

## Resistencia a la corrosión de recubrimientos de NbC sobre acero AISI 316L depositados por UMB

*Corrosion resistance of NbC coatings on AISI 316L steel deposited with UBM*

Laura Angélica Ardila Rodríguez<sup>1</sup>    Jhon Jairo Olaya Flórez<sup>1</sup>    José Manuel Arroyo Osorio<sup>1</sup>

Recibido 9 de septiembre de 2013, aceptado 24 de abril de 2014

*Received: September 9, 2013    Accepted: April 24, 2014*

### RESUMEN

En este trabajo se depositaron recubrimientos de NbC sobre sustratos de acero AISI 316L utilizando el proceso de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (UMB). Los recubrimientos se depositaron a temperatura ambiente para evitar alteraciones en la microestructura del sustrato, sin polarización y con un espesor de 200 nm. La microestructura de los recubrimientos depositados se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM) y perfilometría. La adherencia se evaluó utilizando el ensayo de rayado y la resistencia a la corrosión se evaluó mediante polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica en solución de NaCl al 3,5%. Los resultados indican que el recubrimiento NbC tiene una orientación preferencial (111), con valores de carga crítica de 10 a 25 N, densidades de corriente de corrosión de 11,2 nA/cm<sup>2</sup> y porcentajes de porosidad de 0,28% que dan una buena resistencia a la corrosión para proteger a los aceros inoxidable.

Palabras clave: Carburo de niobio, pulverización catódica, corrosión, acero AISI 316L, películas delgadas.

### ABSTRACT

*In this work NbC coatings were deposited on AISI 316L steel substrates by reactive unbalanced magnetron sputtering. The coatings were deposited at room temperature to avoid heating alterations in the steel substrate microstructure, without bias and with a thickness of 200 nm. The coatings microstructure was characterized by X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Adherence of the coatings was evaluated using the scratch test and its corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy in a 3.5% NaCl solution. The results indicate that the coating NbC has (111) preferential orientation, exhibits good adhesion and has good corrosion resistance for stainless steels protection.*

*Keywords: Niobium carbide, magnetron sputtering, corrosion, AISI 316L steel, thin films.*

### INTRODUCCIÓN

Para mejorar el desempeño y la durabilidad de gran variedad de componentes sometidos a un ambiente severo de degradación se usan películas delgadas duras a base de nitruros metálicos de transición debido a que presentan generalmente

elevados puntos de fusión, alta dureza, buena estabilidad química, resistencia a la corrosión y al desgaste [1-3]. Dentro de los materiales para recubrimientos duros se destaca el carburo de niobio (NbC), este material posee alta dureza [4], alta tenacidad, elevado módulo de elasticidad, excelente estabilidad química, elevada resistencia al desgaste

<sup>1</sup> Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Universidad Nacional de Colombia. Carrera 45 N° 26-85. Bogotá, Colombia. E-mail: laardilar@unal.edu.co; jjolayaf@unal.edu.co; jmarroyoo@unal.edu.co

[5] y alta temperatura de fusión (3873 K) [6-7]. El NbC también presenta una elevada conductividad, buena resistencia a la corrosión e incluso una fase superconductor a bajas temperaturas, por estas razones se ha ensayado en aplicaciones que requieren biocompatibilidad [8] y en aplicaciones en componentes para microelectrónica [5].

El acero inoxidable 316L tiene buena resistencia a la corrosión y su razonable biocompatibilidad permite que esté siendo ampliamente usado como material de construcción y en el campo médico como material de implante [9]. En los últimos años diferentes técnicas de modificación superficial como la aplicación de recubrimientos han sido aplicadas para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros en general [10]. Ahora bien, en ambientes corrosivos donde está presente el cloro se recomienda un incremento adicional de la resistencia a la corrosión de estos aceros inoxidables. Para ello, una alternativa eficiente es el uso de recubrimientos que sean inertes a estos ambientes. Aunque es posible formar películas delgadas de distintos compuestos como óxidos o nitruros, estos últimos poseen una excelente combinación de propiedades debido a su alta dureza y resistencia al desgaste y a la corrosión; estas características los hacen ideales para proteger el acero AISI 316L.

Los recubrimientos duros se pueden producir con buena adherencia (con cargas críticas superiores a 20 N) sobre sustratos de acero mediante la técnica de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (UBM) [10]. Con este sistema es posible mantener un buen *sputtering* sobre el blanco y al mismo tiempo aumentar la densidad de corriente iónica hacia el sustrato con una configuración diferente del campo magnético, el llamado modo desbalanceado. En este sistema algunas de las líneas de campo magnético se dirigen hacia el sustrato, permitiendo que un porcentaje de los electrones que se encuentran confinados en el blanco puedan seguir las líneas de campo magnético en forma de trayectorias helicoidales en dirección al sustrato. Estos electrones arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción de Coulomb, logrando así una mayor densidad de corriente iónica sobre el sustrato, lo que ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad [10]. Estudios del efecto del mayor

bombardeo iónico sobre la microestructura de las películas, utilizando el magnetrón desbalanceado, han demostrado mejorías en la adherencia y la resistencia de los depósitos.

