

Síntesis y caracterización electroquímica de recubrimientos de multicapas metal cerámico de W/WN, Ti/TiN y WTiN

A. González^a, M. Flores^b, J.C. Caicedo^c, W. Aperador^d, y A.B. Morales-Cepeda^{a,*}

^aCentro de Investigación en Petroquímica, TecNM/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Parque Tecnia (Pequeña y Mediana Industria) Bahía Aldair Altamira, México.

^bDepartamento de Ingeniería de Proyectos, CUCEI, Universidad de Guadalajara, Guadalajara, México.

^cTribología, metalurgia del polvo y procesamiento de sólidos reciclados (TPMR), Universidad del Valle, Cali, Colombia.

^dDepartamento de Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá, Colombia.

*e-mail: abmorales@itcm.edu.mx

Received 12 January 2018; accepted 22 March 2018

La corrosión causa grandes pérdidas y daños catastróficos en plantas industriales y en la infraestructura. Entre los métodos para reducirla se encuentran los recubrimientos. El uso de recubrimientos multicapa metal-cerámico es eficiente para disminuir la corrosión en aceros, es considerada una opción viable, ya que ofrecen diversas ventajas respecto a los recubrimientos de una capa: una de estas ventajas es que son depositadas con espesores relativamente altos y son capaces de disipar las tensiones residuales que se forman durante el crecimiento de recubrimientos delgados, lo cual mantiene su adhesión al sustrato. Los recubrimientos se depositaron por erosión iónica con magnetron, utilizando blancos de Ti y W. Se diseñaron y depositaron dos arquitecturas de multicapas que incluye recubrimientos de nitruro de tungsteno (WN) y nitruro de tungsteno titanio (WTiN) con bicapas alternadas de Ti/TiN y W/WN. Esas dos secuencias de depósito de capas se identificaron como A con más capas Ti y B de mayor contenido de W, ambas constan de un proceso de depósito de nueve capas. La estructura se estudió por difracción de rayos X y la morfología y composición por SEM y EDS respectivamente. La superficie se estudió con perfilometría y microscopía de fuerza atómica. El comportamiento electroquímico se analizó en una solución NaCl por medio de polarizaciones potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados de difracción de rayos X muestran la presencia de dos fases de WN. El tamaño de grano del recubrimiento A es similar al obtenido en el recubrimiento B. La morfología de las multicapas mostró una superficie en su mayoría lisa, con presencia de domos esféricos, así como grietas en ambos recubrimientos, siendo más abundantes en el recubrimiento B. En su sección transversal, se observa la secuencia de las multicapas compuestas por capas de Ti, W, TiN, WTiN y WN, pero en algunos casos no se aprecia el cambio entre las capas individuales y dos capas permanecen como una sola en las imágenes de SEM. Los resultados electroquímicos obtenidos mediante curvas de polarización potenciodinámica mostraron un corrimiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles. La corriente de corrosión en el recubrimiento A con más capas de contenido de Ti, es menor comparada con la del recubrimiento B, ambas mejoran la resistencia a la corrosión del sustrato. Este comportamiento se confirmó a través del diagrama de Nyquist obtenido por EIS.

Descriptores: Recubrimientos duros; multicapas; WN; WTiN; corrosión; difracción de Rayos X.

Corrosion causes great losses and catastrophic damages in industrial plants and infrastructure, among the methods to reduce it are the coatings. The use of metal-ceramic multilayer coatings to reduce corrosion in steels is a viable option, since they offer several advantages over single-layer coatings, among which, they can be deposited with relatively high thicknesses and are able to dissipate the residual stresses that form during the growth of the thin films, which maintains its adhesion to the substrate. The coatings were deposited by magnetron Sputtering, using Ti and W targets. Two multilayer architectures were designed and deposited, including tungsten nitride (WN) and titanium tungsten nitride (WTiN) coatings with alternated bilayers of Ti/TiN and W/WN, those two deposition sequences of layer were identified as A with more Ti and B layers with higher W content; both consist of a nine-layer deposit process. The structure was studied by X-ray diffraction and the morphology and composition by SEM and EDS respectively. The surface was studied with profilometry and atomic force microscopy. The electrochemical behavior was analyzed in a sodium chloride solution by means of potentiodynamic polarizations and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). X-ray diffraction results show the presence of two phases of WN. The grain size of coating A is similar to that obtained in coating B. The morphology of the multilayers showed a mostly smooth surface but with the presence of spherical domes, as well as cracks in both coatings, being more abundant in the coating B. In its cross section, the sequence of multilayers composed of layers of Ti, W, TiN, WTiN and WN is observed, however in some cases the change between the individual layers is not observed and two layers remain as one in the images of MEB. The electrochemical results obtained by potentiodynamic polarization curves showed a shift of the corrosion potential towards more noble values. The corrosion current in coating A with more layers of Ti is lower than coating B and both improve the corrosion resistance of the substrate. This behavior was confirmed in the Nyquist diagram obtained by EIS.

