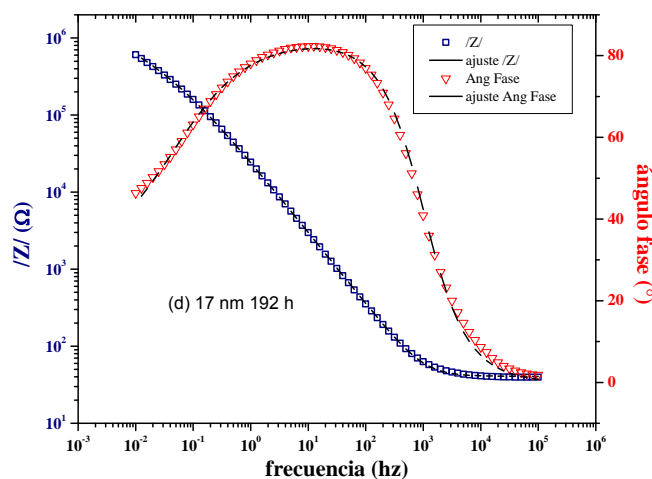


EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE MULTICAPAS NbN/Nb MEDIANTE EIS

Jhon J. Olaya¹ F.* y Wilson Hernández

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia

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



RESUMEN

En este trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión de los multicapas nanométricas de NbN/Nb producidas por el sistema de sputtering con magnetron desbalanceado. Los recubrimientos fueron depositados sobre sustratos AISI 304 y silicio (100) variando el valor del periodo de la bicapa desde 17 a 500 nm. Se determinó la resistencia a la corrosión usando técnica de espectroscopía electroquímica de impedancia empleando una solución de NaCl al 3%. La microestructura de recubrimientos producidos fueron caracterizados con difracción de rayos X (DRX) y microscopia de barrido electrónico (MEB). Las multicapas con periodos a escala nanométrica presentaron la mejor resistencia a la corrosión que el sustrato y su mecanismo de corrosión se discute en esta investigación.

Palabras Claves: multicapas, nitruro niobio, impedancia

PRODUCTION AND CORROSION RESISTANCE OF NIOBIUM NITRIDE-NIOBIUM MULTILAYERS FILMS USING EIS

ABSTRACT

Through this research will evaluate the corrosion resistance of the NbN/Nb nanometric multilayers produced by unbalanced magnetron sputtering. The coatings were deposited upon steel AISI 304 and silicon (100) varied the bilayer period between 15 and 500 nm. The corrosion resistance was established through electrochemical impedance spectroscopy (EIS) using a 3% NaCl solution. These results are complemented by structural characterization techniques such as X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The multilayers with lower bilayer period shown the best corrosion resistance than the substrate and the corrosion mechanism is discussed in this research.

Keywords: multilayers, niobium nitride, impedance

1. INTRODUCCIÓN

El acero inoxidable austenítico AISI 304 se caracteriza por ser uno de los materiales más usados en la industria debido a su buena resistencia a la corrosión, tonalidad brillante y su bajo precio relativo. Sin embargo, su durabilidad puede estar influenciada por el pH del medio corrosivo en contacto con la superficie y la presencia de iones Cloro [1]. Por ejemplo la industria de procesamiento de alimentos que hace uso de procesos de desinfección de la maquinaria y contenedores con agentes desinfectantes, a base de hipoclorito de sodio que contiene iones Cl^- , pueden generar corrosión por picadura en los aceros inoxidables [1].

Para ello, una alternativa eficiente y ambientalmente limpia para mejorar la resistencia a la corrosión en aceros es el uso de recubrimientos que sean inertes a ambientes con iones de cloruro. Actualmente es factible producir recubrimientos de distintos compuestos como óxidos, carburos o nitruros, siendo estos últimos muy interesantes por su excelente combinación de propiedades debido a su alta dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión.

En los últimos años se ha estado investigando en la síntesis y propiedades de películas delgadas de nitruros de niobio (NbN) [2-5]. Este nitruro metálico despertó interés por sus propiedades superconductoras, pero recientemente se han descubierto nuevas características como su dureza, resistencia al desgaste [2] y a la corrosión [6-9]. También se han mostrado que las películas de NbN en forma de multicapa con otros nitruros mejoran notablemente la resistencia a la corrosión y desgaste de los aceros [6,10], sin embargo hay poca información científica sobre la síntesis y la evaluación de la resistencia a la corrosión en materiales con arquitectura de multicapas de nitruro de niobio-niobio depositadas sobre acero AISI 304 [11], existe así un vacío al respecto y se presenta una oportunidad de investigar sobre el particular.

