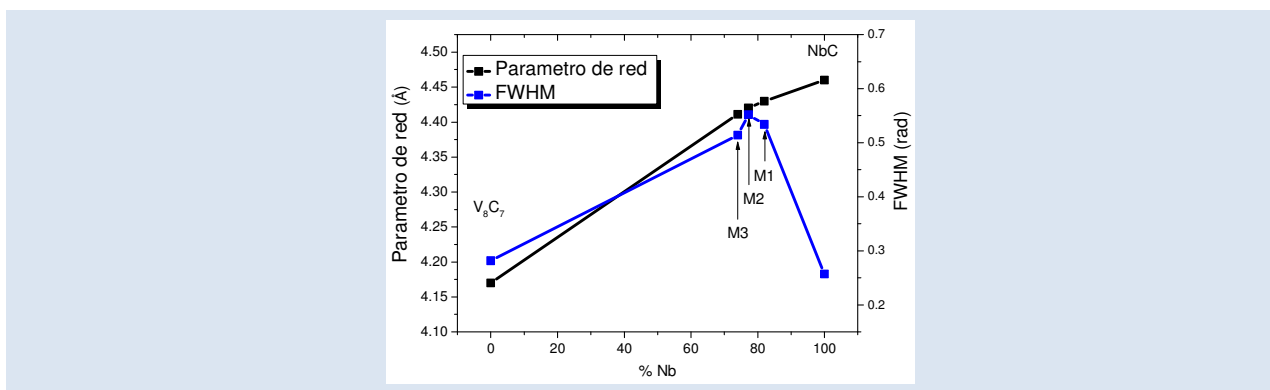


ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS DE CARBUROS TERNARIOS DE NIOBIO-VANADIO PRODUCIDOS SOBRE ACERO D2 USANDO LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN POR DIFUSIÓN TERMORREACTIVA

Fabio Castillejo¹, Diana Marulanda², Jairo Olaya³

- 1: Grupo de Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Santo Tomás, Carrera 9 No 51-11, Bogotá, Colombia.
- 2: Grupo de investigación Research on Energy and Materials (REM), Universidad Antonio Nariño, Calle 22 Sur No. 12 D 81 Bogotá, Colombia.
- 3: Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Carrera 45 No 26-85, Bogotá, Colombia.

*e-mail: jjolayaf@unal.edu.co



RESUMEN

En este trabajo se presenta la deposición de recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio sobre acero AISI D2, utilizando la técnica de deposición por difusión termorreactiva (TRD). Los carburos se obtuvieron usando un baño de sales compuesto por bórax fundido, ferro-niobio, ferro-vanadio y aluminio, variando su composición química, a una temperatura de 1020 °C durante 4 horas. La presencia de los recubrimientos fue observada a través de microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición química elemental de cada recubrimiento fue medido a través de EDS. Las fases presentes se determinaron usando difracción de rayos x (DRX), y se utilizó nanoindentación para medir su dureza y módulo elástico. El comportamiento electroquímico fue estudiado a través de curvas de polarización potenciodinámica para determinar la densidad de corriente de corrosión, y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para determinar la resistencia a la polarización. Los resultados fueron comparados con las propiedades del sustrato sin recubrimiento y en general se observó mayor dureza y mejor resistencia a la corrosión en los recubrimientos producidos.

Palabras Claves: TRD, Carburos de niobio –vanadio, Impedancia, Dureza

STUDY OF NIOBIUM-VANADIUM TERNARY CARBIDE COATINGS PRODUCED ON D2 TOOL STEEL BY THERMOREACTIVE DEPOSITION/DIFFUSION

ABSTRACT

In this work, the deposition of niobium-vanadium ternary carbide coatings on D2 tool steel by thermoreactive deposition/diffusion (TRD) is presented. The carbides were obtained using salt baths composed of molten borax, ferro-vanadium, ferro-niobium and aluminum, varying its chemical composition, at a temperature of 1020 °C for 4 hours. The coatings were observed via scanning electron microscopy (SEM) and EDS was used to determine the chemical composition. The phases presented were determined using x-ray diffraction (XRD), and nanoindentation was used to measure hardness and elastic modulus. The electrochemical behavior was studied via potentiodynamic polarization curves to determine the rate of corrosion, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to determine the resistance to polarization. The results were compared with the properties of the substrate without a coating, and in general, greater hardness and better corrosion resistance were observed in the coatings.

Keywords: TRD, Niobium – vanadium carbide, Impedance, Hardness.

