Resistencia a la corrosión de multicapas de TiCN/TiNbCN depositadas sobre acero AISI 4140

Corrosion resistance multilayer TiCN/TiNbCN deposited on AISI 4140 steel substrates

CARLOS RAMÍREZ MARTÍN

Físico

MSc. Metalurgia y Ciencia de los Materiales Grupo de Investigación GIMAC Universidad de Boyacá, Colombia cramirezm@uniboyaca.edu.co

NAIRO J. CAVIELES ROJAS

Ingeniero Electromecánico MSc. Energías Renovables Grupo de Investigación GIMAC Universidad de Boyacá, Colombia njcavieles@uniboyaca.edu.co

ERIKA P. RODRÍGUEZ LOZANO

Ingeniera Electrónica MSc. Pedagogía Grupo de Investigación GIMAC Universidad de Boyacá, Colombia eripaorodriguez@uniboyaca.edu.co

ANDREA K. PINEDA TORRES

Ingeniera Mecatrónica MSc. Ingeniería Mecatrónica Grupo de Investigación GIMAC Universidad de Boyacá, Colombia akpineda@uniboyaca.edu.co

Recibido: 26/11/2015

Aceptado: 19/01/2016

nvestigación Innovación 88



RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de la evaluación de la resistencia a la corrosión, a un ángulo de impacto de 30° y 90° , de un sistema multicapas de TiCN/TiNbCN depositadas con períodos de n=1, n=50, n=100, n=150 y n=200 bicapas sobre sustrato AISI 4140, mediante un sistema magnetrón sputtering con r.f. reactivo a partir de blancos de Ti y Nb de alta pureza (99,99%). La caracterización electroquímica se realizó mediante la técnica de espectroscopia de impedancias electroquímica (EIS). Los resultados muestran un aumento en la resistencia a la polarización y una disminución en la velocidad de corrosión para los sistemas multicapa, siendo más agresiva la situación para el ángulo de impacto de 90°.

Palabras clave: Corrosión, Tafel, ElS, velocidad de corrosión, recubrimientos duros.

ABSTRACT

In this work are presented the results of the evaluation of corrosion resistance, of a multilayer system of TiCN/TiNbCN at a impact angle of 30° and 90° , deposited with periods the n=1, n=50, n=100, n=150 y n=200, bilayers on AISI 4140 substrate by a magnetron sputtering system with r.f. reactive from targets of Ti and Nb in high purity (99,99%). The electrochemical characterization was carried out by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results show an increase in the polarization resistance and a decrease in corrosion rate for multi-layer systems, being the more aggressive situation for a impact angle of 90°.

Keywords: Corrosión, Tafel, EIS, corrosion rate, hard coatings.

Citar este artículo así:

Ramírez, C.; Cavieles, N.; Rodríguez, E. & Pineda, A. (2016). Resistencia a la corrosión de multicapas de TiCN/TiNbCN depositadas sobre acero AISI 4140. Revista I3+, 3(1), 88 - 105 p.



INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno relacionado con el deterioro de los materiales por la acción del medio en que se usan. La industria de la corrosión, si por ello entendemos todos los recursos destinados a estudiarla y prevenirla, mueve cada año miles de millones de dólares (Galvele, 1979); según estudios realizados en numerosos países, los perjuicios causados por la corrosión equivalen del 3% al 5% del Producto Interno Bruto (PIB), (Uhlig, 2000).

La importancia que tiene el conocimiento de los procesos y mecanismos a través de los cuales se desarrolla la corrosión, ha impulsado al estudio y la búsqueda de métodos con los que puedan evaluarse el comportamiento de los materiales, y muy particularmente de los metales frente a un medio agresivo.