Los recubrimientos de NbC se han producido con el sistema de *sputtering* reactivo con magnetrón convencional [5, 11]. En estas investigaciones se ha dado énfasis en el estudio de la microestructura [5], las propiedades mecánicas, la resistencia al desgaste y las propiedades biológicas [11-12], sin embargo no se conocen trabajos relacionados con la evaluación de las propiedades anticorrosivas de estos recubrimientos producidos con el sistema UBM. Con el objetivo de explorar alternativas para mejorar la resistencia a la corrosión del acero AISI 316L, en el presente trabajo se depositaron sobre este material recubrimientos de NbC. Estos fueron depositados con el sistema UBM a temperatura ambiente con el propósito de disminuir la presencia de esfuerzos residuales además de eliminar la posibilidad de daño estructural por calentamiento del sustrato de acero inoxidable [5, 10-11].

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este trabajo se depositaron recubrimientos de NbC sobre sustratos de acero AISI 316L usando el proceso de *sputtering* con magnetrón desbalanceado a temperatura ambiente y sin polarización, lo que resulta ser muy importante ya que no se corre el riesgo de sensibilizar el acero inoxidable. Los sustratos de forma cuadrada de 20x20 cm fueron pulidos hasta lija 1500 y en solución de alúmina con paño. Posteriormente se desengrasaron en baño de acetona y alcohol isopropílico con ultrasonido durante cinco minutos. Para producir los recubrimientos se utilizó una presión base de  $3 \times 10^{-3}$  Pa, temperatura ambiente y una distancia entre blanco y sustrato de 5,0 cm. En la producción de los recubrimientos de NbC se utilizó un proceso de *sputtering* reactivo a partir de un blanco de Nb (99,95% puro) en atmósfera de Ar (99,999%) + CH<sub>4</sub> (99,99%). Se mantuvo constante la corriente DC en 300 mA y una presión de trabajo de 0,86 Pa con flujos de Ar de 22,0 sccm y de CH<sub>4</sub> de 0,008 sccm. Antes de realizar la descarga en atmósfera Ar+CH<sub>4</sub>, Se realizó una limpieza del blanco de Nb con Ar durante cinco minutos y posteriormente durante un minuto se depositó una capa intermedia de Nb para mejorar la adherencia del carburo sobre el sustrato. Los recubrimientos de

NbC presentaron una tasa de depósito aproximada de 29 nm/min y el espesor total de los recubrimientos fue de aproximadamente 200 nm.

Para determinar las fases presentes en el recubrimiento se realizó difracción de rayos X (DRX) con un equipo X-PertPro Panalytical en modo Bragg-Brentano. Las mediciones se realizaron con la línea monocromática  $K\alpha$  del cobre, longitud de onda 1,5418 Å, intensidad de corriente de 40 mA, diferencia de potencial de 45 kV, rango de barrido de 20° a 80° con paso de 0,02° en modo continuo. Con las señales de difracción de rayos X fue posible calcular la textura del material, la que indica la orientación preferencial y se determina con la ecuación (1) [10], donde  $T_c$  es el coeficiente de textura,  $I_m$  es la medida de la intensidad relativa del plano de reflexión  $hkl$ ,  $I^0$  es la intensidad relativa para el mismo plano de una referencia estándar y  $n$  es el número de picos reflejados desde el recubrimiento.

$$T_c = \frac{I_{m,hkl} / I_{p,hkl}^0}{\frac{1}{n} \sum I_{p,hkl} / I_{p,hkl}^0} \quad (1)$$

La morfología y rugosidad de las superficies se determinó con un microscopio de fuerza atómica (AFM) Asylum Research MFP3D-Bio. El espesor de los recubrimientos se midió con un perfilómetro Veeco DEKTAK 150. El ensayo de adherencia se realizó con un equipo CSM Revetest Xpress Scratch tester RC con un indentador de 200  $\mu\text{m}$  de radio de punta, velocidad de rayado de 10 mm/min y tasa de carga de 100 N/min. La carga fue aplicada

progresivamente hasta un valor máximo de 90 N en una longitud de rayado de 9,0 mm.

Los ensayos de polarización potenciodinámica se realizaron con un potenciostato GAMRY referencia 600 en solución de NaCl al 0,35% con temperatura ambiente; se utilizó un potencial inicial -0,3 V Vs Eoc y un potencial final 0,4 V Vs Eoc, con velocidad de barrido de 0,5 mV/s y área de la muestra expuesta a la solución 0,16  $\text{cm}^2$ . Para las pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se utilizó el mismo electrolito de corrosión, con frecuencia inicial de 100 mHz, frecuencia final de 10 mHz y voltaje AC de 10 mV. Las mediciones se realizaron después de 45 min de inmersión de la muestra en la solución, permitiendo que el potencial se estabilizara. En total se realizaron dos mediciones por cada técnica electroquímica.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización microestructural

En la Figura 1 se observa una imagen AFM del recubrimiento de NbC producido y se puede apreciar que el recubrimiento presenta una superficie homogénea y de baja rugosidad.