Las multicapas son materiales compuestos que tienen capas con espesor individual para cada componente; el espesor para el cual se repite la composición de la multicapa es conocido como periodo. Este tipo de estructura, y en especial las del tipo metal/nitruro metálico, ha sido aplicada durante varios años en campos como el óptico, el magnético y el electrónico [12-15]. Estos materiales han centrado un importante esfuerzo en ciencias básicas

e ingeniería debido al incremento de la densidad que mejora las propiedades mecánicas del sistema.

El objetivo del presente estudio es evaluar el comportamiento a la corrosión mediante espectroscopia de impedancia electroquímica de multicapas de NbN/Nb a escala nanométrica, depositadas mediante el sistema de magnetron desbalanceado, y correlacionar los resultados con el número de bicapas y un acero inoxidable AISI 304.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los recubrimientos de NbN/Nb fueron producidos mediante el sistema de sputtering con magnetron desbalanceado, empleando un blanco de niobio (99,99 % de pureza) de 10 cm de diámetro y una distancia blanco-sustrato de 5 cm. En el depósito de películas de Nb se empleó un flujo de argón de 9 sccm y para la producción de NbN se activó el nitrógeno con flujo de 3 sccm. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente y con corriente de descarga de 170 mA y potencia de descarga de ~340W.

Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100) con 99,99 % de pureza. Previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener acabado de brillo espejo, posteriormente fueron limpiados mediante ultrasonido con baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 2 minutos cada uno.

Se depositaron ocho multicapas con una micra de espesor total y variando el periodo total en 1000 nm (1 bicapa), 500 nm (2 bicapas), 100 nm (5 bicapas), 50 nm (10 bicapas), 33 nm (15 bicapas), 25 (20 bicapas) nm y 17 nm (30 bicapas) (ver tabla 1).

La resistencia a la corrosión de las multicapas de NbN/Nb se evaluó mediante ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica. Un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo de grafito de alta pureza se emplearon como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Para evitar caída de diferencia óhmica los electrodos fueron ubicados en posiciones fijas en la celda. El área de exposición de la muestra fue de $0,79 \text{ cm}^2$. Se usó una solución de NaCl al 3% a temperatura ambiente. Se empleó un voltaje AC de 10 mV con una frecuencia inicial de 100 mHz y final de 0.01 kHz. A fin de evaluar el comportamiento a la corrosión de los diferentes

recubrimientos las mediciones se realizaron después de 1, 24, 48, 72 y 168 horas de estar inmersa las muestras en la solución. Las pruebas se realizaron con un potenciostato-galvanostato marca GAMRY Instruments referencia 600. El equipo tiene una resolución de voltaje de 20V y de corriente de 1fA.

La estructura de las multicapas de NbN/Nb se estudió mediante DRX en un equipo X-pertPro Panalytical con línea monocromática α del cobre ($1,540998\text{\AA}$) trabajando a 40 kV y 30 mA, con un tiempo por paso de 0,50 s y un tamaño de paso de $0,020^\circ$ (2θ) en modo continuo y usando la configuración geométrica Bragg-Brentano. El estudio morfológico superficial de los recubrimientos depositados sobre AISI 304 y la sección transversal sobre sustratos de silicio se observó mediante SEM, con un equipo FEI QUANTA 200 en alto vacío y un voltaje de 30 kV. Los espesores de las películas fueron medidos con un perfilómetro DEKTAK 150.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los espectros de DRX para las multicapas de NbN-Nb producidas. Se puede observar una mayor intensidad en los picos del niobio en la dirección (111) y la presencia de la fase FCC del NbN en las orientaciones (111) en $34,7^\circ$, (200) en $41,1^\circ$ y $67,9^\circ$ (311) empleando la tarjeta JCPDS No. 010882404. Nótese que la orientación (111) es mayor con el incremento del número de interfaces. Esto puede ser explicado por la geometría de la estructura FCC del NbN la cual tiene sobre la superficie (111) la menor difusividad debido que el catión tiene tres ligaduras, mientras que la superficie (200) presenta la mayor difusividad debido a que el catión tiene solo una ligadura. Esto significa que hay una evolución de la textura [111] debido a la alta difusión de los átomos adsorbidos de Nb en las superficies (200) [16].

La Figura 2 presenta la sección transversal de la multicapa con periodo 100 nm, se puede observar una estructura densa, compacta, con un espesor constante y homogéneo, con un crecimiento columnar interrumpido por un proceso de renucleación en la formación de las interfaces [16]. Las zonas claras son las películas de niobio y las oscuras el nitruro de niobio. Esto morfológica se ajusta bien a la zona T del modelo de crecimiento descrito por Thornton [17].