Keywords: Hard Coatings; multilayers; WN; WTiN; corrosion; X-Ray diffraction.

PACS: 81.15.Cd; 81.65.Kn; 82.45.Xy

1. Introducción

El deterioro progresivo, debido a la corrosión en las superficies metálicas (como cuchillas de corte) usadas en las principales plantas industriales, instalaciones de servicios y agricultura, causa pérdidas de eficiencia y en última instancia puede ocasionar el paro de la planta o interrupción del servicio. El estudio IMPACT (International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies) de NACE Internacional ha estimado un costo mundial de los daños causados por la corrosión en 2.5 billones de dólares que equivalen al 3.4 % del PIB global en el 2013. En este estudio se estima que usando las prácticas de control de la corrosión se puede alcanzar un ahorro de entre 15 y 35 % es decir entre 375 y 875 mil millones de dólares anuales a nivel mundial [1]. Existen diferentes métodos para controlar la corrosión en los materiales metálicos como la modificación de la superficie del metal mediante la aplicación de recubrimientos, el cambio del ambiente mediante el uso de inhibidores y la aplicación de un potencial catódico. Para disminuir la corrosión en aceros, la opción del uso de recubrimientos de multicapa metal cerámico es viable, ya que ofrecen diversas ventajas entre ellas, pueden ser depositadas en espesores relativamente altos al disminuir las tensiones respecto a la capas individuales, en el caso de las multicapas Ti-TiN se ha aumentado su adhesión hasta en un 27 % [2]. Por otra parte, las multicapas presentan una mayor tenacidad a la fractura que se atribuye a que las interfaces obstruyen la propagación de las grietas y también bloquean el deslizamiento de las dislocaciones [3]. Se ha observado una mayor resistencia a la corrosión en los recubrimientos multicapa debido a que en las interfaces se bloquea el crecimiento de defectos puntuales originados en la interface recubrimiento-sustrato [4-5]. Se ha reportado una alta resistencia al desgaste, buenas propiedades mecánicas y alta estabilidad térmica de los recubrimientos con contenido de W así como del ternario WTiN [6-12]. Las propiedades de las multicapas y las particulares de los recubrimientos basados en W y Ti motivaron la aplicación de este tipo de recubrimientos sobre aceros AISI 1060 para mejorar su resistencia a la corrosión y por otra parte se espera también una mejora en su capacidad de corte [13]. La inclusión en la multicapa de capas de WN al final se debe a que se espera que aporten una buena resistencia a la oxidación y estabilidad térmica a temperaturas elevadas. El objetivo del presente trabajo, es evaluar las propiedades estructurales, morfológicas y el comportamiento electroquímico en dos recubrimientos (A y B) con una arquitectura que intercambia el orden de depósito de bicapas de Ti/TiN y W/WN, y además la metálica de Ti y W usada como capa de adhesión entre el sustrato y el recubrimiento. El diseño de la multicapa se hizo iniciando con el metal y continuando con su nitruro sin apagar el plasma para crear un cambio de composición gradual, en ambos casos se depositó una capa intermedia de un ternario (Ti-W-N) y se finalizó con capa de WN. Estas multicapas se obtuvieron por la técnica física de erosión iónica con magnetron operado con corriente continua.