La electroquímica tiene muchas aplicaciones y una de ellas está relacionada con el estudio de las técnicas que permiten establecer el comportamiento de las interacciones de los iones presentes en un electrolito y los metales que lo rodean, (Haman et al., 1988). Durante el proceso de fabricación de un material, se suministra energía para transformar las materias primas y obtener productos con propiedades específicas. Este proceso, ocasiona que, termodinámicamente, todos los materiales vuelvan a su estado natural o de energía básica, a partir de los cuales se generaron; para el caso de los metales es volver al estado de óxidos, (Pronov, 1990).

Las técnicas electroquímicas involucran dos magnitudes físicas; el potencial eléctrico y la corriente eléctrica. El potencial eléctrico es el parámetro concluyente de todos los aspectos termodinámicos de un sistema electroquímico y la corriente eléctrica, define los aspectos cinéticos y por ende la velocidad de intercambio de carga y especies en una interface. Estos dos parámetros físicos son los responsables de determinar el estado de la interface y son representados por elementos de circuitos eléctricos, (Vera, 2010).

Los recubrimientos duros en forma de multicapas, son materiales objeto de estudio, debido a que con la deposición de estos pueden ser mejoradas propiedades tales como la resistencia a la corrosión y al desgaste, la conductividad eléctrica, utilizarse como barreras de difusión, etc. Con la deposición de varias capas con diferentes propiedades mecánicas entre ellas, la estructura de las multicapas puede actuar como inhibidor de nano-grietas, además de incrementar la resistencia a la fractura (Yate et. al, 2008; Ramalingam & Zheng, 1995; Aperador et. al, 2010). Los recubrimientos duros se han convertido en la solución de problemas como la corrosión y el desgaste. La técnica de deposición física de vapor (PVD), es uno de los procesos más utilizados para la obtención de recubrimientos duros, que engloba



cualquier proceso de crecimiento de una película en un ambiente de vacío que implique la deposición de átomos o moléculas en un sustrato (Münz et al, 2000), La técnica de (PVD) se ha aplicado con éxito, para producir distintos tipos de recubrimientos de varias capas, sobre una amplia gama de substratos.

En el presente trabajo se estudió el desempeño de sistemas multicapa de TiCN/TiNbCN expuestas a un medio agresivo en condiciones dinámicas y a dos ángulos de impacto de 30° y 90° mostrando su buen desempeño frente a fenómenos de corrosión.

METODOLOGÍA

Los recubrimientos se obtuvieron mediante la técnica del magnetrón sputtering multi-blanco en r.f (13,56 MHz) en la planta piloto del CDT ASTIN, SENA Regional Valle (Colombia). Para la deposición de los recubrimientos se utilizaron blancos de carburo de titanio estequimétrico, TiC, y niobio, Nb, de 4 pulgadas de diámetro (10 cm.) y un espesor de 5 mm, con una pureza del 99,9%. Las multicapas de TiCN/TiNbCN se depositaron sobre sustratos de acero AISI 4140 (diámetro 15,86 mm; espesor 4 mm) y Si (100); (1,7 cm. de lado; 280 micras de espesor), los cuales fueron limpiados por ultrasonido en una secuencia de 15 minutos en un baño de etanol y acetona.

Los parámetros de deposición para la obtención de recubrimientos de alta calidad fue una potencia de 400 W para el TiC, 350 W para el Nb, una de temperatura para el sustrato de 300 °C y una rotación de 60 rpm para el sustrato, para facilitar la formación de la película estequiométrica cuaternaria que es necesaria para la obtención de una estructura cristalina fcc. El gas de pulverización utilizado fue una mezcla de 76% de Ar (50 sccm) y 24% de N₂ (16 sccm) con 6x10 ³ mbar de presión de trabajo total y un voltaje bias desbalanceado de -50 V (r.f.).