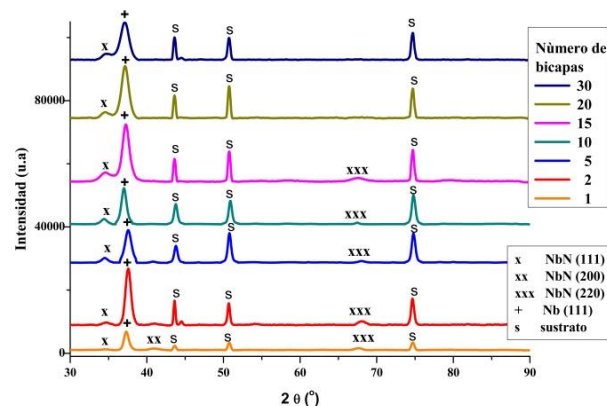


Figura 1. Espectros DRX de las multicapas de NbN/Nb en función del número de bicapas.

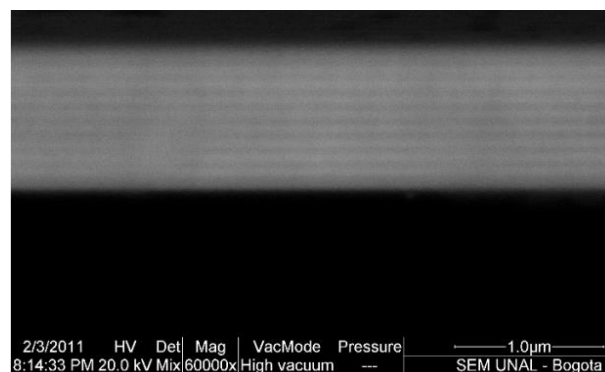


Figura 2. Sección transversal de la multicapa de 100 nm de periodo, tomada a 60000X [16].

En la Figura 3 se muestran los diagramas de Bode para las distintas multicapas, los cuales fueron tomados para un tiempo de inmersión de 192 horas. Se debe tener en cuenta que el módulo de la impedancia ($|Z|$) de las multicapas a bajas frecuencias presenta un valor de aproximadamente un orden de magnitud más elevado que el del acero AISI 304, esto indica que la resistencia a la polarización de estos recubrimientos se incrementó al cabo del citado lapso de inmersión en el electrolito y por ende su resistencia a la corrosión aumentó.

De otro lado se observa que el período de la multicapa tiene influencia en el módulo de la impedancia, pues al variar aquel, éste también lo hace, aunque no en relación directa; a bajas frecuencias $|Z|$ oscila alrededor de $5 \times 10^5 \Omega$ (período 1000 nm) presentando un máximo de $7,5 \times 10^5 \Omega$

(período =100 nm) y un mínimo de $4 \times 10^5 \Omega$ (período= 25 nm).

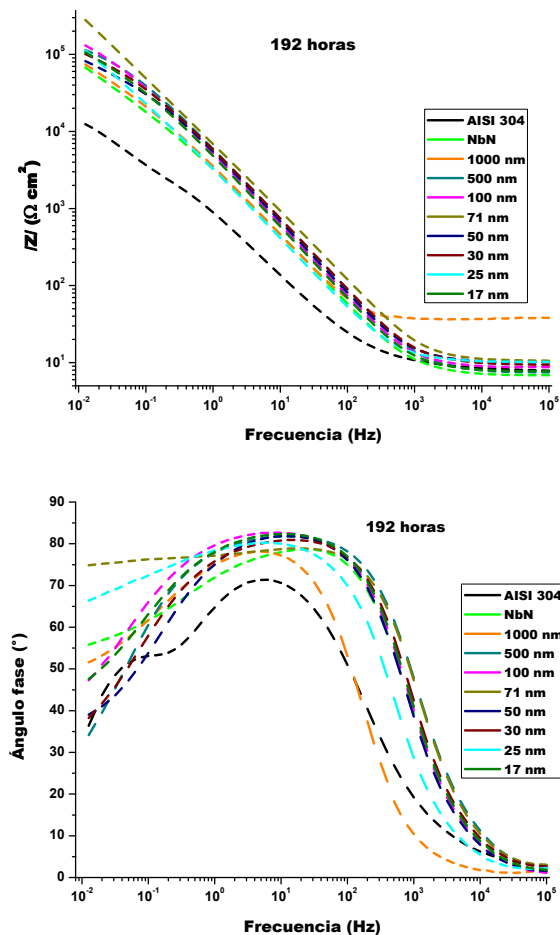


Figura 3. Diagramas de Bode en función del período de las multicapas para tiempos de inmersión de 192 horas.