El valor de rugosidad obtenido  $R_{\text{RSM}}$  1,35 nm, fue muy similar a los valores reportados en otros trabajos sobre recubrimientos NbC sintetizados con elevados valores negativos de polarización y con altas temperaturas de deposición ( $R_{\text{RSM}}$  1,2 nm, Bias -300 V, 750 °C) [5], ( $R_{\text{RSM}}$  1,37 nm, Bias -160 V, 500 °C) [11]. Algunas investigaciones han explicado la disminución de la rugosidad cuando se aumenta la densidad de flujo de iones en la superficie de

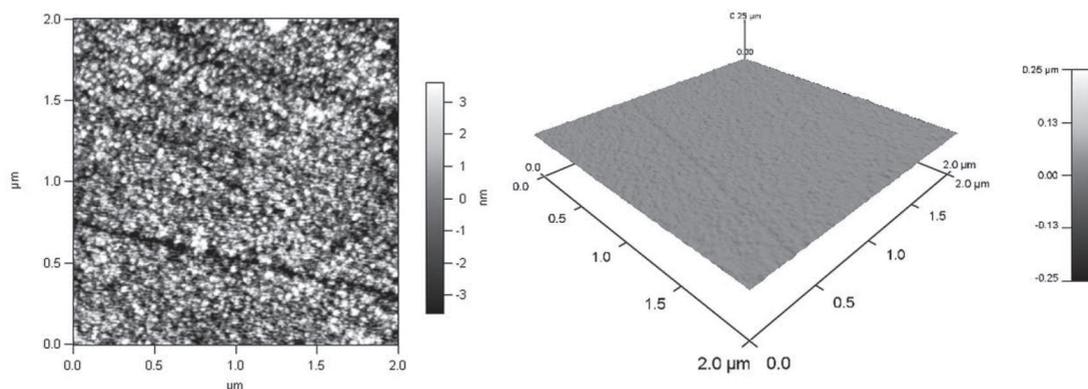


Figura 1. Imagen AFM del recubrimiento de NbC.

crecimiento. Este mecanismo favorece la movilidad superficial de los átomos adsorbidos, la erosión de los picos más prominentes del recubrimiento y la reducción de los efectos de sombra atómica [10, 13-14].

La Figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos X en los recubrimientos producidos sobre el sustrato de acero AISI 316L. Los principales picos de difracción aparecen aproximadamente en 34,83° y 40,42°, los cuales corresponden a la orientación preferencial (111) y (200), aunque también se evidencian otras orientaciones (220) en 58,4°, (311) en 70,28° y (222) en 73,49°. Estos valores coinciden con la carta JCPDS No. 38-1364 [15] y corresponden a las señales características de la estructura FCC del NbC.

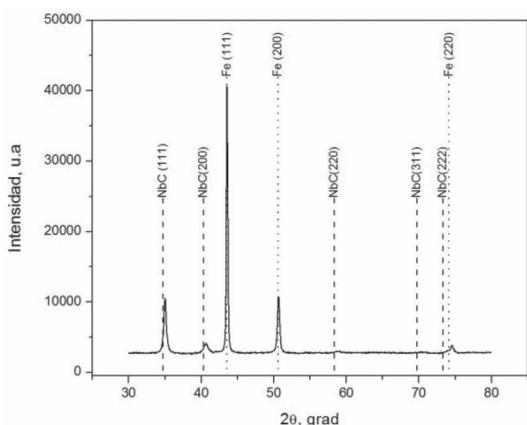


Figura 2. Diagrama de la difracción de rayos X del recubrimiento NbC.

El tamaño de cristal aproximado es 26,96 nm, calculado a partir de la fórmula de Scherrer [16] y suponiendo que el material está libre de esfuerzos residuales. Este valor coincide con los tamaños de grano reportados por otros autores [5, 12].

El parámetro de red calculado a partir de la ley de Bragg es 4,4634 Å y es menor que el reportado en la carta JCPDS N° 38-1364 (4,4698 Å) lo que indicaría la existencia de esfuerzos residuales de tensión en el recubrimiento como fue reportado anteriormente para recubrimientos de NbC depositados por *sputtering* [11]. Los esfuerzos de tensión pueden generar películas con bajas propiedades mecánicas, sin embargo no se conoce su efecto sobre la resistencia

a la corrosión en recubrimientos de carburos o nitruros metálicos de transición [10].

El coeficiente de textura calculado para la dirección [111] resultante de comparar varias intensidades de picos fue 2,79, indicando una marcada orientación en esta dirección, lo que es explicado al considerar que en películas de nitruros metálicos de transición con espesores menores a 500 nm se tiene la energía mínima de deformación en la orientación (111) [11, 16]. Ahora bien, en el caso específico de las películas de carburos metálicos que presentan la fase FCC tipo NaCl se ha observado experimentalmente que su sistema de deslizamiento principal es {110}(110), con factores de Schmid de 0, 0,25 y 0,5 en las direcciones {111}, {011} y {001}, respectivamente [10]. Basados en este argumento, en recubrimientos depositados se espera la menor dureza en las orientaciones [200] y [220], mientras que en las películas crecidas en la orientación [111] se presentarán las durezas más altas debido a que el flujo plástico sobre los planos (111) se desarrolla en un sistema de deslizamiento secundario.

