información y Documentación Empresarial sobre Iberoamérica (CIDEIBER), 1998.

[69] Mayumi B. Takeyama, Takaomi Itoi, Eiji Aoyagi, Atsushi Noya, *Appl. Surf. Sci.* 216 (2003) 181-186.

[70] A. Guglya, I. Marchenko, I. Nekludov, *Surf. Coat. Technol.* 173 –174 (2003) 1248–1252.

[71] Gamry Instruments Software. Tutorials and Primes. Gamry Instrumens Inc. USA, September, 2005.

[72] Cáceres Jiménez, A. A. Corrosión erosión de nitruros de niobio, NbN. Tesis M.S. Universidad Nacional de Colombia, Medellín. 2007.

[73] Hong-Ying Chen, Sheng Han, Han C. Shih, *Mat. Lett.* 58 (2004) 2924– 2926.

[74] ASM Handbook Volume 5 Surface Engineering. 1994.

[75] Francisco Javier Peña. Caracterización de la cinética de crecimiento de grano, desgaste y corrosión en aleaciones inteligentes con memoria de forma base cobre para aplicaciones tecnológicas. Tesis Doctoral en Ciencias. Universidad Politécnica de Cataluña. Barcelona, España. 2000.

[76] J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Emphasizing Solid Material and Systems*, 1987.

[77] Toshitsugu Fukai, Keichi Matsumoto. Electrochemical evaluation of pinholes in CVD or PVD ceramic coatings. *Corrosion Engineering.* 41, 903-912 (1992).

[78] Hitoshi Uchida, Shozo Inoue, Yasuhide Nakano, Keiji Koterazawa. Electrochemical evaluation of pinholes defects in TiN-coated stainless steels. *Corrosion Engineering.* 44, 413-420 (1995).

[79] Takumo Okamoto, Makoto Fukushima, Kikuo Takizawa. Using ARD or HCD to evaluated pinhole defects in TiN-coated SUS304 stainless steels. *Corrosion Engineering.* 45, 425-434 (1996).

[80] Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang. Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate. *Surf. Coat. Technol.* 167 (2003) 59-67.

[81] Hitoshi Uchida, Shozo Inoue, Keiji Koterazawa. Electrochemical evaluation of pinhole defects in TiN films prepared by r.f. reactive sputtering. *Materials Science Engineering.* A234-236 (1997) 649-652.

[82] Wen-Jun Chou, Ge-Ping Yu, Jia-Hong Huang. Corrosion behavior of TiN-coated 304 stainless steel. *Corrosion Science.* 43 (2001) 2023-2035.

[83] S.H. Ahn. Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. *Surf. Coat. Technol.* 177-178 (2004) 638-644.

[84] S.H. Ahn, J.H. Lee, H.G. Kim, J.G. Kim. A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings. *Applied Surface Science.* 233 (2004) 105-114.

[85] D. Montgomery. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons, 5TH Edition. 1997.

[86] K. Karimi, F. Riffard, F. Rabaste, S. Perrier, R. Cuffe, C. Issartel, H. Buscali. Characterization of the oxides formed at 1000°C on the AISI 304 stainless steel by X-

ray diffraction and infrared spectroscopy. *Applied surface science*. 254 (2008) 2292-2299.

[87] JCPDS, PC-PDF. 1987-1995.

[88] J. Creus, E.H. Top, C. Savall, Ph. Refait, C. Ducros, F. Sanchette. Mechanical and corrosion properties of dc magnetron sputtered Al/Cr multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4047-4055.

[89] S.J. Bull, A.M. Jones. Multilayer coatings for improved performance. *Surf. Coat. Technol.* 78 (1996) 173-184.

[90] V.K. William Grips, Harish C. Barshilia, "Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering". *Thin solid films*. 514 (2006) 204 – 211.

[91] R. Hübler. Characterisation of gradient interfaces in thin films multilayer use to protect orthopedic implants. *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 1116-1122.

[92] L.A.S. Ries, D.S. Azambuja, I.J.R. Baumvol. Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 89 (1997) 114-120.

[93] E. Andrade, M. Flores, S. Muhl, N. P. Barradas, G. Murillo, E. P. Zavala, M. F. Rocha. Ion beam analysis of TiN/Ti multilayers deposited by magnetron sputtering. *Beam Interactions with Materials and Atoms*. 219-220 (2004) 763-767.

[94] Baosong Li, An Lin, Xu Wu, Yeming Zhang, Fuxing Gan. Electrodeposition and characterization of Fe-Cr-P amorphous alloys from trivalent chromium sulfate electrolyte. *Journal of Alloys and Compounds*. 453 (2008) 93-101.

[95] Liping Wang, Yan Gao, Tao Xu, Qunji Xue. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits. *Applied Surface Science*. 252 (2006) 7361-7372.

[96] C. Liu, Q. Bi, A. Matthews. EIS comparison on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. *Corrosion Science*. 43 (2001) 1953-1961.

[97] Chia-Lin Li, Fan-Bean Wu, Jyh-Wei Lee, Yan-Zuo Tsai, Li-Chun Chang, Characteristics of Cr₂N/Cu multilayered thin films with different bilayer thickness, *Surf. Coat. Technol* (2009).

[98] L.A. Dobrzanski, K. Lukaszewicz, A. Zarychta, "Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate". *Materials Processing Technology*. 164 – 165 (2005) 816 – 821.

[99] C. Mendibide, P. Steyer, J-P. Millet. "Formation of a semiconductive surface film on nanomultilayered TiN/CrN coatings and its correlation with corrosion protection of steel." *Surf. Coat. Technol.* 200 (2005) 109-112.

[100] Y. L. Su, S. H. Yao, C. T. Wu. Comparisons of characterizations and tribological performance of TiN and CrN deposited by cathodic arc plasma deposition process. *Wear*. 199 (1996) 132-141.

[101] Otero Huerta, E. Corrosión y degradación de materiales. Editorial síntesis, España, 2001.

[102] S. Rudenja, C. Leygraf, J. Pan, P.Kulu, E. Talimets, V. Mikli. Duplex TiN coatings deposited by arc plating for increased corrosion resistance of stainless steel substrates. *Surf. Coat. Technol.* 114 (1999) 129-136.

[103] K.L. Chang, S. Han, J.H. Lin, J.W. Hus, H.C. Shih. The effect of MEVVA implanted Cr on the corrosion resistance of CrN coated low alloy steel by cathodic arc plasma deposition. *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 72-78.

[104] C. Liu, A. Leyland, S. Lyon, A. Matthews. Electrochemical impedance spectroscopy of PVD-TiN coatings in mild steel and AISI316L substrates. *Surf. Coat. Technol.* 76-77 (1995) 615-622.