En relación con el ángulo de fase, el comportamiento de las multicapas presenta una meseta, cuya altura es muy cercana a 90° , demostrando que las multicapas permanecen constantes durante dicho lapso y que su respuesta es de índole capacitiva [18]. En estos resultados también se puede apreciar una meseta que puede ser explicada por la formación de una película pasiva de óxido cromo y de óxido de niobio producidas con el tiempo de ensayo y porque los poros de dichas multicapas se taponaron. Ahora bien, cuando varía el período de las multicapas el ángulo de fase también hace lo propio, sin embargo, este cambio no es directamente proporcional sino que la variación se hace alrededor del espectro de la multicapa de 100 nm de período.

El circuito equivalente propuesto para modelar el comportamiento de las multicapas se ha esquematizado en la Figura 4c. Este modelo considera que la corrosión de las películas depositadas mediante sputtering generalmente se localiza en los poros permeables donde el electrolito corrosivo penetra hacia el sustrato (Figura 4a), por lo tanto el recubrimiento cerámico puede considerarse como un capacitor con fugas [19]. El circuito eléctrico de la Figura 4c ha sido empleado en varios estudios [19-20] para representar recubrimientos porosos y está integrado por los siguientes elementos:

- R.E: electrodo de referencia
- W.E: electrodo de trabajo
- R_{soln} : resistencia de la solución [$\Omega \cdot cm^2$]
- R_{po} : resistencia a la transferencia de carga de la porosidad [$\Omega \cdot cm^2$]
- C_c : Capacitancia del recubrimiento [F/cm^2]
- C_2 : capacitancia del metal expuesto [F/cm^2]
- R_{cor} : resistencia a la transferencia de carga de la interfaz sustrato-recubrimiento [$\Omega \cdot cm^2$]

Como se puede apreciar en la Figura 4c dos elementos conectados en paralelo C_2 y R_{cor} describen la transferencia de carga eléctrica a la interface sustrato-recubrimiento a través de los poros. R_{po} y C_c representan las propiedades de las multicapas. R_{po} puede calcularse mediante la siguiente ecuación [21]:

$$R_{po} = \frac{\rho l}{PA} \tag{1}$$

Siendo ρ la resistividad del electrolito en los poros, “ l ” es la longitud de los poros, “ A ” el área expuesta y “ P ” la porosidad del recubrimiento. Como se puede deducir de esta relación matemática, R_{po} y P son inversamente proporcionales.

Por su parte C_c representa la capacitancia del recubrimiento y está determinada por la composición y estructura del material de las multicapas. Puede calcularse mediante la siguiente ecuación [20]:

$$C_c = \frac{\epsilon \epsilon_0 (1-P)A}{d} \tag{2}$$

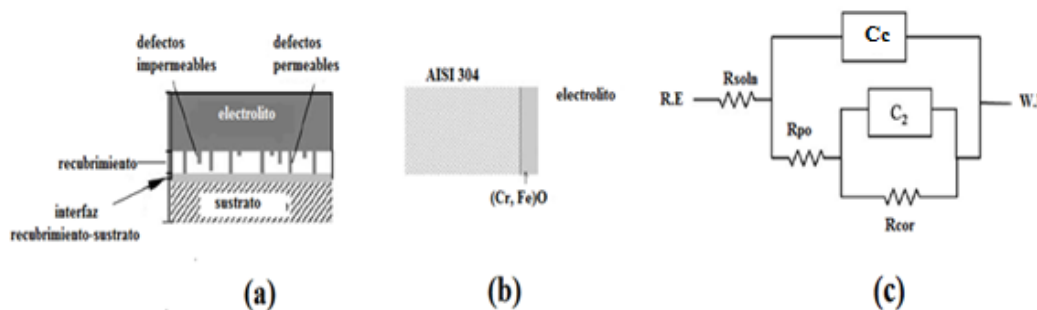


Figura 4. (a) Esquematación de un recubrimiento sumergido en un electrolito [21]. (b) Circuito equivalente usado para modelar el comportamiento electroquímico de las multicapas de NbN/Nb. (c) circuito eléctrico usado para modelar las multicapas.

Donde “r” es el factor de rugosidad del recubrimiento, ϵ es la constante dieléctrica de la película delgada, ϵ_0 es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m) y “d” el espesor del recubrimiento.

Al realizar el modelamiento mediante el circuito propuesto el porcentaje de error estuvo entre el 0.08 % y 2%, luego se puede afirmar que el modelo propuesto simula bastante bien el comportamiento de las multicapas de NbN/Nb. Para corroborar esto se presenta en la Figura 5 algunos diagramas de Bode (módulo de impedancia y ángulo) junto con sus respectivas curvas ajustadas mediante la simulación; obsérvese el buen ajuste entre las curvas reales (trazos de colores) y las curvas logradas mediante el modelamiento.