1. INTRODUCCIÓN

Los tratamientos superficiales han sido utilizados para producir recubrimientos a base de carburos o nitruros de metales de transición para mejorar el desempeño tribológico de materiales que van a ser sometidos a condiciones de alto desgaste como las herramientas de corte y matrices de conformado. Estas capas son comúnmente obtenidas utilizando técnicas tales como Deposición Física en Fase de Vapor (PVD) y Deposición Química en fase de vapor (CVD) [1,2], entre otras. Estos procedimientos tienen como principal limitación el uso de equipos complejos y condiciones de alto vacío, lo que hace muy costosa su implementación. Una alternativa económica y competitiva ha sido la aplicación de recubrimientos duros con buena resistencia al desgaste mediante el proceso de deposición por difusión termorreactiva (TRD) [3], sobre sustratos que contengan un porcentaje de carbono mayor al 0,3% en peso [4]. Los recubrimientos logrados mediante este proceso presentan buena adherencia con el sustrato, bajos coeficientes de fricción y excelente uniformidad en el espesor [5]. En este tratamiento se puede utilizar un baño de sales formado por bórax fundido, aluminio o ferro-silicio como elemento reductor, y elementos formadores de carburos (EFC's), tales como vanadio, cromo, titanio, y niobio, entre otros [4]. La capa de carburo se forma cuando el elemento metálico disuelto en el baño de sales presenta una energía de formación del carburo relativamente baja y una energía de formación del óxido superior a la de óxido de boro (B_2O_3) [6,7]. En el caso contrario, los átomos de boro no se oxidan y quedan libres para difundirse hacia la matriz del acero combinándose con el hierro y formando capas de boruro de hierro (Fe_2B o FeB) [8,9].

Los trabajos reportados hasta ahora han estudiado carburos metálicos binarios mediante el proceso TRD, y han caracterizado su resistencia al desgaste, microestructura y su comportamiento mecánico. Por ejemplo, existen varios trabajos enfocados a la producción de recubrimientos de VC y NbC sobre sustratos de aceros AISI H13, AISI D2 y AISI M2, reportando durezas de hasta 2300 HV [3,5]. Otras investigaciones han estudiado la cinética de crecimiento de carburos de niobio sobre acero AISI 1040 [10], de boruros de hierro sobre acero AISI 4140 [11], y de carburos de cromo sobre acero AISI D2 [12]. Estos trabajos reportan cinéticas de

crecimiento para sistemas binarios como NbC o VC obteniendo un espesor de capa en función del tiempo y la temperatura del tratamiento. En cuanto a estudios de comportamiento electroquímico, existen trabajos sobre boruro de hierro formado utilizando bórax y aluminio sobre aceros AISI S1, S2 y S3, cambiando el porcentaje de manganeso [13]. Sin embargo, al conocimiento de los autores, no se ha reportado un estudio microestructural o un estudio electroquímico sobre el posible sistema ternario NbVC₂ que se propone en esta investigación. De acuerdo a lo anterior, el objetivo de este trabajo es producir recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio sobre acero D2 usando la técnica de deposición por difusión termorreactiva, variando la composición del baño de sales utilizado, y caracterizar su estructura, dureza y resistencia a la corrosión.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio se depositaron sobre sustratos de acero para herramientas AISI D2, usando muestras de 15 mm de diámetro y 4 mm de espesor. La preparación de las muestras se realizó mediante pulido metalográfico con papel lija 220, 360, 400, 600, 1000 y 1200, finalizando con una limpieza ultrasónica en acetona. La composición química del sustrato se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química estándar el acero AISI D2

%C	%Cr	%Mn	%Si	%W	%Fe
1.5	11.5-12.5	0.15-0.45	0.1-0.4	0.6-0.9	Balance

Tabla 2. Composición de los baños de sales usados

Muestra	$Na_2B_4O_7$	Fe-Nb	Fe-V	Al
M1	81	13	3	3
M2	81	8	8	3
M3	81	3	13	3

Los recubrimientos fueron producidos usando un baño de sales compuesto por bórax fundido ($Na_2B_4O_7$), ferro-niobio (Fe-Nb), ferro-vanadio (Fe-V) y aluminio (Al), variando su composición como se muestra en la tabla 2. El aluminio que se agrega en el baño de sales cumple el papel de agente reductor, es decir, reduce el óxido de boro y se

oxida para evitar que el metal agregado (niobio o vanadio) se oxide, de esta manera estos metales quedan libres para combinarse con el carbono del acero y formar carburos.

El tratamiento superficial TRD se realizó a una temperatura de 1020 °C durante 4 horas, con un precalentamiento previo de las muestras a 600 °C. La figura 1 muestra el ciclo térmico al que fue sometido el material.

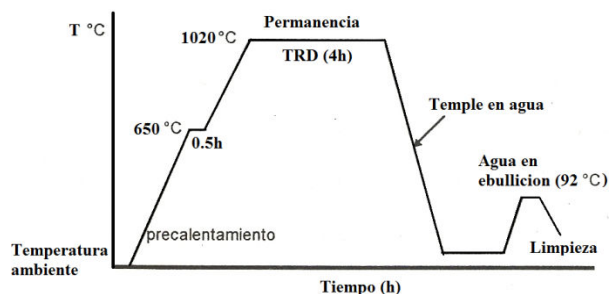


Figura 1. Ciclo térmico usado para el tratamiento TRD sobre acero AISI D2.