2. Experimentación

2.1. Materiales

Los recubrimientos se obtuvieron utilizando blancos de Ti (de 99.99 % de pureza) y W (de 99.95 % de pureza) en forma de disco con diámetro de 2 pulgadas y 0.25 pulgadas de espesor. Se utilizaron sustratos de acero con 0.65 % de contenido de carbono con forma de placa cuadrada de 28 mm y 3 mm de espesor y sustratos de silicio monocristalino con orientación (100). Las placas cuadradas de los sustratos de acero se obtuvieron desde una barra con sección cuadrada, extrayendo cortes transversales mediante una cortadora manual industrial. Las muestras metálicas se desbastaron con papel de lija de SiC (Carburo de Silicio) con granulometría (grano/pulgada²) desde 100, 220, 600, 1000, 1500, hasta 2000. Para el pulido, se utilizó alúmina (Al₂O₃) en una suspensión de 10 % en volumen con tamaño de partícula de 1- μ m utilizando pulidora rotativa con paño suave. La limpieza de los sustratos se realizó sometiéndolos a un lavado con jabón industrial, posteriormente se realizó una limpieza ultrasónica con acetona y luego con alcohol isopropílico por diez minutos cada una. Las pruebas electroquímicas se realizaron en un electrolito de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5 % en peso, preparado usando agua destilada.

2.2. Equipamiento

El proceso de depósito de los recubrimientos en multicapa se realizó mediante una cámara al vacío de diseño e integración propia en la Universidad de Guadalajara equipada con magnetrones desbalanceados y un porta-sustrato rotario que gira debajo de los magnetrones, en este caso se usaron dos magnetrones con los blancos de W y Ti. Los magnetrones fueron operados con fuentes de corriente continua, Advance Energy y AJA International. Los sustratos se colocaron en el porta-sustratos rotatorio con calentamiento. El análisis de difracción rayos X se realizó en un difractor Panalytical X Pert PRO con fuente de radiación Cu $k\alpha$ ($k = 1.5406 \text{ \AA}$) en configuración Bragg-Brentano. El análisis morfológico y la composición elemental de las capas múltiples se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6490. La composición de la superficie del recubrimiento y su sección transversal, se estudió mediante Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS). La rugosidad y topografía se analizaron mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) en modo contacto a través de un equipo Asylum Research modelo MFP-3D. La rugosidad se obtuvo utilizando un Perfilómetro Tesa- Rugosurf 90G. El estudio electroquímico se llevó a cabo utilizando un Potenciostato Gamry modelo IPCI4. Los ensayos electroquímicos se realizan en condiciones ambientales con temperatura ambiente de $25 \pm 1^\circ\text{C}$, utilizando una celda cilíndrica rotativa que consta de un recipiente de vidrio en donde se contiene la solución usada como electrolito, y una tapa de acrílico donde se soportan los electrodos para llevar a cabo la prueba. El

electrodo de trabajo es la muestra que está expuesta en una sección de área de 1 cm^2 , el electrodo de referencia fue de Ag/AgCl saturado con KCl (3.33M) y como contra-electrodo se utilizó un alambre de platino.

2.3. Depósito de multicapas por erosión iónica

Los recubrimientos multicapa de Nitruro de Tungsteno (WN) y Nitruro de Tungsteno Titanio (WTiN) y los metálicos de W y Ti, se obtuvieron aplicando una corriente de 0.45 amperes a cada blanco y usando voltajes 456 V y 461 V para el Ti y el W respectivamente para el modo reactivo (para formar el nitruro), en el caso del modo metálico el voltaje fue de 250 V y 376 V para Ti y W. Antes de depositar el recubrimiento se hizo un pre vacío 3×10^{-6} Torr. La presión de trabajo se mantuvo entre 11 y 69 mTorr. La relación de gases ingresados a la cámara de depósito 60 % Ar y 40 % N_2 respectivamente. Los sustratos se colocan en el portamuestras que se mantuvo girando a 6 Rev/min y fueron precalentados hasta una temperatura de $\sim 200^\circ\text{C}$. Al inicio del depósito se hizo una limpieza de los blancos por 5 minutos con el obturador cerrado. Los recubrimientos en multicapas alternadas de titanio y tungsteno puro, así como los sistemas binario y ternario fueron depositados interrumpiendo el flujo de N_2 sin apagar el plasma y encendiendo alternada o simultáneamente los blancos para el depósito de los recubrimientos binarios y el ternario respectivamente. Los magnetrones fueron colocados sobre el portamuestras con su eje perpendicular a la superficie de las muestras y el compuesto de WTiN se formó por la rotación del carrusel como se describe en una publicación previa [14].