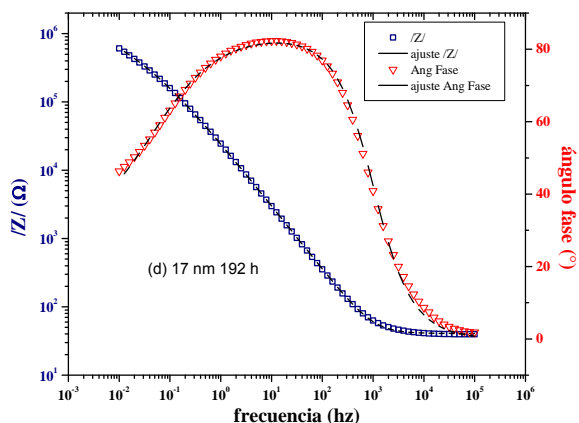


Figura 5. Diagramas de Bode y sus curvas de ajuste mediante circuitos eléctricos correspondientes a las multicapas de período: 1000 nm (a), 100 nm (b), 50 nm y 17 nm. El tiempo de inmersión para todas fue 192 horas.

En estos espectros se puede observar que la resistencia de la solución (R_{sol}) presenta valores bajos ($5-19 \Omega \cdot \text{cm}^2$), esto se debe a la contribución realizada por el electrolito [22]. Los valores de impedancia a bajas frecuencias (0.01 Hz) del acero AISI 304 son menores si se comparan con los valores calculados para las multicapas (aproximadamente 1 orden de magnitud), según Merl et al. [23] dicho parámetro demuestra que la película posee buenas propiedades protectoras anticorrosivas frente al ataque del electrolito.

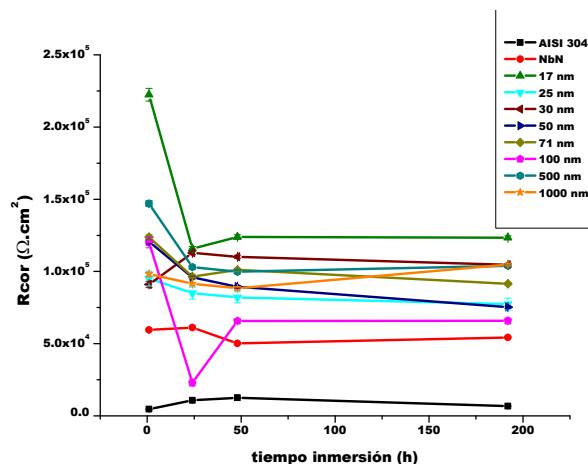


Figura 6. Variación de la resistencia a la polarización de la interface sustrato-recubrimiento (R_{cor}) en función del tiempo de inmersión y del período de las multicapas

La Figura 6 muestra cómo cambia R_{cor} en función del tiempo de inmersión para las distintas multicapas. En la gran mayoría de las multicapas se observa una disminución de la resistencia en las primeras 48 horas de prueba, que puede atribuirse a la formación de corrosión localizada generada por el paso del electrolito a través de la porosidad de las

multicapas desde la superficie del recubrimiento hasta la interface, sin embargo con el aumento del tiempo de ensayo hasta 168 horas se aprecia que el valor Rcor se mantiene casi constante posiblemente atribuido a que los productos de corrosión han taponado los poros que tiene el recubrimiento [24].

Ahora bien, según algunos autores [23,25-27] un mejor indicador de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es la resistencia a la polarización (Rpol). Con valores elevados de Rpol, se logra mayor protección contra la corrosión y menos defectos se presentan en las películas delgadas. Además, es inversamente proporcional a la tasa de corrosión [22]. Para calcular Rpol se recurre a la siguiente relación matemática:

$$R_{pol} = R_p + R_{cor} \quad (3)$$

La figura 7 presenta el comportamiento de Rpol frente al tiempo de inmersión y al período de la multicapa. Se observa que este parámetro toma valores más elevados en las multicapas que la capa de NbN y el acero AISI 304 confirmando que estos recubrimientos ofrecen mejor protección contra la corrosión.