### Adherencia de los recubrimientos

La Figura 3 presenta la huella resultante del ensayo de rayado de los recubrimientos de NbC. El tipo de falla durante el ensayo de rayado de la película NbC fue identificado de acuerdo con el Scratch Atlas mostrado en la norma ASTM C1624 [17], cuyos términos se basan en el trabajo realizado por Bull [18]. La carga  $L_{c1}$  representa la carga de iniciación de grietas (carga cohesiva) y la carga  $L_{c2}$  corresponde a descascarado y falla total del recubrimiento con exposición del sustrato (carga adhesiva) [19].

Se observa que en la medida que el indentador desarrolla el rayado se generan grietas con forma de arcos como resultado de un campo de esfuerzos compresivos causados por el intento que hace la película de deformarse, lo que termina en agrietamiento debido a la naturaleza frágil de la película [20]. Esta falla denominada pandeo del recubrimiento (*coating buckling*) ocurre en la carga  $L_{c1}$  de 10 N.

Finalmente, debido al aumento de la carga, se observa el pandeo del recubrimiento pero con pequeñas áreas de recubrimiento desprendidas, el astillamiento por pandeo (*buckling spallation*) ocurre en la carga  $L_{c2}$

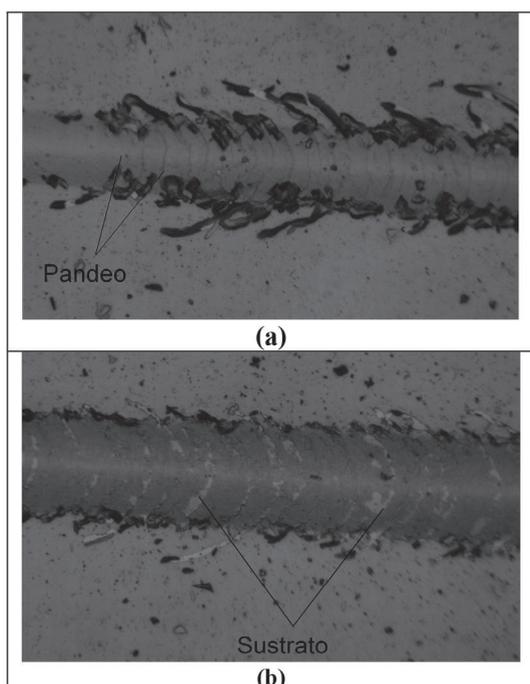


Figura 3. Huella del ensayo de rayado sobre el recubrimiento NbC. a) Falla en  $L_{c1}$  (cohesiva) y b) Falla en  $L_{c2}$  (adhesiva).

de 25 N, a partir de este valor de carga se evidencia exposición localizada y gradual del sustrato. Este tipo de falla puede explicarse por la adición de la capa intermedia de Nb entre el acero y el recubrimiento de NbC, esta capa reduce el esfuerzo cortante en la interface entre el acero y el NbC [21-23]. El parámetro de red de la estructura cristalina del Nb presenta un valor intermedio entre el correspondiente al acero y el correspondiente al NbC y debido a que los tres materiales tienen estructura cúbica, este hecho posiblemente mejora el acople estructural por la reducción de la deformación con menores esfuerzos en la interfase [24].

### Pruebas electroquímicas

En la Figura 4 se presentan los ensayos de polarización potenciodinámica del sustrato de acero 316L y el recubrimiento de carburo de niobio. En la Tabla 1 se muestran los valores de corriente y el potencial de corrosión, ajustados con el *software* Gamry Echem Analyst, para el sustrato y las películas NbC.

En general se puede apreciar que el recubrimiento tiene un potencial de corrosión más positivo y

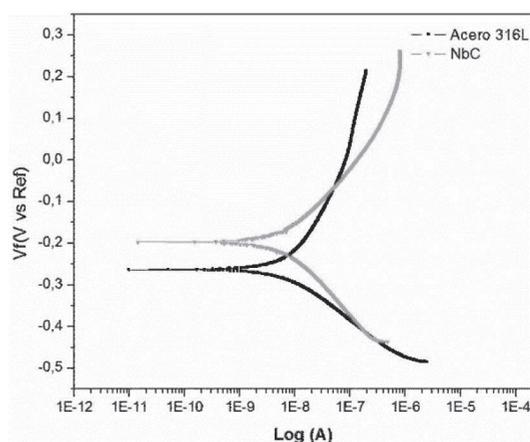


Figura 4. Curvas polarización potenciodinámica del acero 316L y del recubrimiento NbC.

menores densidades de corriente de corrosión, lo que indicaría que el recubrimiento presenta una mayor resistencia a la corrosión que el sustrato de acero inoxidable. Estos resultados se pueden explicar porque las películas de NbC tienen una estructura homogénea, cerámica, con granos pequeños y hay una buena adherencia en el sistema.

Tabla 1. Valores del ajuste de polarización potenciodinámica, acero 316L y recubrimiento NbC.