Para la evaluación de la resistencia a la corrosión, se utilizó un potenciostato–galvanostato Gamry modelo PCI-4 mediante la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se ubicaron las probetas bajo inmersión en una solución de NaCl 0,5 M preparada con agua destilada y partículas de sílice (SiO_2) con tamaño de partícula entre 210 μ m y 300 μ m bajo una proporción del 20%wt con respecto al medio. La celda compuesta por un contraelectrodo (grafito), un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo de trabajo se utilizó el acero AISI 4140 con y sin recubrimiento en multicapas. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el rango de 0,001 Hz hasta 100 KHz, empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV empleando un área expuesta de 1 cm², el comportamiento electroquímico fue evaluado posterior a 45 minutos, tiempo necesario para la estabilización del potencial de circuito abierto.



El espesor de los recubrimientos fue obtenido mediante un perfilómetro DEKTAK 8000 con un diámetro de punta de 12,00 μ m ±0,04 μ m a una longitud de barrido entre 1000 μ m – 1200 μ m. Para la muestra de 200 bicapas, el espesor fue de 3,00 μ m ±0,04 μ m y dado que los recubrimientos fueron obtenidos bajo los mismos parámetros de crecimiento y tiempo total de depósito (3 horas), es posible afirmar que los sistemas multicapas tienen un espesor alrededor de este valor. Para el sistema multicapas se usaron los parámetros de capa individual y se varió el número de bicapas n=1, n=50, n=100, n=150 y n=200, correspondiendo al período de la bicapa Λ de 1,5 μ m, 30 nm, 15 nm, 10 nm y 7,5 nm respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

La figura 1, muestra los diagramas de Nyquist para el substrato y recubrimientos multicapa, sumergidos en una solución de NaCl 0,5 M y expuestos a corrosión dinámica bajo un ángulo de impacto de 30° y 90°. En esta gráfica se muestra la parte imaginaria de la impedancia frente a su parte real, para las multicapas de TiCN/TiNbCN depositadas con diferentes números de bicapas (n) y diferentes períodos (Λ).





Figura 1. Diagramas de Nyquist para el substrato y recubrimientos multicapa, sumergido en una solución de NaCl 0,5 M y expuestos a corrosión dinámica. a) Angulo de impacto de 30° b) Angulo de impacto 90°

La figura 1, muestra que estos recubrimientos han aumentado su desempeño con respecto a la impedancia total en cada multicapa ensayada, las bicapas de n=100, n=150 y n=200 son las más prominentes. Los diagramas de Nyquist muestran un comportamiento capacitivo a altas frecuencias en el que se define un semicírculo aplanado; este aplanamiento del semicírculo se asoció con la dispersión de frecuencia debido al hecho de que la superficie del electrodo no era homogénea. También se presenta una difusión que tiene por objeto definir un segundo semicírculo a bajas frecuencias, (Orazem & Tribollet, 2008).

MODELAMIENTO MEDIANTE CIRCUITO EQUIVALENTE.

El circuito equivalente propuesto para modelar el comportamiento de las multicapas se ha esquematizado en la figura 2, este modelo considera que la corrosión de las películas depositadas mediante PVD, generalmente se localiza en los poros permeables donde el electrolito corrosivo penetra hacia

Resistencia a la Corrosión de Multicapas de TiCN/TiNbCN

Depositadas Sobre Acero AISI 4140

el sustrato por lo tanto el recubrimiento cerámico puede considerarse como un capacitor con fugas, (Lin & Duh, 2009).



Figura 2. Circuito equivalente. a) Circuito de ajuste para impedancia del sustrato. b) Circuito de ajuste para impedancia con la variación del número de bicapas (n)

La tabla 1 y la tabla 2 muestran los valores de los parámetros utilizados en la simulación. La resistencia ohmnica R_{Ω} es la suma de la resistencia del electrolito y la resistencia del metal $R_{\Omega} = R_s + R_m$. La impedancia del elemento de fase constante CPE se expresa como $Z_{CPE} = (T(iw)^{\phi})^{-1}$ donde T y ϕ son los parámetros del CPE. El CPE se puede utilizar para describir una resistencia pura $\phi=0$, $T=R^{-1}$, un condensador puro $\phi=1$, T=C, o un inductor puro $\phi=-1$, $T=L^{-1}$; de igual forma se puede asociar con el elemento de Warburg si $\phi=0,5$.