Las fases presentes y las orientaciones fueron visualizadas utilizando difracción de rayos x, en un equipo X-PertPro Panalytical operando a 45 kV y 40 mA, usando la configuración θ - 2θ en un rango de 30° a 90° y tamaño de paso de 0.02°, con una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha$ de 1.594 Å de longitud de onda. El espesor de los recubrimientos obtenidos se midió utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Philips con un potencial de 40 kV, luego de atacar las muestras con Vilella al 3 %. Se realizaron 10 mediciones para obtener un valor promedio. La dureza y el módulo elástico de los recubrimientos se determinaron a partir de mediciones de nanoindentación utilizando un equipo CSM instruments con un indentador Berkovich a una velocidad de aproximación a la muestra de 2000 nm/min, una tasa de aplicación de carga de 10 mN/min y una carga máxima de 30 mN, realizando una pausa de 15 s en dicha carga. Los resultados presentados son el promedio de 6 mediciones.

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos se estudió realizando pruebas d.c para obtener curvas de polarización potenciodinámica y pruebas a.c. para obtener curvas de impedancia electroquímica. Las pruebas se realizaron en un potenciostato 600 marca Gamry instruments usando una celda electroquímica con un volumen de 100 ml de una solución de NaCl al 3% a

temperatura ambiente. El área de trabajo fue de 0.196 cm², y se utilizó una barra de platino y un electrodo de calomel como electrodo auxiliar y de referencia, respectivamente. Los ensayos de polarización se realizaron con una velocidad de barrido de 0.5 mV/s aplicando una polarización desde -0.3 a 0.4 V con respecto al potencial de reposo. Las pruebas de EIS se realizaron variando la frecuencia desde 100 mHz a 0.01 kHz, aplicando un voltaje de perturbación de 10 mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Microestructura de los recubrimientos

La figura 2 muestra los patrones de DRX de los recubrimientos de carburo ternario de niobio-vanadio obtenidos. En la figura 2a se presentan para comparación los patrones de recubrimientos binarios de NbC y VC obtenidos y estudiados en un trabajo previo [14], en el que se usaron las mismas condiciones de tiempo y temperatura para su deposición, junto con los diagramas de rayos x obtenidos para los carburos ternarios de niobio-vanadio en los tres baños de sales propuestos. Se puede observar en esta figura, para los recubrimientos binarios, la presencia de NbC con una orientación mixta, con picos de alta intensidad en los planos (111), (200), (220) y (311), y la fase cúbica de VC (V_8C_7) con una orientación mixta y picos de alta intensidad en los planos (111) y (200). Para los recubrimientos de carburos ternarios de niobio-vanadio se observan las fases de NbC, pero no se observan fases de VC, lo que puede deberse a la preferencia en la formación de NbC dado que su energía libre de formación ($-33,6 \pm 0,8$ kcal) [15], es menor que la necesaria para la formación de VC (-24 kJ/mol) [15].

En las figuras 2b, 2c y 2d se muestra un detalle para cada recubrimiento ternario en la zona donde se encuentra el pico de mayor intensidad del NbC para el plano cristalográfico (220). Luego de la deconvolución de los picos se encontró un segundo componente que podría corresponder a la fase NbVC_2 [16] con orientaciones en los planos cristalográficos (111), (200) (no mostradas), (220), (311), (222), (400) y (311), estas dos últimas no mostradas en la figura. No se observó un efecto significativo de la composición del baño de sales en las orientaciones presentes. Sin embargo, se presenta un corrimiento de los picos hacia la derecha a medida que disminuye la cantidad de

niobio en el baño de sales.

La fase NbVC₂ se simuló usando el software Powdercell 2.4 con el fin de obtener la posición teórica de los picos de difracción. Para esto fue necesario suministrar al programa datos

crystalográficos del sistema tales como el grupo espacial, el número de grupo y los parámetros de wyckoff de este compuesto [16]. Las posiciones de los picos simulados se muestran en la tabla 3.