2.4. Diseño del sistema en multicapa

En la Fig. 1, se muestra la serie secuencial de los depósitos en cada recubrimiento. La fig. 1a presenta los tiempos de depósito y el tipo de capas del recubrimiento A. Al inicio, se depositó una capa de Ti para promover la adhesión sustrato-recubrimiento. Enseguida se forma un primer bloque de la bicapa llamada 1A (W/WN) donde las capas metálicas están en contacto y se hace una transición gradual al WN introduciendo el nitrógeno sin apagar el plasma, prosiguiendo con el crecimiento de una capa intermedia de WTiN con el objetivo de hacer una transición de WN al TiN con átomos metálicos de ambos nitruros que promuevan la adhesión de dichos nitruros y disipen las tensiones. Posteriormente, se deposita el segundo bloque de titanio y su nitruro llamado 2A (Ti/TiN). De nuevo se usa la capa de transición WTiN para pasar a una bicapa externa gruesa de W/WN que le proporcione alta resistencia al desgaste. Así se forma el sistema multicapa (Fig. 1a). La arquitectura del recubrimiento B se presenta en la Fig. 1b), el depósito se inicia con W puro como conector entre el sustrato y el recubrimiento, se intercambiaron el orden del depósito de los bloques 1A y 2A; ahora llamados 1B y 2B, se continúa usando la capa de transición de WTiN aumentando su tiempo de depósito al doble;

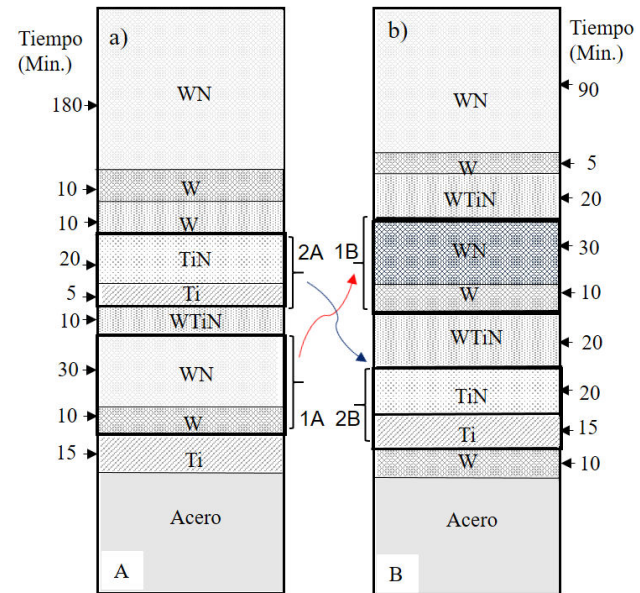


FIGURA 1. Depósito en multicapas intercaladas variando los sistemas Ti/TiN, W/WN e intercapas de Ti y W. (a) Recubrimiento A, (b) Recubrimiento B.

y la bicapa de W/WN se redujo en espesor al disminuir de 180 a 90 minutos su tiempo de crecimiento.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis estructural por rayos X

En la Fig. 2, se muestran los difractogramas de los recubrimientos descritos como A y B. El recubrimiento B presenta estructura cristalina identificándose dos fases de WN. Los picos originados de la difracción en los planos (100), (101), (200) y (102) de la fase hexagonal δ -WN reportados en la carta ICDD PDF: 00-025-1256 son cercanos a los experimentales y la fase de WN con el pico de (200) cercano al de la