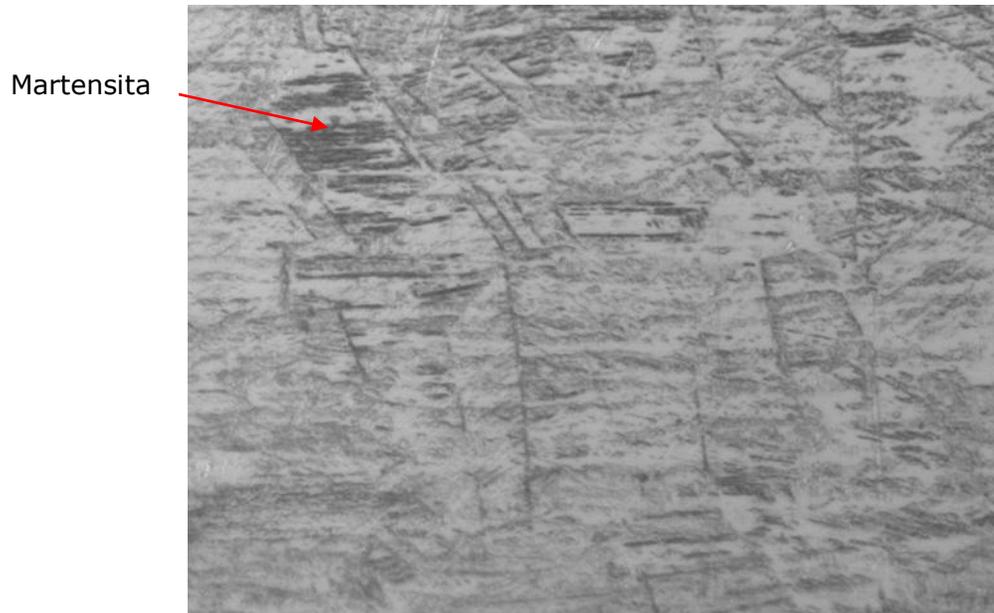
[105] J.M. Perry, A. Neville, V.A. Wilson, T. Hodgkiess. Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments. *Surf. Coat. Technol.* 137 (2001) 43-51.

- [106] R. Bayón, A. Iguartua, X. Fernández, R. Martínez, R.J. Rodríguez, J.A. García, A. de Frutos, M.A. Arenas, J. de Damborenea. Corrosion-wear behaviour of PVD Cr/CrN multilayer coatings for gear applications. *Tribology International*. 42 (2009) 591-599.
- [107] Yin-Yu Chang, Da-Yung Wang. "Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation". *Surf. Coat. Technol.* 188-189 (2004) 478-483.
- [108] D.K. Merl, Peter. Panjan, Miha Cekada, Marijan Macek. The corrosion of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates. *Electrochimica Acta*. 49 (2004) 1527 – 1533.
- [109] D. Turcio-Ortega, S.E. Rodil, S. Muhl. Corrosion behavior of amorphous carbon deposit in 0.89% NaCl by electrochemical impedance spectroscopy. *Diamond & Related Materials*. 18 (2009) 1360-1368.
- [110] H.W Wang, M.M Stack, S.B Lyon, P Hovsepian, W.-D Münz. The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings. *Surf. Coat. Technol.* 126 (2000) 279-287.
- [111] L.A.S. Ries, D.S. Azambuja, I.J.R. Baumvol. Corrosion resistance of steel coated with Ti/TiN multilayers. *Surf. Coat. Technol.* 89 (1997) 114-120.
- [112] R. Hübler. Characterization of gradient interfaces in thin film multilayers used to protect orthopedic implants. *Surf. Coat. Technol.* 116-119 (1999) 1116-1122.
- [113] Liu Chenglong, Yang Dazhi, Lin Guoqiang, Qi Min. Corrosion resistance and hemocompatibility of multilayered Ti/TiN-coated surgical AISI 316L stainless steel. *Materials Letters*. 59 (2005) 3813-3819.
- [114] M. Torres. Estudio comparativo del proceso de corrosión en recubrimientos cerámicos, metálicos y orgánicos mediante técnicas electroquímicas. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2010.

ANEXOS

ANEXO A. METALOGRAFÍA DEL SUSTRATO DE ACERO INOXIDABLE AISI 304.

En el análisis, el ataque electroquímico se realizó por contacto con ácido Vilella. En la micrografía se observa la presencia de martensita (carta JCPDS 351375) contenida dentro de los granos de austenita, resultado del proceso de delaminación en frío del acero inoxidable AISI 304.



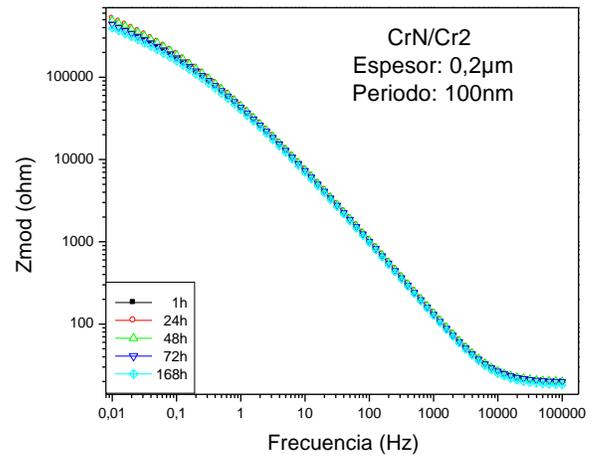
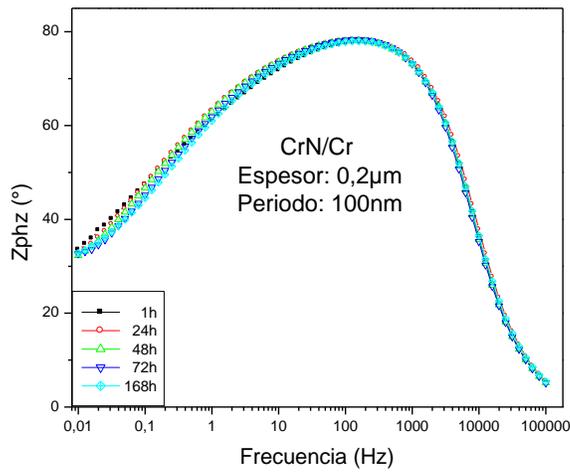
Microestructura del acero inoxidable austenítico AISI 304 obtenida por microscopía óptica.

ANEXO B. DESVIACIÓN ESTÁNDAR DE LOS DATOS REPRESENTATIVOS DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS PARA EL AISI 304, EL CROMO DURO Y LAS MULTICAPAS DE CrN/Cr.