	$R_{W\Omega} \over cm^2$		a ₁	R_1 $10^3\Omega$ cm ²	$ \frac{\text{CPE}_2}{\mu \text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-(1-a_1)}} $	a ₂	$R_2^{10^3\Omega}$ cm ²
n=200	43,53 (0,3%)	17,46 (1,7%)	0,87 (0,2%)	8,18 (3%)	64,23 (3%)	0,84 (0,2%)	19,11 (5%)
n=150	38,1 (0,2%)	10,44 (2,1%)	0,73 (0,4%)	6,10 (3%)	22,32 (3%)	0,79 (0,2%)	12,43 (4%)
n=100	38,6 (0,3%)	7,65 (1,9%)	0,70 (0,6%)	4,31 (2%)	16,43(2,5%)	0,82 (0,3%)	8,35 (3%)
n=50	43,2 (0,4%)	5,79 (2,3%)	0,81 (0,4%)	3,02 (4%)	10,65(2,4%)	0,83 (0,4%)	5,81 (4%)
n=1	38,2 (0,2%)	4,65 (1,7%)	0,82 (0,3%)	2,15 (3%)	7,34(2,1%)	0,76 (1,4%)	4,43 (5%)
Sustrato	34,1 (0,4%)	3,45 (3,1%)	0,71 (0,4%)	1,61(3%)			

Tabla 1. Valores de los parámetros simulados para las multicapas expuestos a corrosión dinámica bajo un ángulo de impacto de 30°.

Investigación Innovación

	$\stackrel{R_w}{\Omega}$ cm ²	$\frac{\text{CPE}_{1}}{\mu\text{F cm}^{-2}\text{ s}^{-(1-a1)}}$	a ₁	R_1 $10^3\Omega$ cm ²	$CPE_{2} \ \mu F cm^{-2} s^{-(1-a)} $	a ₂	R_2 $10^3\Omega$ cm ²
n=200	32,12 (0,5%)	6,96 (2,7%)	0,76 (0,3%)	4,25 (6%)	49,38 (2%)	0,79 (0,4%)	10,06 (3%)
n=150	36,5 (0,3%)	5,38 (1,8%)	0,84 (0,5%)	2,25 (4%)	10,22 (4%)	0,91 (0,3%)	4,01 (5%)
n=100	28,8 (0,4%)	4,54 (3,1%)	0,78 (0,4%)	1,91 (4%)	8,67(3,2%)	0,72 (0,5%)	2,51 (4%)
n=50	29,5 (0,2%)	3,98 (1,1%)	0,74(0,2%)	1,08 (2%)	6,54(1,8%)	0,75 (0,7%)	2,62 (2%)
n=1	35,4 (0,5%)	3,43 (2,2%)	0,76 (0,5%)	0,45(6%)	4,34(1,6%)	0,81 (2,2%)	1,56 (4%)
Sustrato	32,1 (0,3%)	2,21 (2,5%)	0,75 (0,5%)	0,82(4%)			

Tabla 2. Valores de los parámetros simulados para las multicapas expuestos a corrosión dinámica bajo un ángulo de impacto de 90°.

En el modelo utilizado para el ajuste, se tiene un elemento de fase constante conectado en paralelo con una resistencia debida a la transferencia de carga, y en serie con la resistencia de la solución; cuando se varían las bicapas de los recubrimientos n=1, n=50, n=100, n=150 y n=200, se observan dos semicírculos, por lo tanto, para modelar el circuito equivalente se utilizan dos elementos de fase constantes CPE₁ y CPE₂.