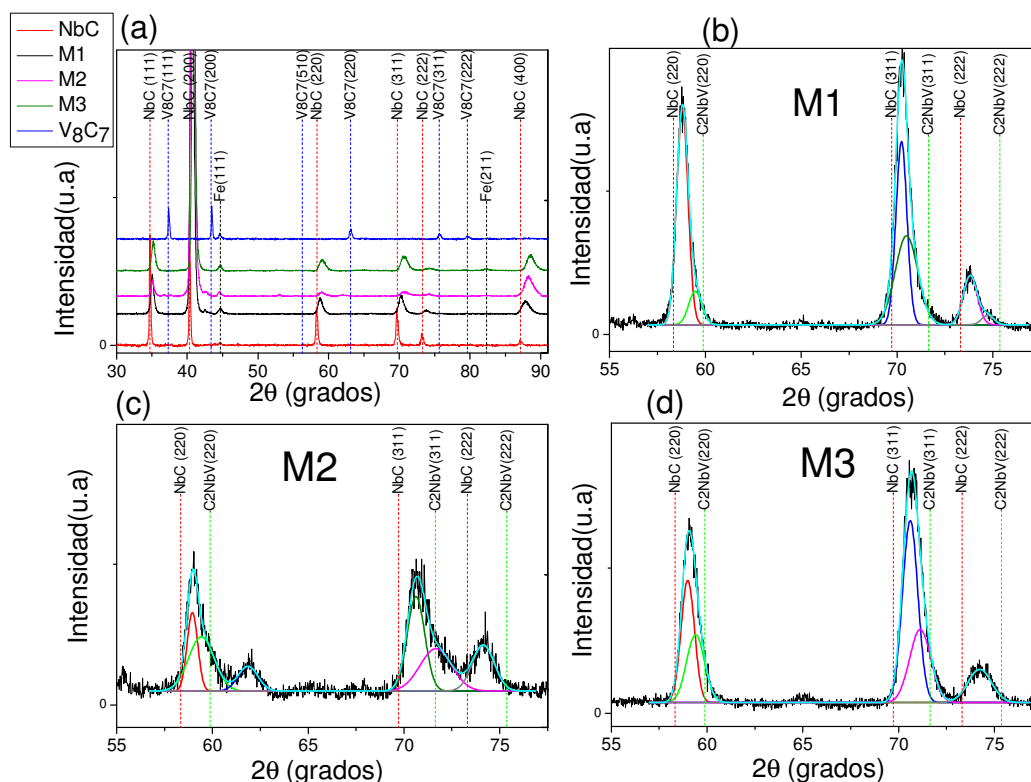


Figura 2. Patrones de difracción de rayos x de los carburos ternarios de niobio-vanadio depositados sobre el acero AISI D2. a) Patrones completos en los recubrimientos producidos comparados con carburos binarios de NbC y VC, b) muestra M1 c) muestra M2 y d) muestra M3.

Tabla 3. Posición de los picos simulados y experimentales para el carburo ternario NbVC₂.

hkl	NbVC ₂					
	M1		M2		M3	
	Simulado	Experimental	Simulado	Experimental	Simulado	Experimental
	2θ		2θ		2θ	
200	41,335	40,85	41,335	40,96	41,335	41,26
220	59,886	59,87	59,886	59,91	59,886	59,95
311	71,647	70,63	71,647	71,88	71,647	72,2
222	75.369	74.63	75.369	74.98	75.369	75.87
400	89.802	88.98	89.802	89.02	89.802	89.321
331	100.568	99.56	100.568	100.12	100.568	100.87

3.2 Espesor, composición química, dureza y módulo elástico de los recubrimientos

En la figura 3 se muestra una imagen SEM de la sección transversal del recubrimiento de carburo ternario de Nb-V para la muestra M2. Los espesores obtenidos para cada una de las composiciones fueron $17,7 \pm 1,2 \mu\text{m}$ (M1), $18,8 \pm 0,5 \mu\text{m}$ (M2), $18,3 \pm 1,6 \mu\text{m}$ (M3). Puede verse que no hay variaciones significativas en el espesor, debido a que este depende principalmente de la cantidad de carbono en el sustrato, que es igual para los tres casos.

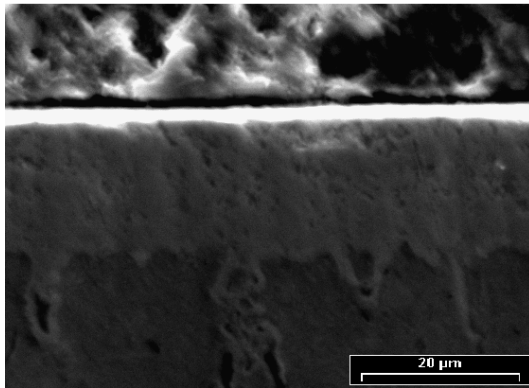


Figura 3. Imagen SEM de la sección transversal del recubrimiento de NbVC₂ (muestra M2).

En la tabla 4 se muestra el porcentaje atómico medido a través de EDS para cada uno de los recubrimientos obtenidos. Se logra ver que hay mayor contenido de niobio en los recubrimientos; esto está de acuerdo con los aspectos termodinámicos comentados anteriormente que favorecen la formación del carburo de niobio antes que el carburo de vanadio. Además, no aparecen en igual cantidad a pesar que la estequiometría de la fórmula NbVC₂ así lo dice, esto también se explica por el hecho que adicionalmente al carburo ternario, aparece en los difractogramas el sistema binario NbC.

Tabla 4. Resultados EDS para los recubrimientos producidos.

	% at Nb	% at V	% at Fe
NbC	92	--	7.2
M1	82	6.12	7.32
M2	77.2	18.7	5.3
M3	74,32	19.6	8.12
V ₈ C ₇	--	67.3	8.6

En la figura 4 se muestra el parámetro de red calculado para el pico (220), en función del porcentaje de niobio presente en cada recubrimiento ternario obtenido. Se puede notar una tendencia lineal del parámetro de red en función del grado de sustitución atómica de la red, es decir, el sistema cumple con la ley empírica de Vegard [17]. Adicionalmente, la figura 4 muestra de manera simultánea en el eje vertical de la derecha el valor del FWHM (Full Width at Half Maximum) para el mismo pico. Se logra apreciar que el FWHM es mayor para la muestra M2 donde posiblemente hubo mayor grado de sustitución atómica.