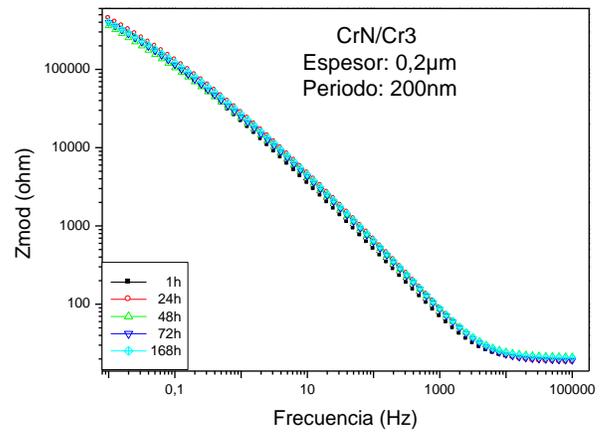
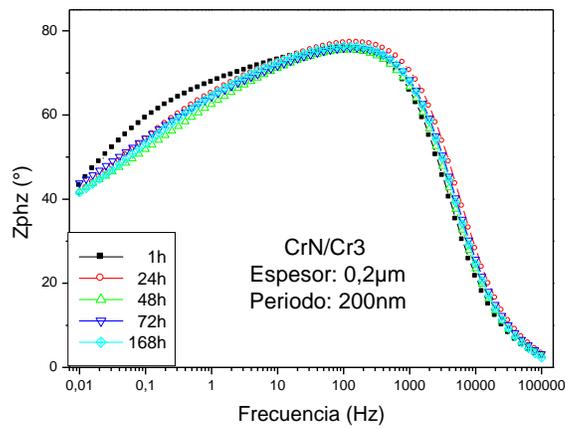
Muestra	SD* E_{corr} [mV]	SD* I_{corr} [nA/cm²]	SD* R_p [ohms/cm²]	SD* Porosidad (P) [%]
AISI 304	-	-	-	-
Cromo duro	36.39	435889.89	259.30	0.03453
CrN/Cr1	9.29	27.46	42746.41	0.000094
CrN/Cr2	39.52	12.62	21098.74	0.00079
CrN/Cr3	7.21	17.18	48327.21	0.00120
CrN/Cr4	2.84	38.18	31513.82	0.00202
CrN/Cr5	19.45	31.41	39462.85	0.00101
CrN/Cr6	11.40	33.92	36273.18	0.00167
CrN/Cr7	29.50	12.62	46448.31	0.00322
CrN/Cr8	40.14	18.82	47583.92	0.00202
CrN/Cr9	17.31	15.77	51529.37	0.00222

E_{corr} es el potencial de corrosión, I_{corr} es la densidad de corriente de corrosión, R_p es la resistencia a la polarización y P es la porosidad total de recubrimiento. SD: Desviación estándar.

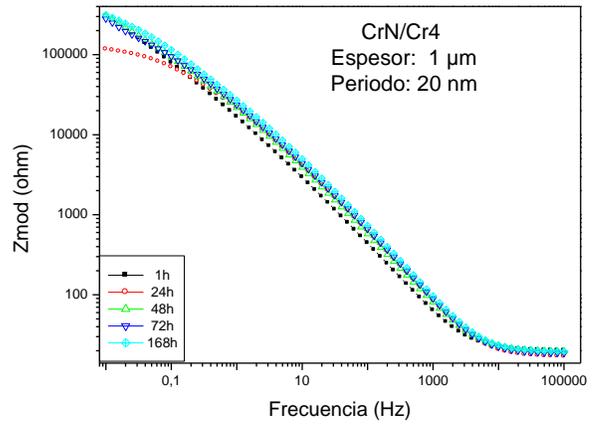
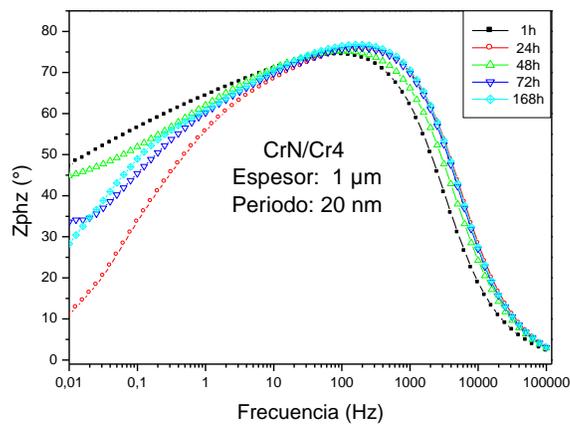
ANEXO C. ESPECTROS EIS PARA LAS MULTICAPAS DE CrN/Cr y EL CROMO DURO



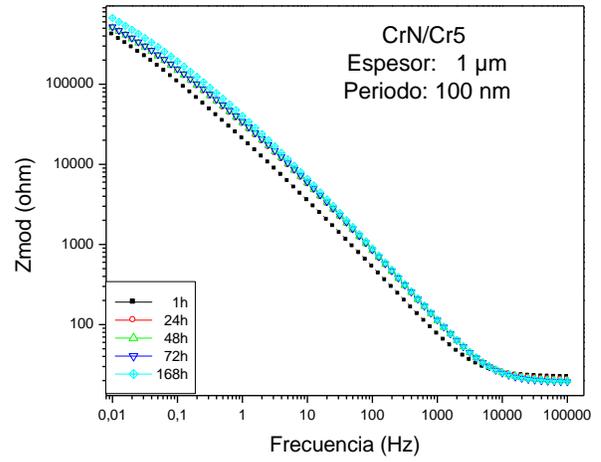
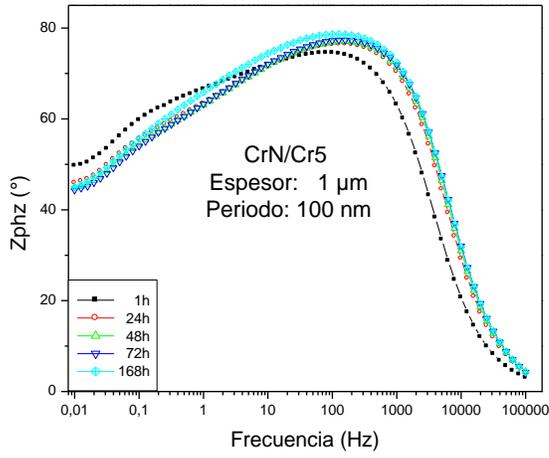
CrN/Cr2. Espesor: 0.2 μm. Periodo: 100 nm.



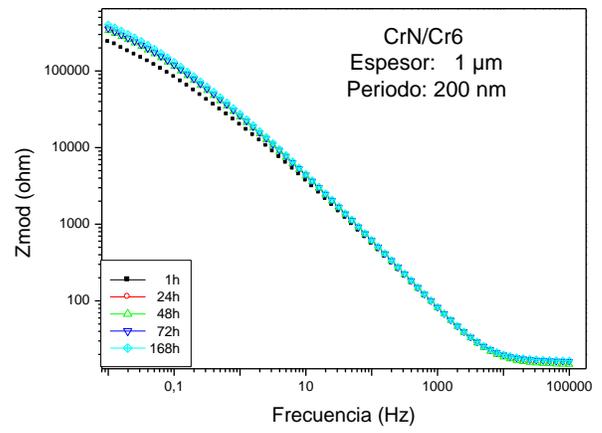
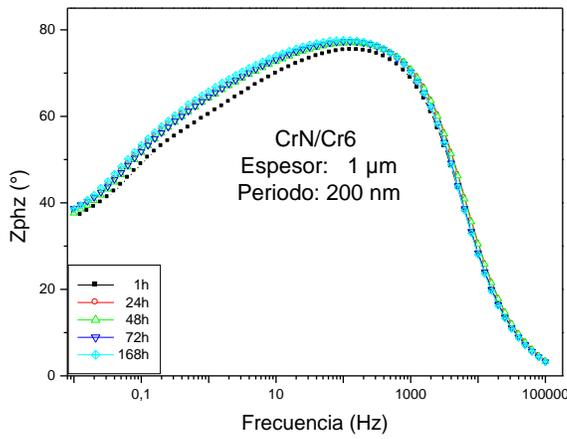
CrN/Cr3. Espesor: 0.2 μm. Periodo: 200 nm.