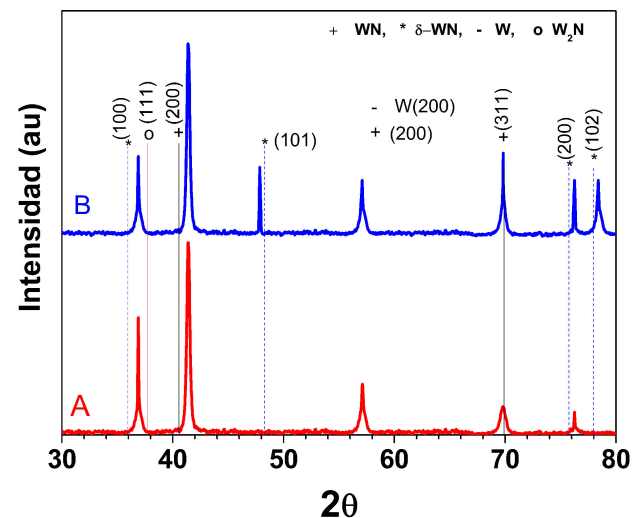


FIGURA 2. Difractogramas de recubrimientos multicapa (A) y (B) sobre acero al carbono.

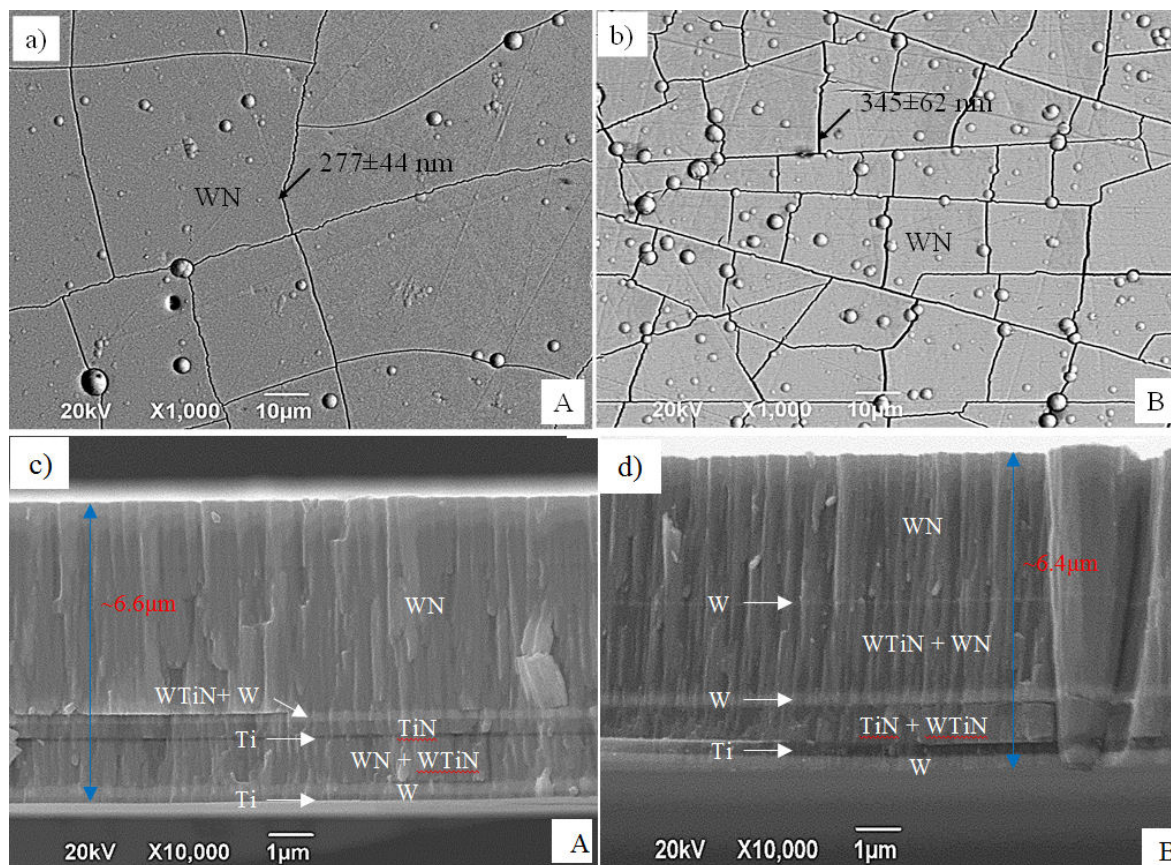


FIGURA 3. Imágenes de MEB de los recubrimientos A y B; (a) y (b) Vista de la superficie de A y B respectivamente, (c) Sección transversal de A, (d) Sección transversal de B.