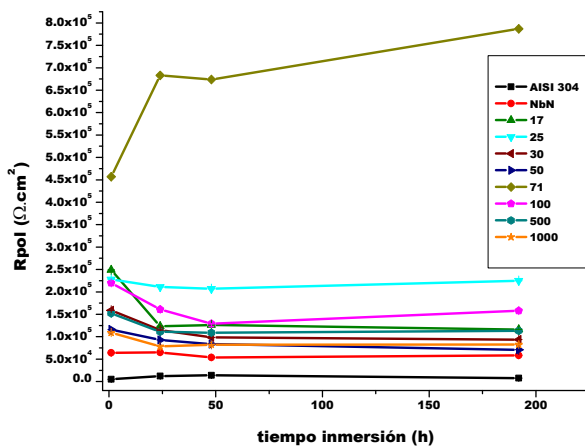


Figura 7. Variación de la resistencia a la polarización (Rpol) en función del tiempo de inmersión y del período de la multicapa

En relación con el cambio que experimenta Rpol a través del tiempo se aprecia que para la mayoría de las multicapas en la primera hora de inmersión la resistencia a la polarización presenta un valor elevado, sin embargo, a 48 horas se aprecia una caída de Rpol, finalmente permanece constante hasta las 192 horas. Un aumento en la resistencia a

la polarización y por ende la disminución de la porosidad, indica una combinación de dos fenómenos: acumulación de productos de corrosión en dichos defectos (cerrando los poros), y pasivación del sustrato y de las capas del recubrimiento [28-29].

Otro parámetro obtenido mediante modelamiento de los circuitos eléctricos y que sirve para analizar la resistencia a la corrosión es la capacitancia del recubrimiento (Cc), la disminución de este parámetro indica que el recubrimiento aumenta su porosidad, a su vez una mayor cantidad de poros permite que el electrolito penetre y afecte el sustrato [30]. Es pertinente aclarar que para el acero AISI 304 el significado que tiene Cc es la pasivación de su superficie formando una película de óxido, dicha capa posee mejores propiedades capacitivas que las multicapas de NbN/Nb, para explicar esta afirmación primero hay que definir la capacitancia de la capa a través de la siguiente ecuación [31]:

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon A}{d_{ox}} \quad (4)$$

Siendo “A” el área efectiva, d_{ox} el espesor de la capa de óxido, “ ϵ ” es la constante dieléctrica de la capa y “ ϵ_0 ” es la constante de permitividad en el espacio libre ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m). Esta ecuación es análoga a la ecuación 2; asumiendo que tanto los espesores como las áreas permanecen constantes, un menor valor de la capacitancia en las multicapas es explicado porque ϵ es menor en estas respecto del valor que esta constante tiene en el acero.

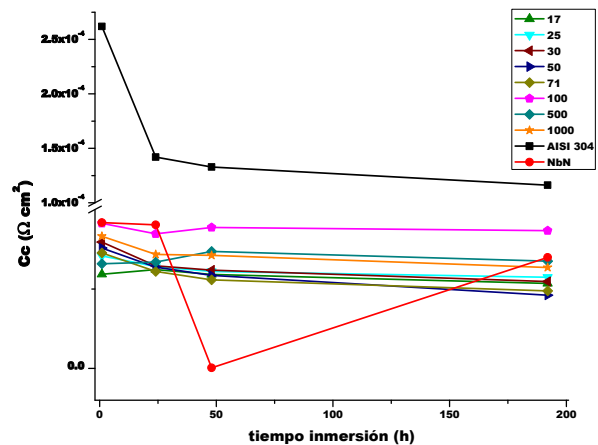


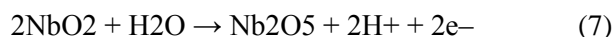
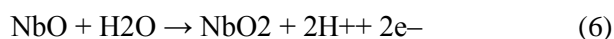
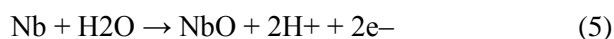
Figura 8. Variación de Cc con respecto al tiempo de inmersión y al período de la multicapa.

La Figura 8 muestra la variación de la capacitancia de las multicapas de NbN/Nb en función del tiempo de inmersión y del período de bicapa. También se ha incluido los resultados para el acero AISI 304. En general, se puede apreciar que Cc de las multicapas presenta una disminución durante las 192 horas de inmersión en el electrolito, esto posiblemente es debido a la formación o aumento del área de los microporos y penetración del electrolito en la sección transversal del recubrimiento [32].

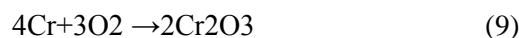
Adicionalmente, en la Figura 8 se aprecia que las multicapas con períodos mayores (1000, 500 y 100 nm) durante todo el tiempo de inmersión mostraron una elevada capacitancia respecto de las demás multicapas, este hecho muestra que dichos recubrimientos presentaron menor porosidad y por lo tanto fueron menos permeables al paso del electrolito. Por otro lado las multicapas de períodos menores (71, 50, 25 y 17 nm) en general exhibieron los valores más bajos de capacitancia de todas las multicapas, lo cual permite concluir que fueron más propensas al paso del electrolito.