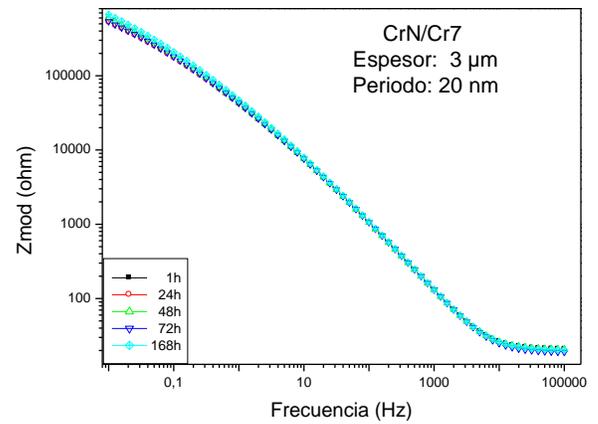
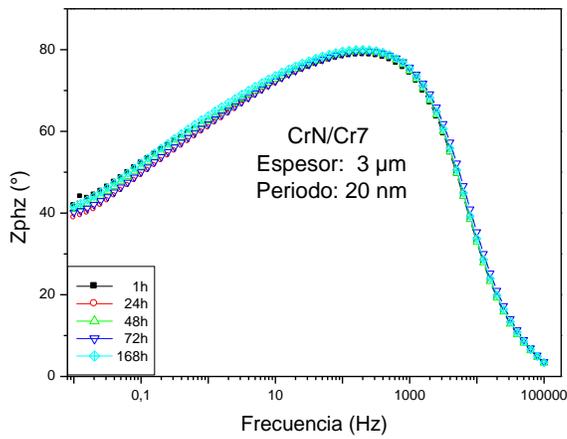
CrN/Cr4. Espesor: 1 μm. Periodo: 20 nm.



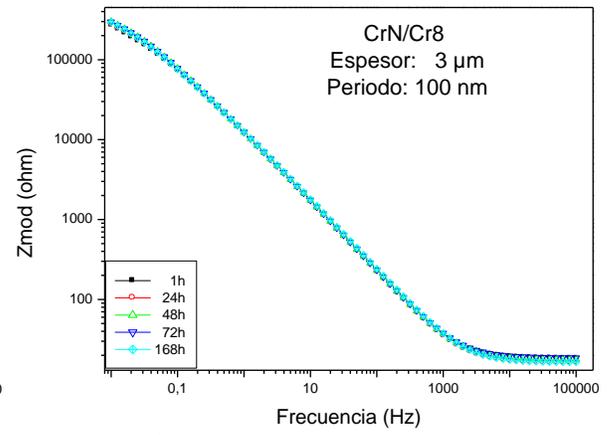
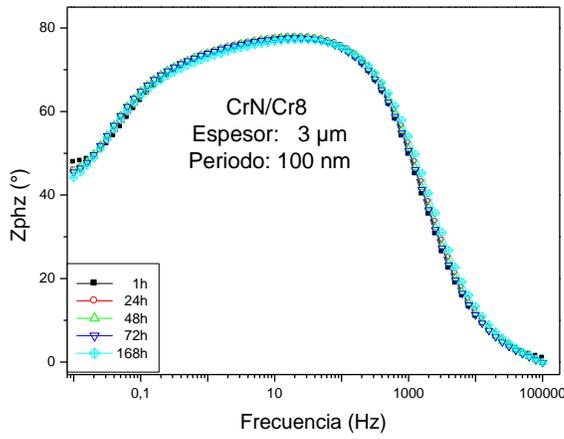
CrN/Cr5. Espesor: 1 μm . Periodo: 100 nm.



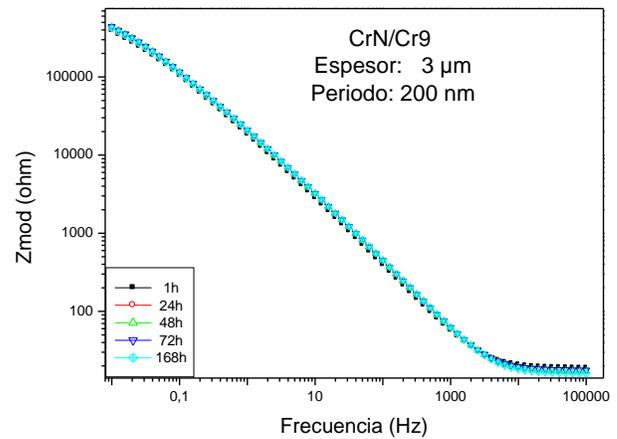
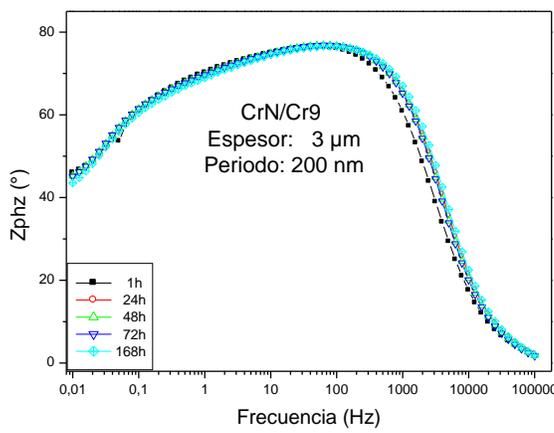
CrN/Cr6. Espesor: 1 μm . Periodo: 200 nm.



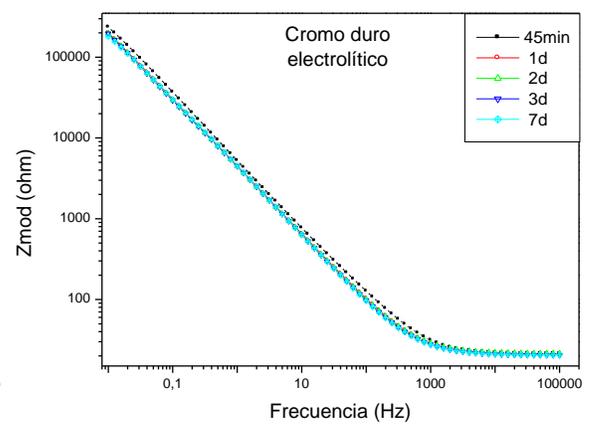
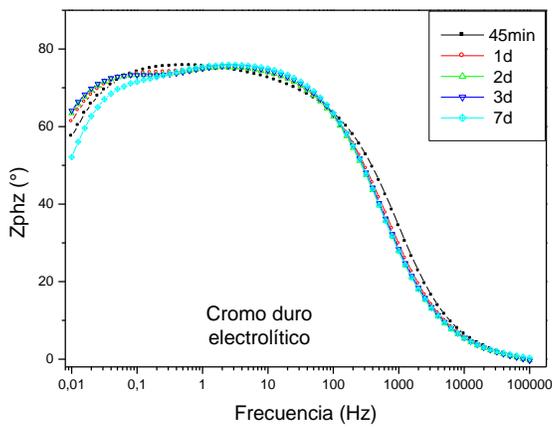
CrN/Cr7. Espesor: 3 μm . Periodo: 20 nm.