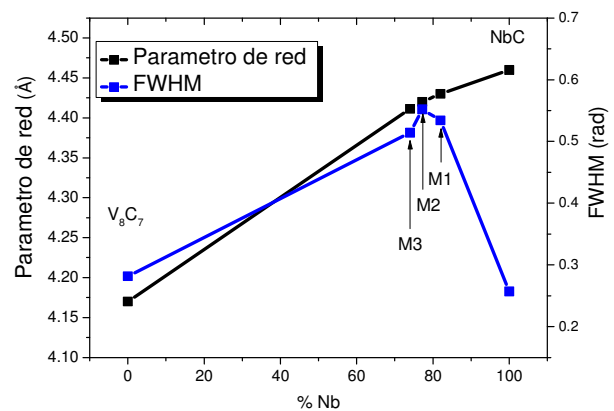


Figura 4. Parámetro de red y valores de FWHM con una función del contenido de Nb para cada muestra.

La tabla 5 presenta los resultados de dureza y módulo elástico obtenidos para cada uno de los recubrimientos en comparación con los recubrimientos binarios simples. En general se puede ver que la dureza es superior para los recubrimientos con carburos ternarios, esto puede deberse al aumento de microtensiones internas en el recubrimiento que se puede verificar por el aumento en el FWHM de los picos en los diagramas de rayos x, especialmente para la muestra M2, y la macrodeformación evidenciada por el corrimiento de los picos respecto de su posición en una muestra en polvo (Figura 2). Todos estos factores ayudan a la disminución del tamaño de la cristalito con lo que aumenta la densidad de dislocaciones que se ve reflejado en el aumento de la dureza [18,19,20]. Se logra apreciar que la muestra M2 reporta la mayor dureza lo cual está en acuerdo con la figura 4 ya que se aprecia mayor valor del FWHM para esa muestra. La muestra alcanza valores cercanos a los recubrimientos superduros que se encuentran en un

rango de 40 – 50 GPa [21].

Tabla 5. Valores de dureza y modulo elástico en los recubrimientos de carburos de niobio y vanadio producidos sobre el acero AISI D2.

Sistema	Dureza (GPa)	Modulo elástico (GPa)
NbC	24,72 ± 1,4	420,64 ± 16,2
VC	25,46 ± 1,1	384,8 ± 14,8
M1	27,21 ± 3,6	418,3 ± 31,7
M2	37,63 ± 1,7	435,1 ± 22,4
M3	26,27 ± 2,6	365,5 ± 33,5

3.3 Estudios de polarización lineal (Tafel) de los recubrimientos

La figura 5 muestra las curvas obtenidas para el acero AISI D2 con y sin recubrimientos y la tabla 6 resume los parámetros más importantes obtenidos en esta medición. Se puede observar que los aceros recubiertos presentan un incremento en la resistencia a la corrosión que se manifiesta de manera clara en la disminución de la corriente de corrosión y en el aumento del potencial de corrosión con respecto al acero AISI D2 sin recubrimiento. También se observa que los recubrimientos que se produjeron en un baño de sales con mayor concentración de vanadio presentan menor resistencia a la corrosión mientras que los recubrimientos de NbC y los de alto porcentaje de niobio mostraron la mejor protección. Esto se debe posiblemente a la formación de óxido de niobio Nb₂O₅ en la superficie del recubrimiento que presenta alta estabilidad química y una excelente resistencia a la corrosión tanto en medio ácido como básico [22,23], contrario al óxido de vanadio V₂O₅, que es en general muy básico y muy inestable, de tal forma que no es capaz de proteger un metal de la degradación, sobre todo en medios básicos [24, 25].

3.4 Estudios de espectroscopia de impedancia electroquímica de los recubrimientos

Los espectros de impedancia obtenidos en una solución de NaCl al 3%, para tiempos de exposición de una hora, 1 día, 2 días y 7 días, para el acero sin recubrimiento y recubierto con NbC y VC son mostrados en la figura 6, y recubiertos con los carburos ternarios de Nb-V en la figura 7.

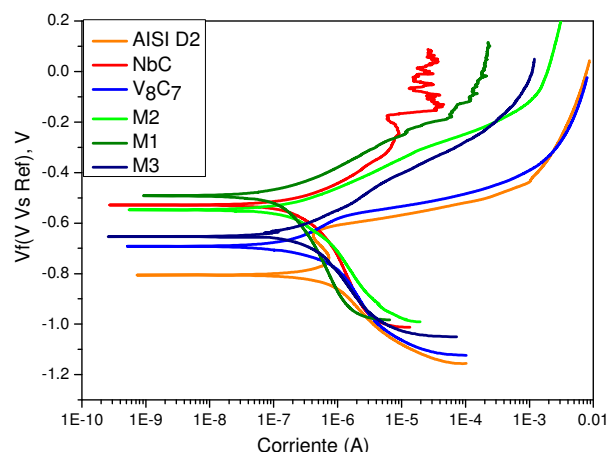


Figura 5. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero D2 sin recubrimiento y recubierto con carburos de Nb-V producido usando TRD con diferentes combinaciones de Nb y V en el baño de sales.