Los elementos CPE_1-R_1 se encontraron presentes a altas frecuencias y se asociaron con las reacciones que ocurren alrededor de la capa superficial de óxido de pasivación generada por los recubrimientos. Un segundo conjunto de elementos CPE_2-R_2 presentes en frecuencias muy bajas (1 MHz), se asociaron con la capa de barrera generada por la capa de óxido de la superficie y el sustrato debido a la transferencia de carga; este conjunto de elementos representa la respuesta de los procesos del sistema, que fueron lentos en los recubrimientos obtenidos.

EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA POLARIZACIÓN

Ahora bien, según algunos autores, (Chang et al, 2003 y Chipatecua, 2011), un mejor indicador de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es la resistencia a la polarización R_{pol} . Con valores elevados de R_{pol} , se logra mayor protección contra la corrosión y menos defectos presentan las películas delgadas; además es inversamente proporcional a la tasa de corrosión, (Ahn, 2004 y Albella, 2003). Para calcular R_{pol} se recurre a la siguiente relación matemática:

$$\mathbf{R}_{\mathrm{pol}} = \mathbf{R}_{1} + \mathbf{R}_{2}$$



Los valores de resistencia a la polarización fueron hallados a partir de los diagramas de Nyquist y usados para calcular la velocidad de corrosión, los valores de la resistencia a la polarización son presentados en la tabla 3 y tabla 4.

	Acero 4140	n = 1	n = 50	n = 100	n = 150	n = 200
R _{pol} (kΩcm²)	1,61	6,58	8,83	12,66	18,53	27,29

Tabla 3. Resistencia a la polarización para el acero AISI 4140 y multicapas de TiCN/TiNbCN a un ángulo de impacto de 30°.

Estos valores muestran claramente que la resistencia a la polarización del acero AISI 4140 es mejorada con el depósito de las multicapas. Dicha mejora es 16,95 veces mayor en la capa de n=200 y Λ =7,5 μ m, encontrándose estos resultados en coherencia con la literatura sobre la mejora en las propiedades de los substratos de acero, utilizando sistemas multicapas.

	Acero 4140	n = 1	n = 50	n = 100	n = 150	n = 200
R _{pol} (kΩ-cm ²)	0,82	2,01	3,7	4,42	6,26	14,31

Tabla 4. Resistencia a la polarización para el acero AISI 4140 y multicapas de TiCN/TiNbCN a un ángulo de impacto de 90°.

Los resultados de la tabla 4 indican que la resistencia a la polarización aumenta cuando aumenta el número de bicapa y de interfaces en las multicapas de TiCN/TiNbCN obteniéndose un mejora de 17,45 veces en n=200 y Λ =7,5 μ m y el aumento es inferior al obtenido a un ángulo de impacto de 30° demostrando el efecto del ángulo de impacto sobre los sistemas objeto de estudio y que se representan en la figura 3.



Figura 3. Resistencia de polarización para ángulos de impacto de 30° y 90°.

CURVAS DE POLARIZACIÓN (TAFEL).

Se presentan los resultados de polarización potenciodinámica para los sistemas multicapa [TiCN/ TiNbCN]_n para un ángulo de impacto de 30° y 90°



a)





b)

Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica en una solución of 0,5 M NaCl a) Angulo de impacto de 30° b) Angulo de impacto de 90°.

En la figura 4, se puede apreciar que las curvas correspondientes a los sistemas multicapas se encuentran arriba de la correspondiente al sustrato acero AISI 4140, indicando que el potencial de corrosión de las multicapas es más positivo y que por lo tanto existe una menor tendencia a sufrir corrosión; igualmente se observa que las curvas de polarización potenciodinámica están desplazadas hacia la izquierda, lo cual permite deducir que la densidad de corriente de corrosión es menor en los sistemas multicapas respecto del acero AISI 4140 sin recubrir.

COMPORTAMIENTO DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.