CrN/Cr8. Espesor: 3 μm . Periodo: 100 nm.

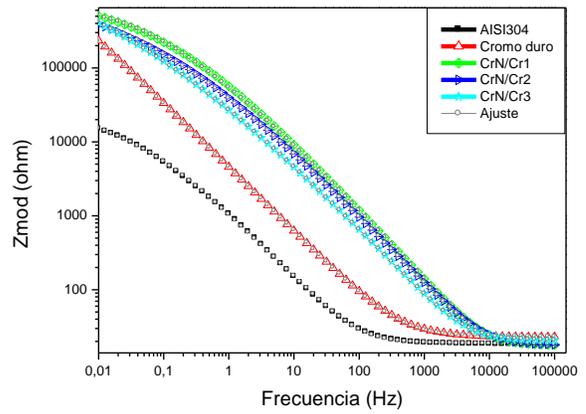
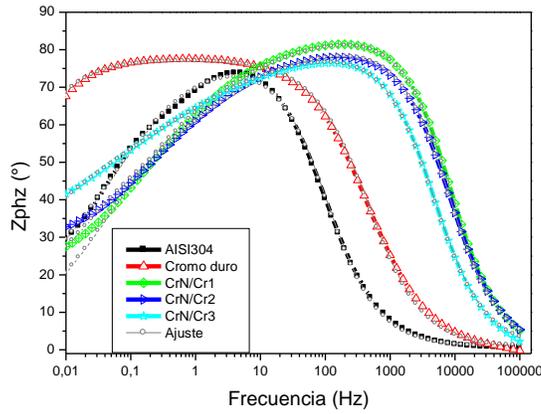


CrN/Cr9. Espesor: 3 μm . Periodo: 200 nm.

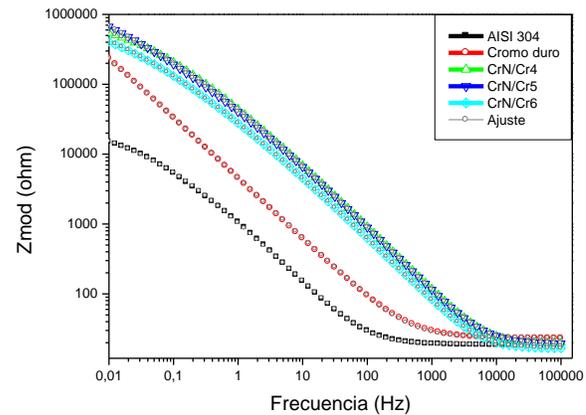
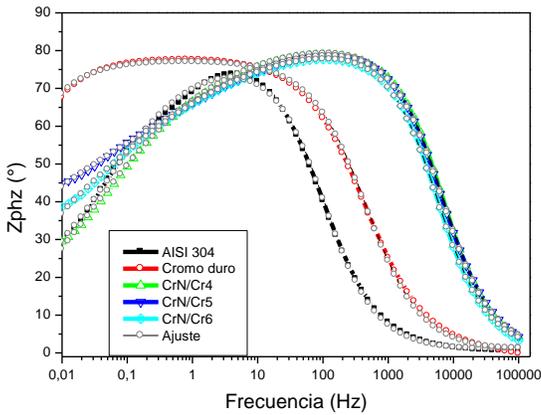


Cromo duro electrolítico depositado sobre acero estructural ASTM A36

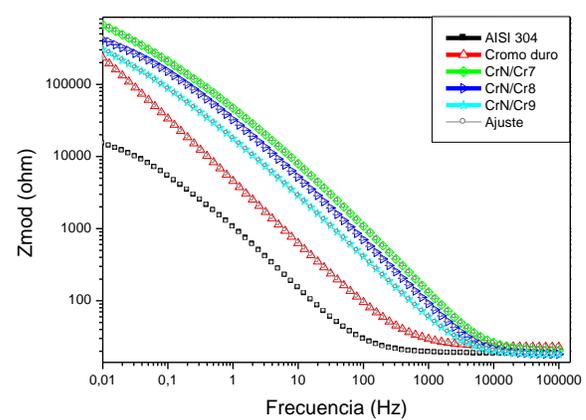
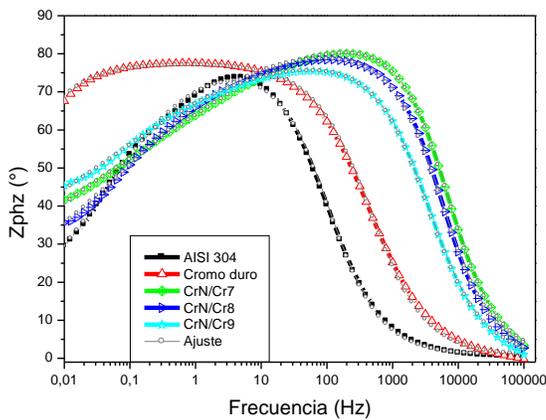
ANEXO D. GRÁFICOS DE BODE EN FUNCIÓN DEL PERIODO PARA CADA ESPESOR EVALUADO CON AJUSTE DEL CEE.



Gráficos de Bode para CrN/Cr en función del periodo con espesor de 0.2 μm .

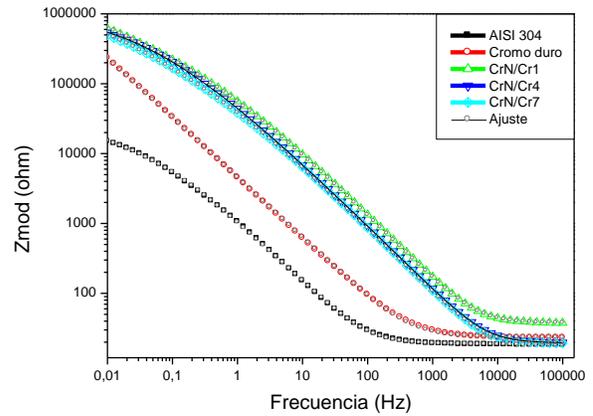
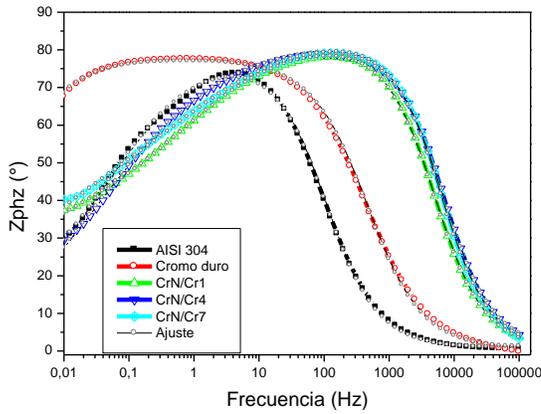


Gráficos de Bode para CrN/Cr en función del periodo con espesor de 1 μm .