Los circuitos equivalentes usados para realizar el ajuste de los espectros experimentales obtenidos se muestran en la figura 8, y fueron analizados con el software Gamry Echem Analyst. Para el acero sin recubrimiento (fig 8a) se propone una resistencia R_{sol}, que es la resistencia de la solución, conectada en serie con dos elementos en paralelo: un elemento de fase constante CPEs con un exponente m, que en caso de tener un valor de 1 indica que el elemento propuesto es completamente capacitivo, y si es 0 indica que el elemento es completamente resistivo; en caso de tener un valor entre 0 y 1 significa que el elemento tiene carácter capacitivo y resistivo de manera simultánea. El segundo elemento es R_p, que es la resistencia a la polarización o la resistencia al paso de cargas a través de la interfase sustrato-electrolito. En el caso del acero recubierto (fig 8b), el circuito está propuesto para representar las dos interfases electroquímicas que aparecen en los recubrimientos porosos. Se presenta la resistencia de la solución (R_{sol}), y se utilizan los elementos R_{po}, que es la resistencia a la transferencia de carga a través de los poros, y un elemento de fase constante CPEc conformado por C_c y su exponente n para representar el comportamiento electroquímico del recubrimiento. El otro par de elementos conectados en paralelo está compuesto por R_s y el segundo elemento de fase CPEs con C_s y su exponente m que describen el proceso de transferencia de carga en la interfase recubrimiento-sustrato debido a la presencia de micro-poros. El tiempo de relajación a altas frecuencias representa el comportamiento

dieléctrico del recubrimiento (C_c y R_{p0}), y el tiempo de relajación a bajas frecuencias representa las

propiedades de la interfase sustrato/recubrimiento (C_s y m) [26].

Tabla 6. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización potenciodinámica. Corriente de corrosión (I_{corr}), potencial de corrosión (E_{corr}), pendientes Tafel anódica (β_a) y catódica (β_c).

Muestra	I_{corr} (A)	E_{corr} (V)	β_a	B_c
M1	$1,74E-07 \pm 2,68E-08$	$-489,3 \pm 2,1$	0,243	0,509
M2	$2,71E-07 \pm 1,81E-08$	$-544,7 \pm 1,5$	0,235	0,319
M3	$3,80E-07 \pm 1,22E-08$	$-647 \pm 1,6$	0,130	0,311
NbC	$3,78E-07 \pm 5,59E-08$	$-554,5 \pm 2,8$	0,310	0,506
VC	$6,66E-07 \pm 9,50E-08$	$-692,7 \pm 5,2$	0,176	0,438
AISI D2	$1,19E-06 \pm 1,07E-07$	$-807 \pm 1,2$	0,362	0,251

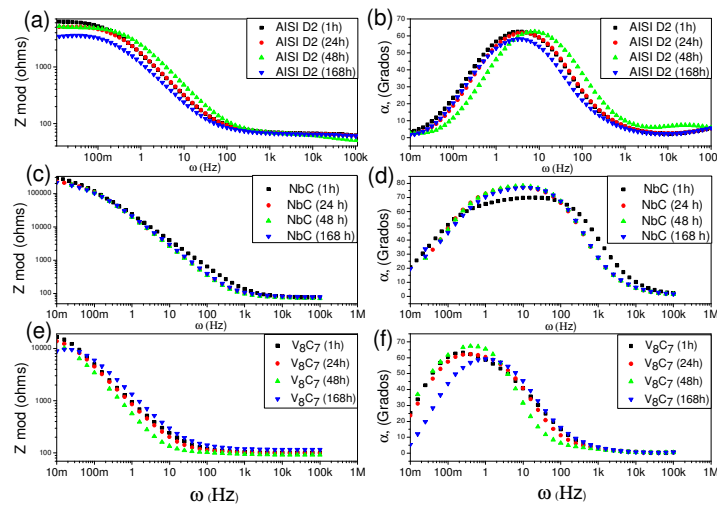


Figure 6. Curvas de bode para el sustrato sin recubrimiento y con carburos de Nb y V.

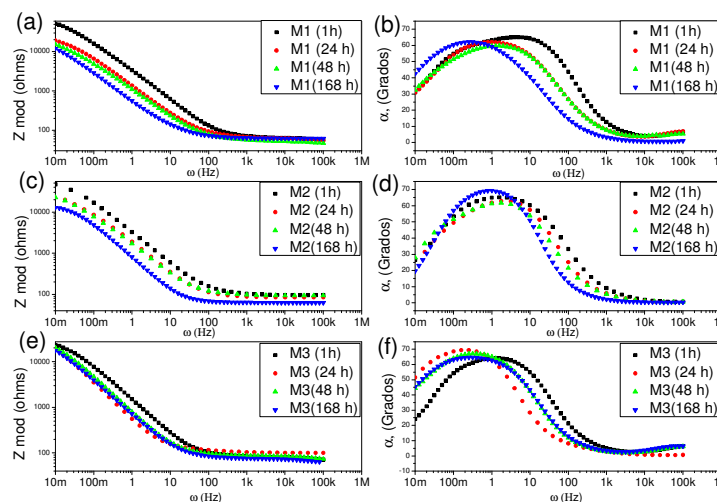


Figure 7. Curvas de bode del ensayo de EIS para los carburos ternarios $NbVC_2$ depositados sobre el acero AISI D2.