carta PDF: 01-079-5765 y el pico (311) que sí coincide en su posición. Ambos recubrimientos tienen una orientación preferencial en la dirección (200). El desplazamiento de la posición de los picos respecto a las fases de las cartas se pudo originar por las tensiones residuales típicas de las películas delgadas y por alguna subestequiometría, sin embargo son las fases más próximas; Las posiciones de los picos de la fase de W en la posición 2θ de 40.26 es más alejada que la del WN, comparando los picos de difracción del W reportados en la carta PDF:00-004-0806 solamente la posición 58.27 podría estar más cercana al pico difractado en 57 grados, las demás posiciones de los picos de W en 73.19 y 87 no coinciden con los datos experimentales. Por lo anterior, y la profundidad (ver Fig. 4) para que la radiación alcance la capa de W, es poco probable que alguno de los picos se originara en dicha fase. Por otra parte la aparición de los picos de difracción de los planos (101) y (102) en la fase hexagonal δ -WN del recubrimiento B respecto al A, es el efecto del menor tiempo de depósito de la última capa de WN. El pico de la dirección (111) de la fase W_2N y el (100) de δ -WN están equidistantes del pico experimental a 36.89; sin embargo, la fase δ -WN es confirmada con otros tres picos mientras que la W_2N no, por lo que se descarta la presencia de esta fase, además de acuerdo a los resultados de la composición MEB-cuantitativa de EDS presentados en la sección 3.2, el contenido de W es me-

nor al 50 % atómico por lo que no es favorable la formación del W_2N [15-18]. 01-079-5765 y el pico (311) que sí coincide en su posición.

3.2. Tamaño de cristal

El tamaño de la cristallita se determinó mediante la fórmula de Scherrer, Ec. (1), utilizando los dos picos más intensos para cada fase en el difractograma del recubrimiento A.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Donde D es tamaño de la cristallita, β es el ancho del pico a la mitad del máximo en radianes (FWHM), λ la longitud de onda de 1.5405 Å y k es una constante.

En el caso del tamaño promedio de grano calculado con el pico de los granos con orientación de crecimiento (200) en la fase WN es casi igual en ambos recubrimientos, siendo de 24.21 nm y 23.32 nm para el recubrimiento A y B respectivamente. El tamaño de grano calculado usando el segundo pico más intenso correspondiente a la fase hexagonal δ -WN ubicado en 2θ 41.42 los tamaños de grano también son similares siendo de 24.42 nm y 24.3 nm para el recubrimiento A y B respectivamente. Estos valores son similares a los obtenidos por Zhou y colaboradores [19].