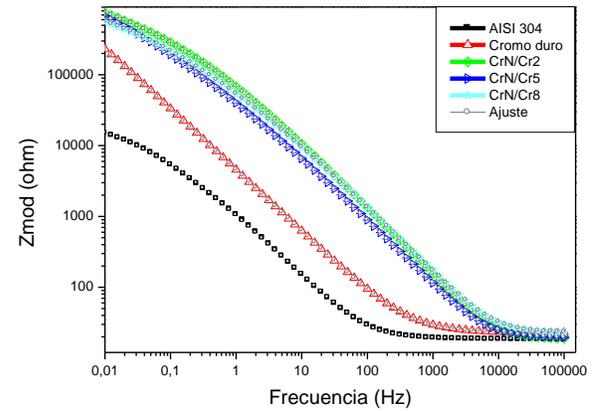
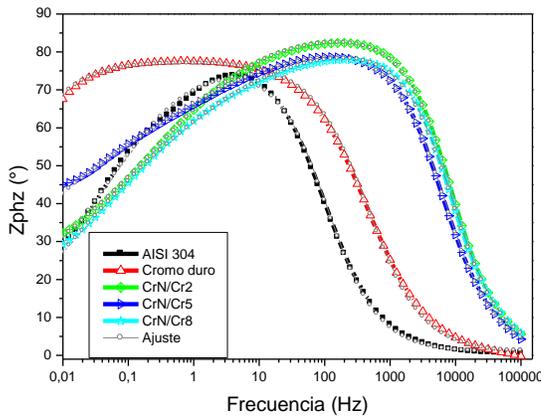


Gráficos de Bode para CrN/Cr en función del periodo con espesor de 3 μm .

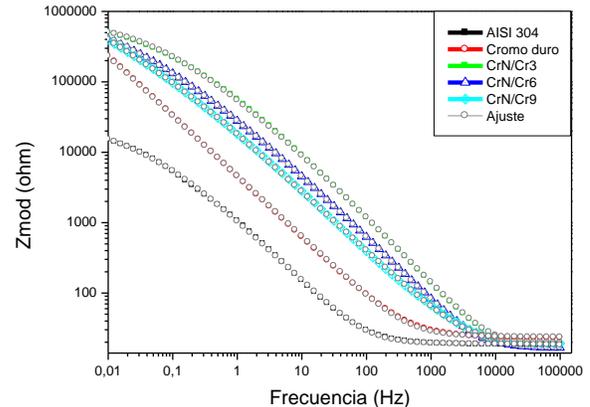
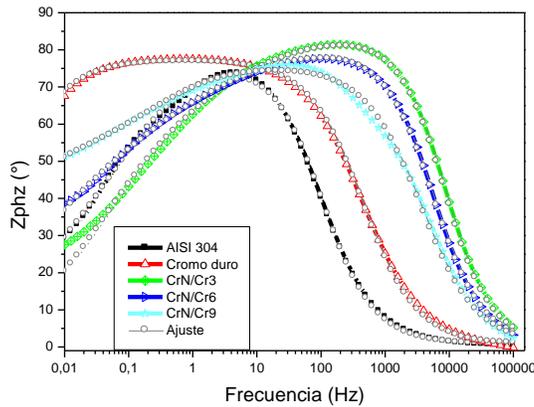
ANEXO E. GRÁFICOS DE BODE EN FUNCIÓN DEL ESPESOR PARA CADA PERIODO EVALUADO CON AJUSTE DEL CEE.



Gráficos de Bode para CrN/Cr en función del espesor con periodo de 20 nm.



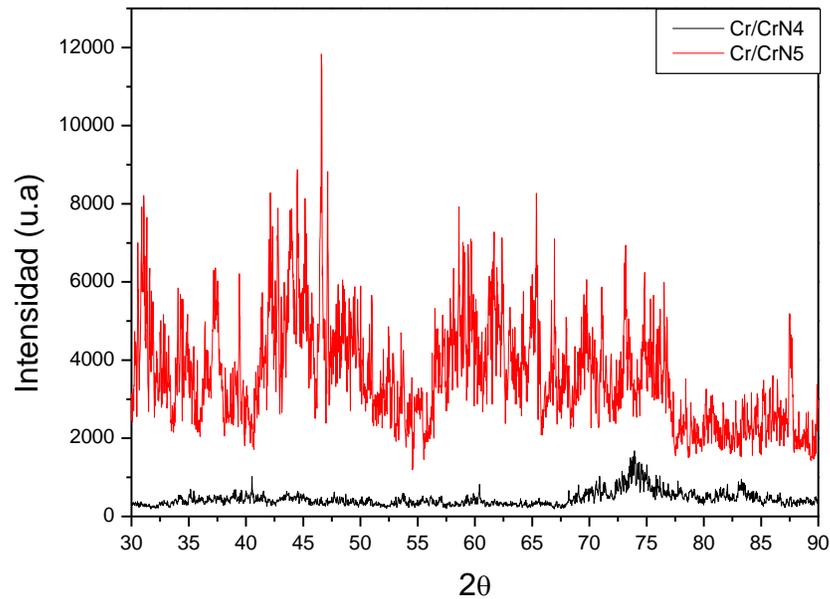
Gráficos de Bode para CrN/Cr en función del espesor con periodo de 100 nm.



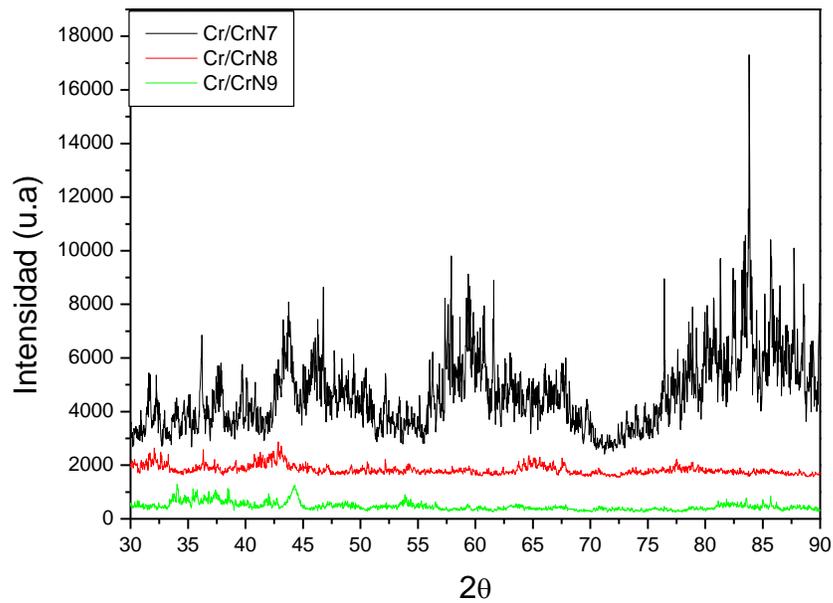
Gráficos de Bode para CrN/Cr en función del espesor con periodo de 200 nm.

ANEXO F. DIFRACTOGRAMAS XRD DE LOS RECUBRIMIENTOS CrN/Cr CON ESPESOR DE 1 μm Y 3 μm POSTERIOR A LAS PRUEBAS DE EIS.