Muestra	$I_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_a$ (V/década)
316 L	11,45	-265	345,5E-3
Desviación estándar	1,34	2,82	0,01
NbC	9,235	-199,5	193E-3
Desviación estándar	2,77	3,53	0,02

En la Figura 5 se muestran las gráficas de impedancia y ángulo de fase en función de la frecuencia para el sustrato de acero 316L y la película de NbC durante un tiempo de inmersión de una hora. En la gráfica de impedancia se puede apreciar que en bajas frecuencias, el módulo de impedancia del acero 316L es un poco menor que el de la película NbC que es del orden de 1 MΩ.

En la gráfica de ángulo de fase se observa que la película de NbC y el acero 316L presentan tiempos de relajación largos en sus ángulos de fase, lo que se debe a la presencia de dos capacitancias, la del recubrimiento y la de la película pasiva del acero

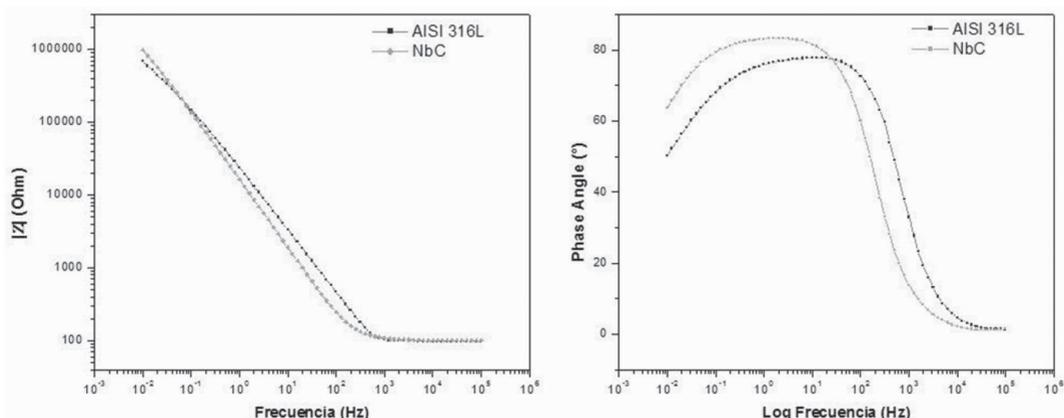


Figura 5. a) Impedancia y b) Ángulo de fase en función de la frecuencia para acero 316L y películas de NbC.

316L, las cuales mantienen un comportamiento mejor frente a la corrosión durante un intervalo de tiempo prolongado, esto se debe a que tanto los recubrimientos cerámicos realizados por UMB y las películas pasivas de óxido formadas en el acero inoxidable son electroquímicamente inertes y con altas constantes dieléctricas [25]. El ángulo de fase de la película NbC es el mayor y muy cercano a  $90^\circ$ , lo que significa una respuesta altamente capacitiva con una resistencia a la corrosión mayor que la del acero 316L.

El circuito equivalente propuesto para este sistema electroquímico se muestra en la Figura 6, que en general es el que se recomienda para recubrimientos porosos. En este circuito eléctrico  $R_{soln}$  representa la resistencia de la solución,  $R_{po}$  es la resistencia a la transferencia de carga para la porosidad del recubrimiento,  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz sustrato/recubrimiento, CPE1 es el elemento de fase constante relacionado al recubrimiento, CPE2 es el elemento de fase

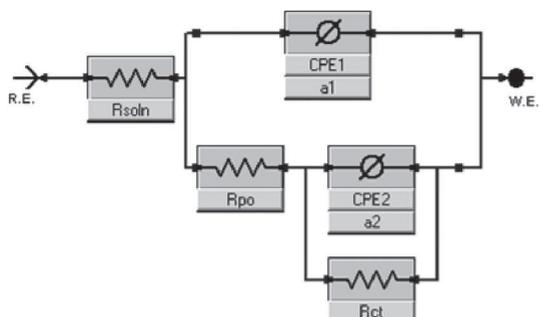


Figura 6. Circuito equivalente.

constante de la doble capa entre el sustrato y la solución, finalmente  $a_1$  y  $a_2$  son los parámetros de ajuste que corresponden a los elementos de fase constante CPE1 y CPE2.

Los resultados obtenidos para el acero y para NbC se muestran en la Tabla 2. Se puede ver claramente que el valor de CPE2 es menor para la película NbC y el valor de CPE1 y  $R_{pore}$  son mayores para la película NbC. La película NbC exhibe una mayor resistencia a la transferencia de carga en el poro, lo que indica que es más difícil para el electrolito penetrar hasta el sustrato y por ende hay una menor área de sustrato expuesta, lo que explica el menor valor de CPE2. Sin embargo, debido a que el electrolito está actuando sobre el recubrimiento, en la medida que aumenta el tiempo de inmersión, aumenta el área del recubrimiento expuesta debido al aumento en la profundidad de los poros y defectos, lo que propicia un mayor valor de CPE1.