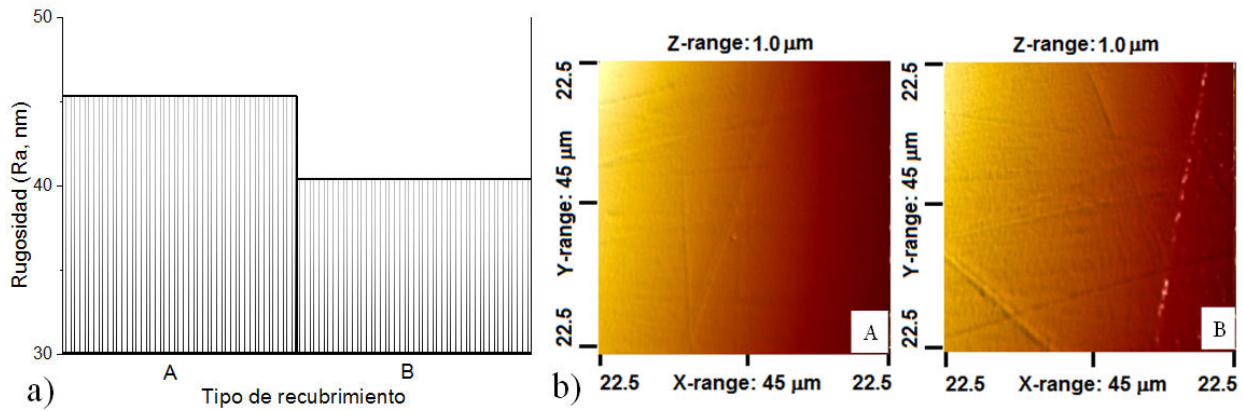


FIGURA 4. Valores de rugosidad en recubrimientos A y B obtenidos por DC Sputtering depositados sobre sustrato de Acero ASI 1060; (a) Valores de rugosidad representado en gráfica de barras, (b) Imágenes de MFA de los recubrimientos A y B $22.5 \times 22.5 \mu\text{m}$ con rugosidades de $45.3 \pm 1.9 \text{ nm}$ y $40.4 \pm 0.1 \text{ nm}$ respectivamente.

3.3. Análisis de la morfología y composición

En la Fig. 3, se muestran imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de la superficie y de la sección transversal de los recubrimientos A y B. En la Fig. 3a, del recubrimiento A la mayoría de su superficie es lisa y densa, pero se tiene la presencia de domos con forma esférica distribuidos en toda la superficie del recubrimiento, así como poros y grietas con distancia entre sus paredes de $277 \pm 44 \text{ nm}$. Esto se debe a que la última capa fue relativamente gruesa (más de 4 micras) y las tensiones fracturaron la película sin ocasionar su desprendimiento. En la Fig. 3b, se observa la superficie de recubrimiento B, que es semejante a la de A, sin embargo, presenta mayor densidad de grietas por unidad de área con una anchura de grieta de $345 \pm 62 \text{ nm}$, mayor a la del recubrimiento A. La presencia de las grietas además de las tensiones que presenta el recubrimiento se debe a que se crecieron a temperaturas relativamente bajas que no favorece la movilidad de los adátomos para lograr un buen acomodo en la red aumentando la cantidad de defectos [14,20]. Mediante los análisis semi-cuantitativos de EDS en el recubrimiento A se identificó la presencia en un porcentaje atómico de 54.65 % de nitrógeno, 19.37 % de oxígeno y 25.97 % de W, existe una alta variación en el contenido de oxígeno de punto a punto y en algunos análisis aparece carbono lo cual es común en este tipo de análisis. Los resultados para el recubrimiento B son similares, presenta un porcentaje atómico de 45.51 % de nitrógeno, 29.69 % de oxígeno y 24.78 % de W. El alto contenido de oxígeno se atribuye a la formación de óxidos en la superficie, a la relativamente alta presión de depósito y a la limitación de la técnica EDS, sin embargo, mediante difracción de rayos X no se identificó la fase de WO_3 lo cual indica que no es tan alta la concentración del oxígeno en el interior del recubrimiento de WN que es la capa exterior gruesa de la multicapa. En la Fig. 3c y 3d, se muestran las secciones transversales y se aprecia el espesor total de las multicapas. En el recubrimiento A, se observa la secuencia de las capas depositadas observándose siete de nueve, no se distingue la transición entre la tercera y cuarta capa ($\text{WN} + \text{WTiN}$) ni en-

tre la séptima y la octava ($\text{WTiN} + \text{W}$). En el caso del recubrimiento B no se distingue la separación de la tercera y cuarta capa ($\text{TiN} + \text{WTiN}$) ni de la sexta y séptima capa es ($\text{WTiN} + \text{WN}$). Se presenta un crecimiento entre columnar y fibroso en ambos recubrimientos, típico en películas crecidas a bajas temperaturas y de acuerdo al diagrama de zonas de Thornton [21,22]. En el recubrimiento se aprecia el crecimiento de una formación en forma de cono debajo de los números del valor del espesor total, esto también es típico en los recubrimientos PVD.