De acuerdo con los patrones de difracción para cada una de los nueve sistemas en multicapa evaluados en este estudio, no se observa la presencia de productos de corrosión cristalinos, como se comentó en la sección 4.4.2.4.



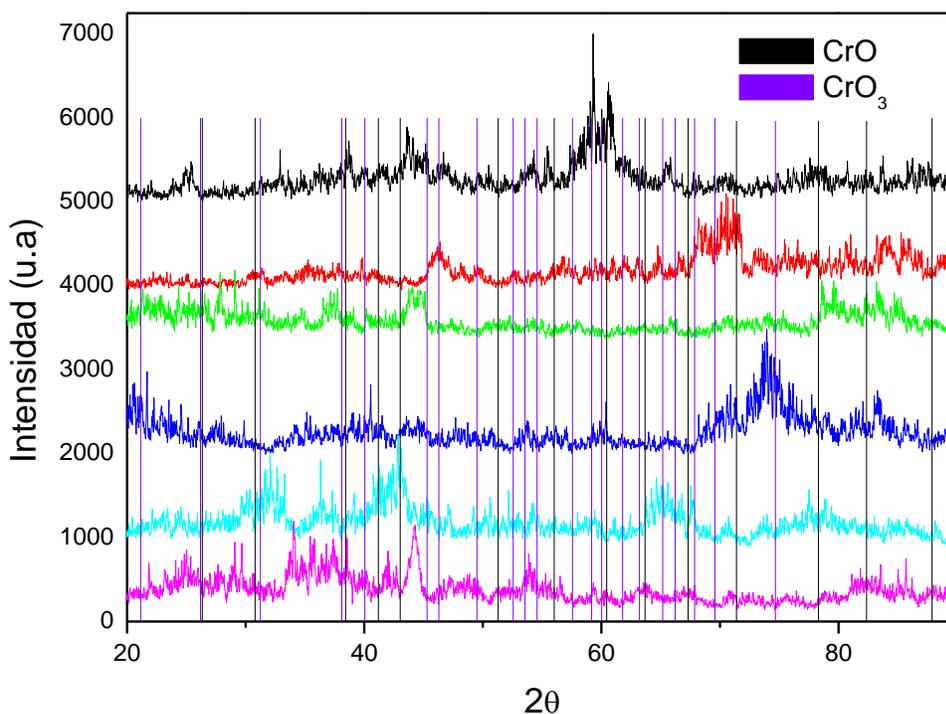
Multicapas de CrN/Cr con espesor de 1 μm .



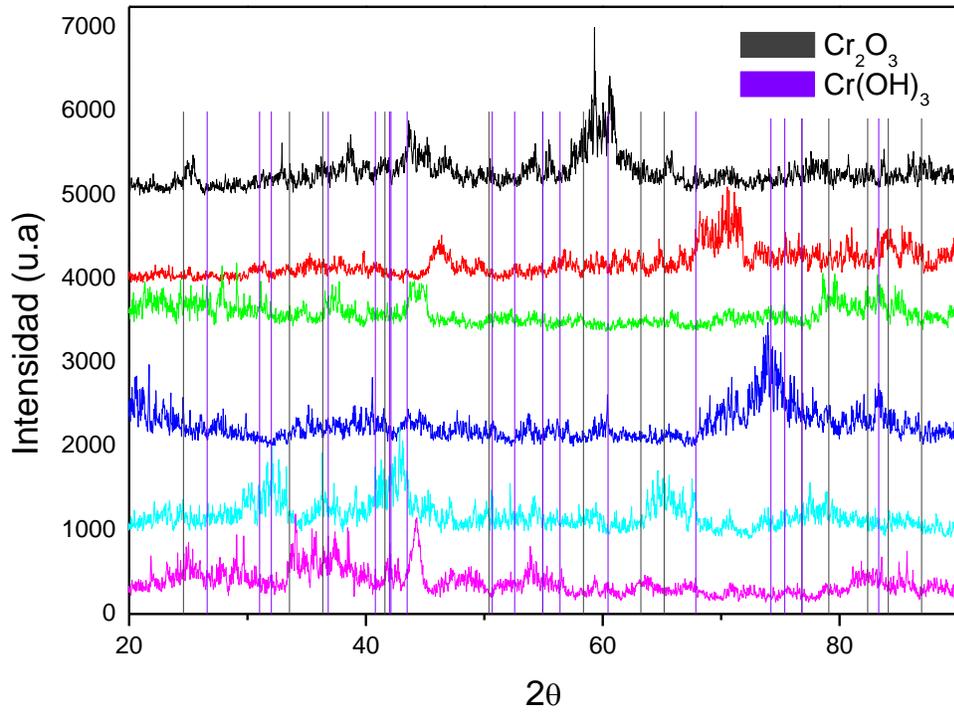
Multicapas de CrN/Cr con espesor de 3 μm .

ANEXO F1. DIFRACTOGRAMAS XRD DE LOS RECUBRIMIENTOS CrN/Cr POSTERIOR A LAS PRUEBAS DE EIS CON LOS PATRONES DE LOS POSIBLES PRODUCTOS DE CORROSIÓN CRISTALINOS.

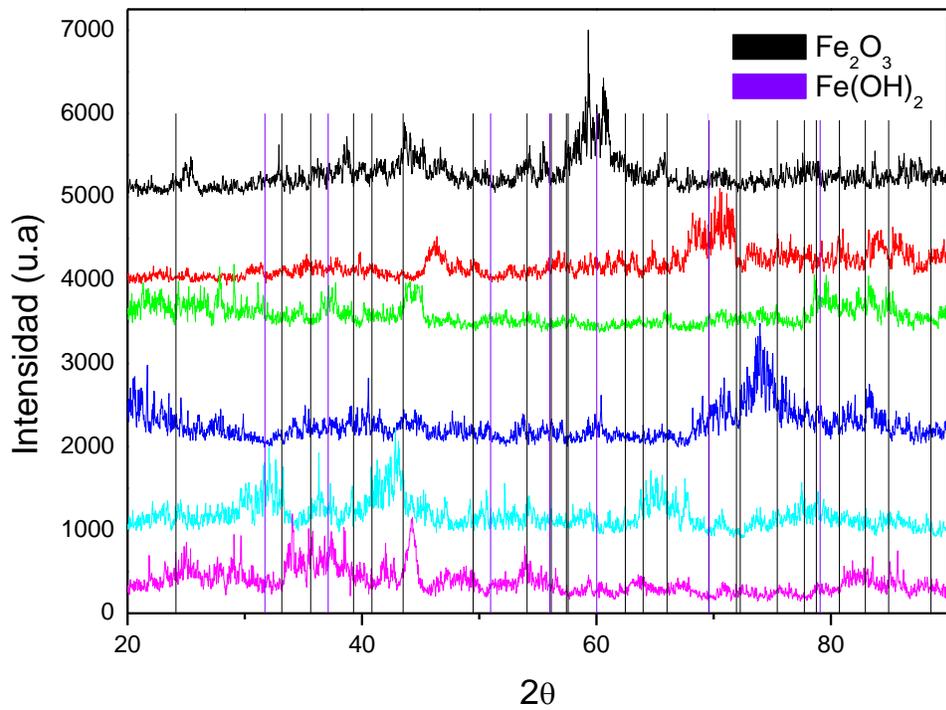
Con base en estudios similares [9,20,21,26,33,90102,114] y considerando los probables productos de corrosión que se pudieran generar durante las pruebas electroquímicas bajo las condiciones desarrolladas en el presente trabajo, se presentan en conjunto los patrones de difracción del CrO (carta PC-PDF 006-0139), CrO₃ (carta PC-PDF 007-0228), Cr₂O₃ (carta PC-PDF 001-1294), Cr(OH)₃ (carta PC-PDF 012-0241), Fe₂O₃ (carta PC-PDF 033-0664) y Fe(OH)₂ (carta PC-PDF 033-0903) [87], manteniendo la intensidad en un mismo valor para facilitar la comprensión gráfica, junto a los de las multicapas. Como se observa, además de no existir un comportamiento similar para los difractogramas de las multicapas, las reflexiones presentes en éstos no coinciden con las posiciones 2θ de los probables productos de corrosión cristalinos antes mencionados, es factible que éstos sean amorfos por lo que no es posible determinarlo mediante la técnica de difracción de rayos X.