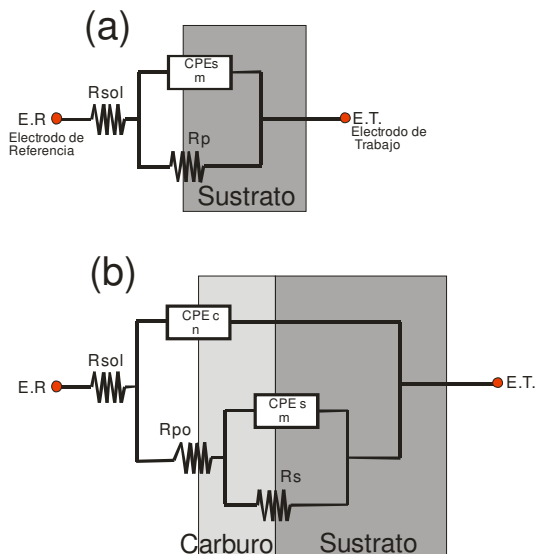


Figure 8. Circuito equivalente propuesto para los sistemas estudiados expuestos en una solución de NaCl al 3.5%. (a) Acero AISI D2 y (b) acero AISI D2 recubierto con carburos de NbVC₂.

En el análisis de los diagramas de bode se observa un mejor comportamiento electroquímico para los recubrimientos, reflejado en un mayor valor del módulo de la impedancia a una frecuencia de 0.01 Hz. Se presentan valores de impedancia entre 5000 y 8000 ohm para el sustrato mientras que para los recubrimientos se obtuvieron valores de impedancia superiores para la misma frecuencia. Adicionalmente, se visualizaron dos tiempos de relajación para los recubrimientos, que se hicieron más nítidos cuando el recubrimiento estuvo sumergido por 7 días. Los valores numéricos de los parámetros obtenidos luego del ajuste se muestran resumidos en la tabla 7. Como se había mencionado, el valor de impedancia a bajas frecuencias de los recubrimientos es mayor (tabla 6b) con respecto al acero AISI D2 (tabla 6a). También se aprecia que la impedancia disminuye a medida que aumenta el tiempo de exposición, esto indica que el recubrimiento es de carácter poroso y el electrolito ha ido penetrando el recubrimiento a través de los poros.

También se observa en todas los diagramas de bode que tanto para los carburos binarios como para los ternarios, el valor de la impedancia para 0.01 Hz disminuye a medida que transcurre el tiempo de inmersión en el electrolito. Esto ocurre porque con el aumento del tiempo de inmersión se incrementa el área de los poros, y de esta forma hay una mayor

penetración de la solución corrosiva hacia el acero lo que produce la corrosión localizada. Sin embargo, los resultados indican que se requieren tiempos muy largos para que el electrolito penetre en defectos más finos como las microgrietas [27].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron recubrimientos de un carburo ternario de niobio-vanadio, NbVC₂, usando la técnica TRD. La mayor dureza obtenida para el recubrimiento ternario fue cercana a 38 GPa, que es un valor cercano a los valores de superdureza para recubrimientos. Este valor de dureza puede deberse a la generación de esfuerzos residuales en la red que se verificó por el ensanchamiento de los picos en los patrones de difracción de rayos x.

Los análisis de los espectros EIS confirmaron el mejor desempeño electroquímico de los recubrimientos en comparación con el acero sin recubrir. Este es debido principalmente a la naturaleza cerámica de los carburos que dificulta la reacción del electrolito en este caso la solución al 3% de NaCl con el sustrato.

En los resultados de EIS se pueden apreciar dos constantes de tiempo en las curvas de fase contra frecuencia, a frecuencias altas se refleja el comportamiento dieléctrico del recubrimiento y a frecuencias bajas el comportamiento dieléctrico e la interfase recubrimiento sustrato.

En los sistemas ternarios se aprecia un mejor resistencia a la corrosión, hecho reflejado en mayores potenciales de corrosión y menores corrientes en comparación con los sistemas binarios. El mejor comportamiento lo reportó el sistema con mayor contenido de niobio en el recubrimiento, lo cual puede ser explicado por la formación de una capa de óxido de niobio inhibidora de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación –Colciencias–, a través del proyecto con código 1101-521-28337, y contrato 338-2011.

Tabla 7. Valores numéricos de los parámetros obtenidos luego del ajuste en los circuitos eléctricos propuestos. a) Parámetros obtenidos para el acero AISI D2 y b) Parámetros obtenidos para los recubrimientos binarios y para el recubrimiento ternario NbVC₂.

a)

Acero	Tiempo de Exposición	$R_{sol(ohm)}$	$R_{p(ohm)}$	(CPE) s	M
AISI D2	1h	67	6481	1,21E-04	0,8
	1d	65	5290	1,14E-04	0,81
	2d	59	5175	7,46E-05	0,806
	7d	64	3698	1,75E-04	0,795

b)