Estos resultados electroquímicos se pueden utilizar para describir el modo de falla de corrosión en el material de estudio. Para esto se debe considerar que los recubrimientos producidos por PVD se caracterizan por presentar un contenido crecer con una estructura columnar con cierta cantidad de poros que constituyen un camino para que el electrolito ataque el sustrato, por ende la porosidad en los recubrimientos va en detrimento de la resistencia a la corrosión de los mismos. Sin embargo, cuando el recubrimiento posee una estructura en forma de multicapa se produce una cantidad de interfaces entre las distintas capas individuales que actúan como barreras restringiendo el paso del electrolito, por lo tanto estas arquitecturas poseen mayor resistencia a la corrosión.

Ahora bien, en el proceso de corrosión se produce una reacción anódica del NbN y Nb que favorece la formación una película pasiva de óxidos de niobio; las ecuaciones mediante los cuales estos compuestos se pueden resumir como:



Por otro lado, una vez el electrolito entra en contacto con el sustrato se puede dar el fenómeno de pasivación en la superficie del acero, es decir, se genera sobre su superficie una película de óxido de cromo mediante las siguientes ecuaciones:



La acumulación de estos óxidos protectores causa que en los diagramas de Bode (ángulo fase vs. frecuencia) registrados a 192 horas solo se identifique un solo pico. Simultáneamente cuando el electrolito alcanza la interfase sustrato-recubrimiento se genera la siguiente reacción electroquímica:



También se forman productos de corrosión constituidos por la oxidación del Fe del sustrato de acero AISI 304 según la siguiente reacción:



La reacción anódica de iones Cl⁻ y Fe⁺ genera la acidificación del electrolito en defectos y poros a partir de la reducción del cloro presente en el electrolito y la oxidación del sustrato:



Estos productos de corrosión se pueden acumular en los poros taponándolos, luego la porosidad de la multicapas disminuirá con el tiempo.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se depositaron nanomulticapas de NbN/Nb sobre sustratos de AISI 304 con espesores de 1 μm, variando el valor del periodo de la bicapa entre 17 y 1000 nm.

De acuerdo con los resultados de DRX, se observó en las multicapas de NbN/Nb, la fase FCC para el NbN con una orientación mixta de (111) y (200) y BCC para el Nb en la dirección (111). Por microscopía electrónica de barrido (SEM) se confirmó la obtención de la estructura en multicapa, siendo densa, compacta y sin delaminación o defectos visibles. Las multicapas NbN/Nb mejoraron la resistencia a la corrosión del acero AISI 304 debido a la formación de interfaces y la

pasivación de las superficies metálicas del recubrimiento y el sustrato. La mejor resistencia a la corrosión se observaron en las multicapas de menor periodo posiblemente por la mayor densidad de interfaces. En las multicapas de mayor periodo se observó una mejora de la resistencia a la corrosión con el tiempo de ensayo posiblemente debido al taponamiento de defectos como microporos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Dirección de Investigación y Bienestar sede Bogotá, y a la Coordinación Curricular de la Universidad Nacional de Colombia por su apoyo económico.