Patrones de difracción de rayos X de las multicapas de CrN/Cr luego de las pruebas EIS y de los posibles productos de corrosión CrO y CrO₃.

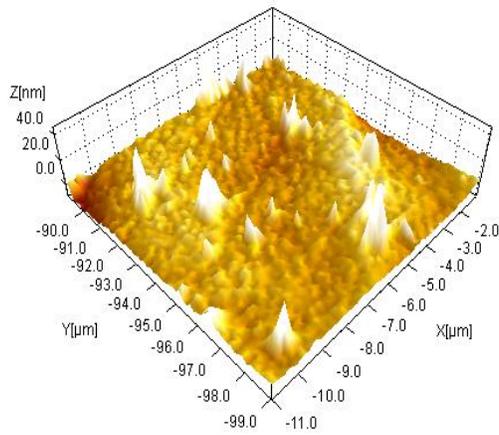


Patrones de difracción de rayos X de las multicapas de CrN/Cr luego de las pruebas EIS y de los posibles productos de corrosión Cr_2O_3 y $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

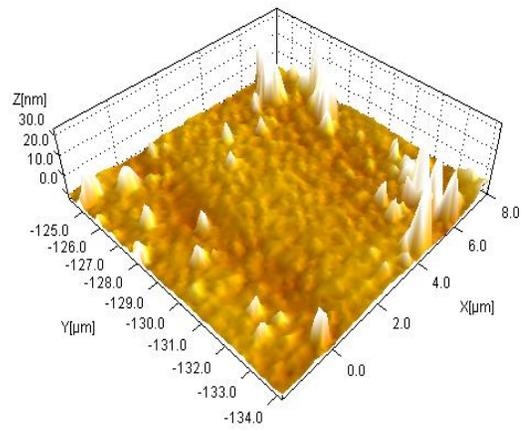


Patrones de difracción de rayos X de las multicapas de CrN/Cr luego de las pruebas EIS y de los posibles productos de corrosión Fe_2O_3 y $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

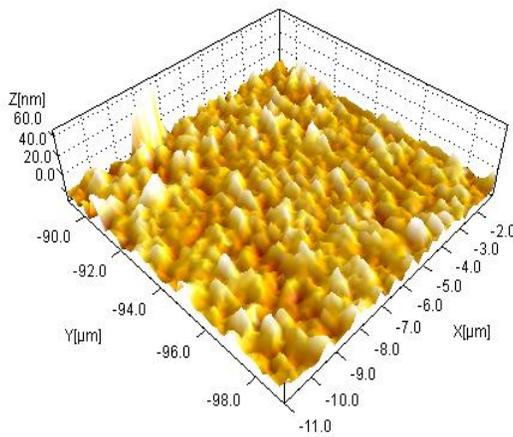
ANEXO G. IMÁGENES AFM DESPUÉS DE LAS PRUEBAS DE EIS EN LOS RECUBRIMIENTOS DE CrN/Cr.



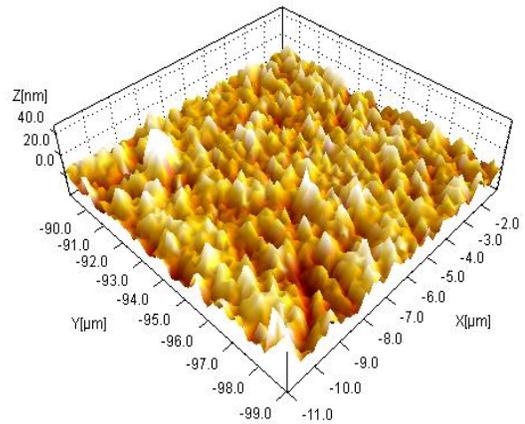
CrN/Cr 1



CrN/Cr2



CrN/Cr7



CrN/Cr8

PRODUCTOS OBTENIDOS CON ESTE ESTUDIO

Estudio microestructural de multicapas nanométricas de Cr/CrN depositadas por la técnica de Sputtering con magnetron desbalanceado. III Simposio Nacional de Nanotecnología – NanoColombia 2009, Bogotá – Colombia. Del 22 al 23 de abril de 2009.

Estudio comparativo de la evaluación a la corrosión de recubrimientos de CrN y Cr/CrN con recubrimientos de cromo electrodepositado y pinturas tipo epoxy. X Congreso Nacional de Corrosión y Protección – I Congreso Internacional de Integridad, Bogotá – Colombia. Del 12 al 14 de agosto de 2009.

Evaluación de la resistencia a la corrosión de multicapas de Cr/CrN utilizando la técnica EIS. III LATINOMETALÚRGIA, Cusco – Perú. Del 14 al 16 de octubre de 2009.

Caracterización morfológica de los productos de corrosión generados sobre multicapas de Cr/CrN. Tercer Encuentro de Jóvenes Investigadores, Concepción del Uruguay - Argentina. Del 12 al 13 de agosto de 2010.

Corrosion resistance of multilayers Cr/CrN deposited by unbalance magnetron. International conference on surfaces, materials and vacuum 2010, Playa Paraíso – México. Del 27 de septiembre al 01 de octubre de 2010.

Artículos en proceso de evaluación

Estudio comparativo de la evaluación a la corrosión de recubrimientos de CrN y CrN/Cr con recubrimientos de cromo electrodepositado y pinturas tipo epoxy. Revista de Ingeniería e Investigación. ISSN 0120 – 5609. Colombia. Publicado.

Evaluación de la resistencia a la corrosión de multicapas de CrN/Cr depositadas con UBM. Revista de Ingeniería e Investigación. ISSN 0120 – 5609. Colombia. En evaluación.

Resistencia a la corrosión de multicapas de CrN/Cr depositadas con magnetron desbalanceado. Revista de Superficies y Vacío. México. En evaluación.

Corrosion behavior of CrN/Cr multiayers deposited on stainless steel by unbbalanced magnetron sputtering. En revisión.