La tabla 5, muestra la disminución de la velocidad de corrosión con la densidad de corriente en los recubrimientos de multicapas de [TiCN/ TiNbCN]_n; esta disminución puede atribuirse al grado de porosidad presente en las películas delgadas, lo que indica que disminuye con el aumento del número de multicapas. Las porosidades pueden presentarse en las multicapas, debido a fenómenos de nucleación durante el crecimiento de las capas, y las rutas de generación de menor resistencia para el paso de los iones Cl, (Sandu, et al., 2004).

Material	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μΑ/cm²)	V _{corr} (μmy)
Sustrato	-588	221	251,94
1 bicapa	-511	15,2	21,31
50 bicapa	-457	12,7	17,21
100 bicapa	-423	9,04	12,74
150 bicapa	-384	5,17	7,28
200 bicapa	-361	4,08	5,66
Material	E	I_{corr} (μ A/cm ²)	V _{corr}
	(mV)		(µmy)
Sustrato	-538	309,1	436,96
1 bicapa	-520	94,21	132,78
50 bicapa	-441	64,54	90,38
100 bicapa	-468	41,13	58,59
150 bicapa	-389	18,41	25,39
200 bicapa	-339	9,31	12,94

=

_

_

Tabla 5. Valores obtenidos de los parámetros de las curvas de polarización electroquímica para el sustrato y las multicapas de [TiCN/ TiNbCN]_n a un ángulo de impacto de 30° y 90°.

En la figura 5, se aprecia el comportamiento de la velocidad de corrosión para los sistemas multicapa a un ángulo de impacto de 30° y 90°





Figura 5. Velocidad de corrosión para sistemas TiCN/TiNbCN a un ángulo de impacto de 30° y 90°

COMPORTAMIENTO DE LA CORRIENTE DE CORROSIÓN

A continuación se presenta la influencia del período de los sistemas multicapas [TiCN/TiNbCN]_n sobre la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). En la figura 6, se observa que cuando el valor del período disminuye, i_{corr} decrece, es decir, las multicapas de períodos menores presentaron valores de corriente de corrosión bajos; estos menores valores de la densidad de corriente de corrosión sugieren que la microestructura de las multicapas es densa, homogénea y con granos finos producto del intenso bombardeo de iones durante la deposición del recubrimiento, Shtansky, D.V. (2004).



Figura 6. Comportamiento de la corriente de corrosión (i_{corr}), con la variación del período de las bicapas para ángulos de impacto de 30° y 90°

COMPORTAMIENTO DEL POTENCIAL DE CORROSIÓN

A continuación se presenta la variación del potencial de corrosión (E_{corr}) en función del período de los sistemas multicapas [TiCN/TiNbCN]_n. En la figura 7, se observa que cuando el período disminuye el voltaje de corrosión decrece hacia valores más nobles, esto reafirma la aseveración hecha en un párrafo anterior sobre la protección que ofrecen las multicapas contra la corrosión provocada por la solución salina. En la misma gráfica se indica el voltaje de corrosión del acero AISI 4140, si se compara este valor con los resultados de las multicapas, se concluye que todos los recubrimientos lograron un E_{corr} más positivo que el del acero.





Figura 7. Comportamiento del potencial corrosión (E_{corr}), con la variación del período de las bicapas para ángulos de impacto de 30° y 90°

CONCLUSIONES

Los resultados de los diagramas de Nyquist presentan un buen desempeño de los sistemas multicapa [TiCN/TiNbCN], ya que se desplazan hacia zonas donde aumenta la resistencia a la polarización, incrementando de esta forma su protección frente a fenómenos altamente corrosivos.

Las curvas de polarización potenciodinámica, correspondientes a los sistemas multicapas se encuentran arriba de la correspondiente al sustrato acero AISI 4140, indicando que el potencial de corrosión de las multicapas es más positivo y que por lo tanto existe una menor tendencia a sufrir corrosión. Igualmente se observa que las curvas están desplazadas hacia la izquierda, lo cual permite deducir que la densidad de corriente de corrosión es menor en los sistemas multicapas respecto del acero AISI 4140 sin recubrir.