En la Tabla 2 también se muestran los valores  $R_p$  que son la suma de  $R_s$  y  $R_{pore}$ . Los análisis realizados muestran que la película de NbC tiene un valor  $R_p$  superior a  $10^8 \Omega \cdot cm^2$ , lo que indica que tiene buena resistencia a la corrosión [26]. Con los estudios de impedancia se puede tener una clasificación de varios tipos de recubrimientos gracias a que la resistencia eléctrica que podemos obtener de las medidas de impedancia nos puede servir como un indicador de comportamiento. Recubrimientos que tengan valores de resistencia superiores a  $10^8 \Omega \cdot cm^2$  se pueden clasificar como de excelente protección, mientras que aquellos que tengan

Tabla 2. Resultados de modelamiento de datos con un circuito equivalente.

Muestra	Rsol (Ohm)	Rct (Ohm)	Rpo (Ohm)	CPE2 (S*sa)	a <sub>2</sub>	CP1 (S*sa)	a <sub>1</sub>	Rp (Ohm)
316 L	9,94E+01	2,38E+06	1,16E+05	2,57E-06	5,65E-01	6,68E-06	8,89E-01	2,49E+06
Desviación estándar	1,91E+00	1,20E+06	4,38E+04	1,31E-06	9,69E-02	9,20E-07	4,03E-03	1,24E+06
NbC	1,02E+02	4,24E+06	2,23E+05	8,71E-07	4,50E-01	1,06E-05	9,42E-01	4,47E+06
Desviación estándar	7,07E-02	7,07E-02	7,07E-02	7,07E-02	7,07E-02	7,07E-02	7,07E-02	7,07E-02

valores por debajo de  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  se clasifican como de pobre protección [26]. La buena resistencia a la corrosión de estos materiales se puede explicar por la naturaleza cerámica del recubrimiento y por los bajos valores de porosidad que reducen los caminos de penetración del electrolito hacia el sustrato. Este análisis se confirma con el cálculo del porcentaje de porosidad del recubrimiento NbC a partir de la ecuación empírica de Elsener [27] y usando los valores de los parámetros electroquímicos dados en las Tablas 1 y 2, de donde se obtuvo un valor de porcentaje de porosidad de 0,28%.

Después de las pruebas electroquímicas se realizó una caracterización con SEM para visualizar posibles fallas o productos de corrosión. En la Figura 7 se pueden observar las imágenes obtenidas, siendo difícil encontrar defectos asociados al proceso de corrosión aunque se pueden apreciar precipitados NaCl en las superficies, este resultado reafirma la buena resistencia a la corrosión de los recubrimientos, corroborando los resultados encontrados a partir de las Figuras 4 y 5.

El buen comportamiento frente a la corrosión obtenido para las películas NbC está de acuerdo con investigaciones previas, por ejemplo, películas NbC depositadas por magnetrón *sputtering* DC sobre sustratos de Si (100) y  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ , donde los recubrimientos NbC mostraron características anticorrosivas y de biocompatibilidad mayores que las del sustrato debido a su baja porosidad [16]. Otro estudio fue sobre películas a base de niobio, incluyendo películas cristalinas NbC y amorfas  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  depositadas sobre acero inoxidable por la técnica de *sputtering* reactivo con magnetrón desbalanceado. Estas películas mejoraron el desempeño de implantes dentales de acero inoxidable gracias a su mayor dureza de superficie, mejorada resistencia a la corrosión y buena respuesta biológica [28].

En general la resistencia a la corrosión de estos recubrimientos depende de los defectos de la microestructura del recubrimiento, entre los que se incluyen vacancias, microporos, *pinholes* y posibles microgrietas que permiten el paso de la solución corrosiva desde la superficie del recubrimiento al

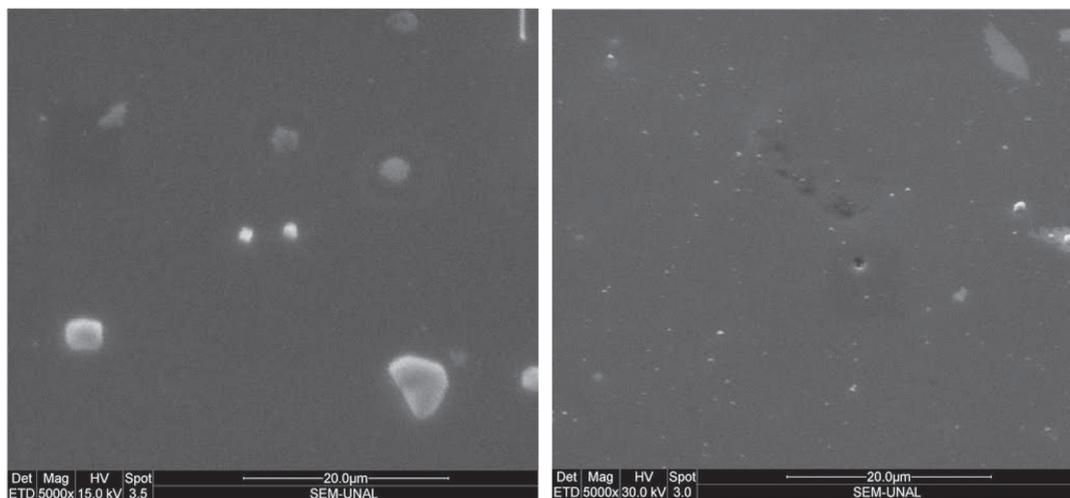


Figura 7. Imágenes SEM de la película NbC después del ensayo de polarización potenciodinámica (izq.) y espectroscopia de impedancia electroquímica (der.).