Sistema	Tiempo de Exposición	R_{sol} (ohm)	R_s (mV)	R_{po} (ohm)	(CPE) c	N	(CPE) s	m
NbC	1h	74,79	86000	72400	8,30E-06	0,74	9,03E-06	0,81
	1d	79,8	72330	76200	8,56E-06	0,91	9,91E-06	0,88
	2d	75,11	97410	81700	8,88E-06	0,97	9,83E-06	0,89
	7d	81,61	165400	135100	2,53E-06	0,62	9,01E-06	0,88
VC	1h	102,3	21800	1700	1,02E-06	0,83	1,73E-06	0,8
	1d	101	18200	970	2,9E-06	0,9	1,40E-07	0,2
	2d	94,8	15400	980	4,05E-06	0,841	8,96E-6	0,21
	7d	103	11000	90	2,13E-06	0,77	4,17E-06	0,63
M1	1h	60.43	93600	72100	7,64E-06	0,754	2,41E-05	0,89
	1d	57.31	81400	84500	1,76E-06	0,89	1,30E-06	0,69
	2d	49.69	12800	12300	2,65E-06	0,70	2,40E-07	0,34
	7d	58.64	23090	14200	6,91E-06	0,73	2,27E-05	0,48
M2	1h	102	43600	21100	3,64E-06	0,78	7,41E-07	0,489
	1d	104	17800	13600	1,1E-06	0,68	4,50E-07	0,58
	2d	102	16400	11200	1,47E-06	0,68	9,40E-08	0,68
	7d	99	23100	10500	1,34E-06	0,76	2,27E-05	0,75
M3	1h	79	16900	6567	4,64E-08	0,2	1,64E-06	0,78
	1d	105	12400	10300	2,35E-06	0,9	4,11E-06	0,81
	2d	82,49	21800	9700	3,02E-06	0,78	1,78E-075	0,75
	7d	81.6	33201	13870	1,61E-08	0,52	3,53E-06	0,76

6. REFERENCIAS

- [1]. J.L. He, Y.H. Lin, K.C. Chen, *Wear* 208 (1997) 36–41.
- [2]. Y.L. Su, W.H. Kao, *Wear* 223 (1998) 119–130.
- [3]. C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, and L.C. Castiletti. *Surface and coatings technology*, 200 (2006) 5140-5144.
- [4]. T. Arai, S. Harper. *ASM Handbook*, vol 4, ASM international, materials Park, Oh, USA, (1991) 448.
- [5]. C.K.N. Oliveira, R.M. Muñoz Riofano, and L.C. Castiletti. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 1880–1885
- [6]. T. Arai, H. Fujita, Y. Sugimoto, Y. Ohta, *J. Mater. Eng.* 9 (2) (1987) 183.
- [7]. H.C. Child, S.A. Plumb, J.J. McDermott, *Proc. Heat Treatment'84*, The Metals Society, vol. 310, (1984) 5.1.
- [8]. A.K. Sinha. *ASM Handbook*, vol. 4, ASM International, Materials Park, OH, USA, (1991) 437.
- [9]. S. Sen, I. Ozbek, U. Sen, C. Bindal, *Surf. Coat. Technol.* 135 (2001) 173.
- [10]. U. Sen. *Materials Chemistry and Physics* 86 (2004) 189–194.
- [11]. Saduman Sen, Ugur Sen, Cuma Bindalb. *Vacuum* 77 (2005) 195–202.
- [12]. Saduman Sen. *Vacuum* 79 (2005) 63–70.
- [13]. H. Tavakoli, S.M. Mousavi Khoie. *Material chemistry and physics*, 124 (2010), 1134-1138.
- [14]. F. Castillejo, D. Marulanda, J.J. Olaya, O. Rodriguez. *Dyna*, year 78, Nro. 170, pp. 192-197. Medellin, December, 2011. ISSN 0012-7353.
- [15]. W.L. Worrell and J. Chipman. *J. Phys. Chem* 68 April, 1964, 860-866.
- [16]. P. Villars and L.D. Calvert. *Pearson's Handbook of Crystallographic Phases*. ISBN 0-87170-418-8, ASM international 1991.
- [17]. AR Denton y Ashcroft NW, Vegard's law, *Physical Review A*, 43, 3161-3164, 1991.
- [18]. M. Paunovic, M. Schlesinger, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1999.
- [19]. W.C. Oliver and G. M. Pharr. *J. mater. Res*, Vol 7, No 6 1992, pp 1564.
- [20]. H. Niels, *Scr. Mater.* 51 (8) (2004) 8001.
- [21]. S. Veprék, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bolom, H.-D. Mannling, P. Nesladek, G. Dollinger A. Bergmaier. *Surface and Coatings Technology* 133]134_2000. 152]159
- [22]. S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, C.A. Betty, V. Ganesan, P.S. Patil, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 4899.
- [23]. G. Ramírez, S.E. Rodil, S. Muhl, D. Turcio-Ortega, J.J. Olaya, E. Camps, L. Escobar-Alarcón. *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2714–2721.
- [24]. S.H. Mujawar, A.I. Inamdar, S.B. Patil, P.S. Patil, *Solid State Ionics* 177 (2006) 3333
- [25]. Xiaowei Zhou, Guangming Wu, Guohua Gao, Chaojun Cui, Huiyu Yang, Jun Shen, Bin Zhou, Zhihua Zhang. *Electrochimica Acta* 74 (2012) 32–38.
- [26]. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corrosion Science* 45 (2003) 1243–1256.
- [27]. C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews, *Corrosion Science* 45 (2003) 1257–1273.