Se observa que la velocidad de corrosión disminuye en función del número de bicapas; para los recubrimientos, esta disminución puede atribuirse al grado de porosidad presente en las películas delgadas, lo que indica que disminuye con el aumento del número de multicapas.

Los sistemas multicapa de períodos menores presentaron valores de corriente de corrosión bajos; estos menores valores de la densidad de corriente de corrosión sugieren que la microestructura de las multicapas es densa, homogénea y con granos finos producto del intenso bombardeo de iones durante la deposición del recubrimiento.

Se observa que cuando el período de los sistemas multicapa disminuye, el voltaje de corrosión decrece hacia valores más nobles, esto reafirma la protección que ofrecen las multicapas contra la corrosión provocada por la solución salina.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ahn, S.H. (2004). Localized corrosión mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects, *Surface and Coatings Technology*, (177-178), 638-644.
- Albella, J.M. (2003). Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones, Madrid: Ed. CSIC.
- Aperador, W., Caicedo, J.C.; España, C., Cabrera, G. & Amaya, C. (2010). Bilayer period effect on corrosion–erosion resistance for [TiN/AITiN]n multilayered growth on AISI 1045 steel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(12), 1754–1759.
- Chang K.L.; Han S.; Lin J.H.; Hus J.W. & Shih H.C. (2003). The effect of MEVVA implanted Cr on the corrosión resistance of CrN coated low alloy steel by cathodic arc plasma deposition, *Surface and Coatings Technology*, 172, 72-78.
- Chipatecua, G. (2011). Resistencia a la corrosión de multicapas nanométricas de CrNx/Cr depositadas con magnetrón desbalanceado, trabajo presentado para optar al título de magíster en ingeniería área de materiales y procesos, (Trabajo de grado de pregrado). Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- Galvele, J. R. (1979). Corrosión. Washington: Organización de Estados Americanos.

Hamann, C. H. & Vielstich. V. (1998). Elektrochemie. Weinheim: Wiley-VCH.

- Lin C.H, Duh J.G. (2009). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) study on corrosión performance of CrAlSiN coated steels in 3.5 wt.% NaCl solution, *Surface & Coatings Technology*, 204, 784-787.
- Münz, W. D., Donohue, L.A. & Hovsepian, P. E. (2000). Properties of various large scale fabricated TiAlN and CrN based superlattice coatings grown by combined cathodic arc–unbalanced magnetron sputter deposition. *Surface and Coatings Technology*, 125(1-3), 269-277.



- Orazem, M. E., Tribollet, B. (2008). *Electrochemical impedance spectroscopy*, New Yersey: John Wiley and Sons, Inc.
- Pronov, A. P. (1990). Ciencia de los Materiales. La Habana: Editorial pueblo y educación.
- Ramalingam, S. & Zheng, L. (1995). Film-substrate interface stresses and their role in the tribological performance of surface coatings. *Tribology International*, 28(3), 145-161.
- Sandu C.S.; Benkahoul M.; Parlinska-Wojtan, M.; Sanjinés R. & Lévy, F. (2006). Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering, *Surface & Coatings Technology*, 200, 6544-6548.
- Shtansky, D. V. (2004). *Nanostructured Thin Films and Nanodispersion Strengthened Coatings*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Uhlig, H. H. (200). Uhlig's Corrosion Handbook. Londres: John Wiley & Sons.
- Vera, L.E. (2010). Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. *Revista Academia Colombiana de Ciencias*, 34(131), 241-251.
- Yate, L., Aperador, W.; Caicedo, J. C., Espinoza, F. J., Zambrano, G. & Muñoz, J. (2008). Efecto del voltaje bias D.C. en las propiedades electroquímicas de películas delgadas de AlN obtenidas por medio de la técnica magnetrón sputtering r.f. *Revista Colombiana de Física*, 40, 576-578.