sustrato. Por ejemplo con el aumento de defectos como poros en el recubrimiento se aumenta el volumen total de caminos para que se logre el transporte por difusión de la solución corrosiva al acero y así se favorece la diferencia del valor de Ecorr entre el recubrimiento y el acero. Mediante dichos defectos la solución corrosiva se difunde hacia el sustrato corroyendo la interfase recubrimiento/sustrato, con lo que se genera pérdida de adherencia y delaminación del recubrimiento.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se produjeron recubrimientos de NbC a temperatura ambiente con el sistema UBM. Los recubrimientos fueron fabricados sobre acero inoxidable AISI 316L y presentaron una marcada orientación preferencial (111) de la fase cristalina FCC.

El depósito de una película de Nb entre el sustrato y el recubrimiento cerámico mejoró la adherencia del sistema fabricado con valores de carga crítica entre 10 y 25 N.

Comparado con el sustrato, la película NbC presentó mejor comportamiento frente a la corrosión. Este recubrimiento se caracterizó por tener mayores valores de resistencia a la polarización y menores densidades de corriente de corrosión. Este hecho se puede explicar por la naturaleza cerámica del recubrimiento, por la formación de un recubrimiento con bajo contenido de defectos y poros y por la buena adherencia obtenida.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al proyecto DIB-15859 financiado por la Dirección de Investigación de la Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia y el proyecto Unión Europea FP7-NMP EU-México contrato N° 263878.

### REFERENCIAS

- [1] N.M.U. Renevier, V.C. Fox, D.G. Teer, and J. Hampshire. "Performance of low friction MoS<sub>2</sub>/titanium composite coatings used in forming applications". *Materials and Design*. Vol. 21, Issue 4, pp. 337-343. August 1, 2000. ISSN: 0261-3069. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0261-3069\(99\)00083-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0261-3069(99)00083-7)
- [2] V. Derflinger, H. Brändle and H. Zimmermann. "New hard/lubricant coating for dry machining". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 113, Issue 3, pp. 286-292. March 31, 1999. ISSN: 0257-8972. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00004-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00004-3)
- [3] S. Carrera, O. Salas, J.J. Moore, A. Woolverton and E. Sutter. "Performance of CrNyMoS<sub>2</sub> (Ti) coatings for high wear low friction applications". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 167, Issue 1, pp. 25-32. April 1, 2003. ISSN: 0257-8972. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00885-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00885-X)
- [4] T. Amriou, B. Bouhafs, H. Aourag, B. Khelifa, S. Bresson and C. Mathieu. "FP-LAPW investigations of electronic structure and bonding mechanism of NbC and NbN compounds". *Physica B: Condensed Matter*. Vol. 325, pp. 46-56. January, 2003. ISSN: 0921-4526. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(02\)01429-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01429-1)
- [5] C.N. Zoita, L. Braic, A. Kiss and M. Braic. "Characterization of NbC coatings deposited by magnetron sputtering method". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 204, Issue 12-13, pp. 2002-2005. March 15, 2010. ISSN: 0257-8972. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.08.050>
- [6] A. Bendavid, P. Martin, T. Kinder and E. Preston. "The deposition of NbN and NbC thin films by filtered vacuum cathodic arc deposition". *Surface and Coatings Technology*. Vol. 163-164, pp. 347-352, 30 de enero 2003. ISSN: 0257-8972. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00623-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00623-0)
- [7] B. Sustarsic, M. Jenko, M. Godec and L. Kosec. "Microstructural investigation of NbC-doped vacuum-sintered tool-steel-based composites". *Vacuum*. Vol. 71, Issue 1-2, pp. 77-82. May 9, 2003. ISSN: 0042-207X. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X\(02\)00717-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00717-0)
- [8] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull and J. Breime. "Biocompatibility of  $\beta$ -stabilizing elements of titanium alloys". *Biomaterials*. Vol. 25, Issue 26, pp. 5705-5713. November, 2004. ISSN: 0142-9612. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.01.021>
- [9] V. Muthukumar, V. Selladurai, S. Nandhakumar and M. Senthilkumar.