6. REFERENCIAS

- [1]. D. Talbot. Corrosion Science and Technology. Toronto, CRC Press, 1998.
- [2] Sandu C.S, Benkahoul M, Parlinska-Wojtan M, Sanjinés R, Lévy F, Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. 2006, Surface & Coatings, Vol. 200,6544-6548.
- [3] Cansever N, Properties of niobium nitride coatings deposited by cathodic arc physical vapor deposition. 2007, Thin Solid Films, Vol. 515, 3670-3674.
- [4] Fenker M, Balzer M, Büchi R.V, Jehn H.A, Kappl H, LeeJ, Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications 2003, Surface and Coatings, Vols. 163-164,169-175.
- [5] Du Xin-kang, Wang Tian-Min, Wang Cong, Chen Bu-liang, Zhou Long ,Microstructure and Optical Characterization of Magnetron Sputtered NbN Thin Films, 2007; Chinese Journal of Aeronautics 20, 140-144
- [6] Espinoza, B.F.J y Gonzalez, J.H.Nuevos materiales superduros. 1999, Avance y Perspectiva, 21.
- [7] Kim, S.K, Cha, B.C y Yoo, J.S, Deposition of NbN thin films by DC magnetron sputtering process. 2003, Surf. Coat. Techno, Vol. 434, págs. 177-178.
- [8] Havey, K.S., Zabinski, J.S y Walck, S.D. The chemistry, structure, and resulting wear properties of magnetron-sputtered NbN thin films, 1997, Thin Solid Films, 303, 238-243.
- [9] Benkahoul M, Martinez E, Karimi A, Sanjinés R, Lévy F ,Morphological, structural and mechanical properties of NbN thin films deposited by reactive magnetron sputtering. 2004, Surf. Coat. Technol, 180-181,178-183.
- [10] Hovsepianet P Low temperature CrN/NbN superlattice coatings deposited by combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique for applications in cutlery industry, in , Antibes-Juan-. Antibes-Juan-les-Pins, 1999, Proceedings of 12th International Colloquium on plasma processes, 130.
- [11] Fenker M, Balzer M, Kappl H., Deposition of NbN thin films onto high-speed steel using reactive magnetron sputtering for corrosion protective applications, 2003, Surface and Coatings Technology, 163-164, 169–175.
- [12] Zhang Q, Leng Y.X, Qi F, Tao T, Huang N. Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 257 (2007) 411–415
- [13] Savisalo T, Lewis D.B, Hovsepian P.Eh, Munz W.D, Influence of ion bombardment on the properties and microstructure of unbalanced magnetron deposited niobium coatings, Thin Solid Films 460 (2004) 94–100
- [14] Balaceanu M, Braic M, Pavelescu G, Properties of arc plasma deposited TiCN/ZrCN superlattice coatings, Surface and Coatings Technology, 200, 2005, 1084-1087
- [15] Kakayama, T., Yamamoto, K. y Hiroshi, S. 1995, Materials Science & Engineering, 198, 19-24.
- [16] Hernández W., J.J. Olaya, Producción y resistencia a la corrosión de multicapas de nitruro de niobio-niobio, Rev. LatinAm. Met. 2013, 33[1], 66-73.
- [17] Thornton J. A, The microstructure of sputter-deposition coatings, Journa of Vacuum Science and Technology, (1986) 3059-3065.
- [18] Chipatecua Y, Hernandez W. Olaya J.J. Multicapas nanometricas producidas por PVD: Tecnología eficiente y ambientalmente limpia, Bogotá, Ed. Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2013.pp 73
- [19] Lin, C.H. y Duh, J.G, Electrochemical impedande spectroscopy (EIS)study on corrosion performance of CrAlSiN coated steels in 3.5% wt. % NaCl solution. 2009, Surface & Coatings Technology, 204, 784-787.
- [20] Liu C, Bi Q, Matthews A, EIS comparasion on corrosion performance of PVD TiN and CrN coated mild steel in 0.5 N NaCl aqueous solution. 2001, Corrosion Science, 43, 1953-1961.
- [21] Liu C, Leyland A Matthews A, An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in

- 0.5 N NaCl aqueous solution: Part I. Establishment of circuits for EIS data modelling. 2003, Corrosion Science, 445, 1243-1256.
- [22] Ahn, S.H, Localized corrosion mechanisms of the multilayered coatings related to growth defects. 2004, Surf. Coat. Technol., 177-178, págs. 638-644.
- [23] Merl D.K, Panjan P, y Macek, M, The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates. 2004, Electrochimica Acta, 49, 1527-1533.
- [24] Wang H.W, The corrosion behaviour of macroparticle defects in arc bond-sputtered CrN/NbN superlattice coatings. 2000, Surface and Coatings Technology, 126, 279-287.
- [25] Ahn, S.H, Choi YS, Y.S, Kim, J.G, Han, J.G, A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method, 2002, Surface and Coatings Technology, 2-3, 319-326.
- [26] Chang K.L, HanS, Lin, J, Hus J.W, Shih H.C, The effect of MEVVA implanted Cr on the corrosion resistance of CrN coated low alloy steel by cathodic arc plasma deposition, 2003, Surface and Coatings Technology, 172, 72-73.
- [27] A study on the quantitative determination of through-coating porosity in PVD-grown coatings. Ahn, S.H, y otros. 2004, Applied Surface Science, Vol. 233, págs. 105-114.
- [28] Tomlinson M, Lyon S.B, Hovsepian P, Munz W.D M, Corrosion performance of CrN/NbN superlattice coatings deposited by the combined cathodic arc/unbalanced magnetron technique, 1999, Vacuum, 53, 117-121.
- [29] Kocijan A, Merl D.K, Jenko, M, The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, 2006, Thin Solid films, 514, 204-211.
- [30] Grips W.V.K, Barshilia H.C, Selvi, E.V, Valatavi K, Rajam K.S, Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared and reactive direct current magnetron sputtering. 2006, Thin Solid Films, 514, 204-211.
- [31] Chang Y.Y, Wang D.Y, Corrosion behavior of CrN coatings enhanced by niobium ion implantation 2004, Surface & Coatings Technology, 188-189, 478-483.