- “Experimental investigation on corrosion and hardness of ion implanted AISI 316L stainless steel”. *Materials & Design*. Vol. 31, Issue 6, pp. 2813-2817. June, 2010. ISSN: 0261-3069. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2010.01.007>
- [10] J. Olaya. “Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables”. Tesis para optar al grado de doctor. Universidad Nacional Autónoma de México, México. 2005.
- [11] K. Zhang, M. Wen, Q.N. Meng, C.Q. Hu, X. Li, C. Liu and W.T. Zheng. “Effects of substrate bias voltage on the microstructure, mechanical properties and tribological behavior of reactive sputtered niobium carbide films”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 212, pp. 185-191. November, 2012. ISSN: 0257-8972. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.046>
- [12] M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C.N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga and F. Miculescu. “Preparation and characterization of biocompatible Nb–C coatings”. *Thin Solid Films*. Vol. 519, Issue 12, pp. 4064-4068. April 1, 2011. ISSN: 0040-6090. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.193>
- [13] O. Kappertz, R. Drese, J.M. Ngaruiya and M. Wuttig. “Reactive sputter deposition of zinc oxide: Employing *resputtering* effects to tailor film properties”. *Thin Solid Films*. Vol. 484, Issue 1-2, pp. 64-67. July, 2005. ISSN: 0040-6090. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.02.030>
- [14] H. Dai, H. Jiang, C. Zhan and N. Huang. “Effects of Ratio of Mixed Gases on the Surface Roughness and Nano-hardness of a-C: H films”. *Journal of the Korean Physical Society*. Vol. 52, Issue 1, pp. S124-S127. February, 2008. ISSN: 0374-4884.
- [15] Joint Committee on Powder Diffraction Standards, “Diffraction Data File, N° 38-1364”. International Centre for Diffraction Data (ICDD, formerly JCPDS), Newtown Square, PA, 2000.
- [16] A. Guinier. “X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies”. Courier Dover Publications. Segunda Edición. San Francisco, Estados Unidos de America, p. 378. 1994. ISBN: 0486141349.
- [17] ASTM International. “ASTM C1624: Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing”. Vol. 05, pp. 1-29. Reapproved 2010.
- [18] S.J. Bull. “Failure modes in scratch adhesion testing”. *Surface and Coatings Technology*. Vol. 50, Issue 1, pp. 25-32. 1991. ISSN: 0257-8972. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972\(91\)90188-3](http://dx.doi.org/10.1016/0257-8972(91)90188-3)
- [19] D. Philippon, V. Godinho, P.M. Nagy, M.P. Delplancke-ogletree and A. Fernández. “Endurance of TiAlSiN coatings: Effect of Si and bias on wear and adhesion”. *Wear*. Vol. 270, Issue 7-8, pp. 541-549. March 10, 2011. ISSN: 0043-1648. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.01.009>
- [20] K. Holmberg and A. Matthews. “Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques and Applications in Surface Engineering”. Elsevier Science. Segunda Edición. Oxford, United Kingdom. Vol. 56 de Tribology and Interface Engineering, pp. 576. 2009. ISBN: 9780080931463.
- [21] Y.S. Hong, S.H. Kwon, T. Wang, D. Kim, J. Choi and K.H. Kim. “Effects of Cr interlayer on mechanical and tribological properties of Cr-Al-Si-N nanocomposite coating”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. Vol. 21, Supl. 1, pp. s62-s67. March, 2011. ISSN: 1003-6326. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61062-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61062-5)
- [22] J. Gerth and U. Wiklund. “The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel”. *Wear*. Vol. 264, Issue 9-10, pp. 885-892. April 10, 2008. ISSN: 0043-1648. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2006.11.053>
- [23] B. Borawski, J.A. Todd, J. Singh and D.E. Wolfe. “The influence of ductile interlayer material on the particle erosion resistance of multilayered TiN based coatings”. *Wear*. Vol. 271, Issue 11-12, pp. 2890-2898. September 2, 2011. ISSN: 0043-1648. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2011.06.004>
- [24] H.B. Bhandari, J. Yang, H. Kim, Y. Lin, R.G. Gordon, Q. Min, J.M. Lehn, H.Li, D. Shenai, E.C.S.J. Solid, S. Sci, P. N-n, Q.M. Wang and M. Lehn. “Chemical Vapor Deposition of Cobalt Nitride and its Application as an

- Adhesion-Enhancing Layer for Advanced Copper Interconnects". *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. Vol. 1, Issue 5, pp. N79-N84. September 5, 2012. ISSN: 2162-8769 (Print). ISSN: 2162-8777 (Online). URL: [10.1149/2.0005205jss](https://doi.org/10.1149/2.0005205jss)
- [25] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and 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 modelling". *Corrosion Science*. Vol. 45, Issue 6, pp. 1243-1256. June, 2003. ISSN: 0010-938X. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00213-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00213-5)
- [26] A. Guzmán. "Evaluación de la resistencia a la corrosión de sistemas de recubrimientos con altos sólidos por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica". Tesis para optar al grado de maestría. Universidad Nacional de Colombia. Colombia. 2011.
- [27] C. Liu, Q. Bi, A. Leyland and 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 behaviour". *Corrosion Science*. Vol. 45, Issue 6, pp. 1257-1273. June, 2003. ISSN: 0010-938X. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(02\)00214-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(02)00214-7)
- [28] G. Ramírez, S.E. Rodil, H. Arzate, S. Muhl and J.J. Olaya. "Niobium based coatings for dental implants". *Applied Surface Science*. Vol. 257, Issue 7, pp. 2555-2559. January 15, 2011. ISSN: 0169-4332. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.021>