3.4. Rugosidad

En la Fig. 4, se muestran los valores de rugosidad promedio (Ra) obtenidos por Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) en los recubrimientos A y B. En la Fig. 4a se observa, que en el caso del recubrimiento A se incrementa ligeramente la rugosidad ($45.3 \pm 1.9 \text{ nm}$) y en el caso del recubrimiento B ($40.4 \pm 0.1 \text{ nm}$). Estos valores de rugosidad son semejantes a los obtenidos por perfilometría con $47.1 \pm 7.3 \text{ nm}$ y $33.5 \pm 4.1 \text{ nm}$ respectivamente. En la Fig. 4b, se observa la vista superficial para el caso del recubrimiento A, la textura topográfica es suave, solo presenta algunos surcos de fondo característico de la superficie del sustrato. Para el recubrimiento B, se aprecia la textura más áspera (tipo piel de naranja). Las publicaciones del tema coinciden, en que el incremento de la rugosidad es directamente proporcional con el tamaño de grano en el material, es decir, si aumenta el tamaño de grano, mayor será la rugosidad [23].

3.5. Comportamiento electroquímico.

3.5.1. Curvas de polarización Potenciodinámica

La Fig. 5, muestra las curvas de polarización potenciodinámica de los recubrimientos y el sustrato, se observa un desplazamiento de las curvas hacia valores más nobles del potencial de corrosión (E_{corr}) desde -1.19 V del sustrato hasta -0.292 V para el recubrimiento A y -0.499 V para el B. El

valor de la densidad de corriente (i_{corr}) para el sustrato es de

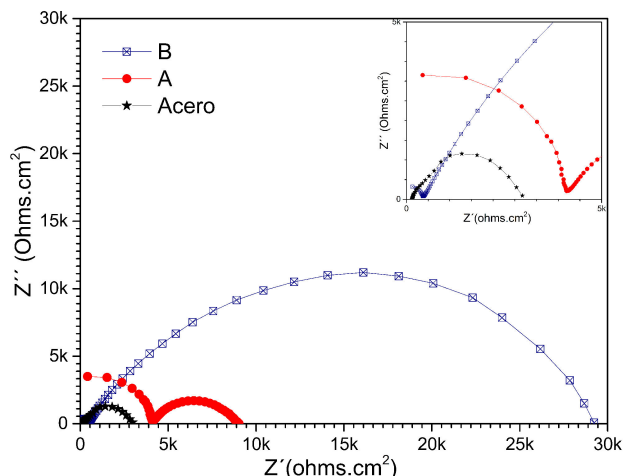


FIGURA 5. Curvas de polarización potenciodinámica en solución NaCl al 3.5% del acero AISI 1060 solo y recubierto con multicapas A y B.

3.06×10^{-5} A mientras que para el recubrimiento A es igual a 1.89×10^{-7} A y en el caso del recubrimiento B, es igual a 5.91×10^{-7} A. Mediante el uso de los recubrimientos se redujo en dos órdenes de magnitud la densidad de corriente obtenida por extrapolación de Tafel lo cual significa que la tasa de corrosión disminuirá en una proporción semejante mientras se mantenga íntegro el recubrimiento [24].

3.5.2. Diagrama de Nyquist

La Fig. 6 muestra los resultados del diagrama de Nyquist obtenidos mediante EIS para el sustrato de acero AISI 1060 sin recubrimiento y con recubrimiento de multicapas A y B. En los diagramas se puede observar la formación de un solo semicírculo bien definido para el sustrato de acero AISI 1060 correspondiente a un proceso de transferencia electrónica entre el acero y el electrolito. Esto confirma lo mostrado en las curvas potenciodinámicas de la Fig. 5, donde se tiene una menor resistencia a la corrosión por parte del sustrato respecto a los recubrimientos correspondientes. En los diagramas de Nyquist obtenidos para los recubrimientos, es posible observar la presencia de un semicírculo con un bucle, indicativo de una combinación de un proceso de intercambio electrónico y otro difusivo. El proceso difusivo se atribuye a los poros existentes en el recubrimiento, que permiten la oxidación del sustrato por la interacción con el electrolito. Como se observa en el inserto de la Fig. 6, el proceso que controla la reacción en el recubrimiento B, es el proceso difusivo dado el diámetro mayor de este respecto al semicírculo que nos describe la transferencia de electrones; si comparamos este comportamiento con el recubrimiento A, donde el proceso difusivo no gobierna del todo la reacción debido a que el diámetro del bucle y del semicírculo son semejantes. Se establece que la muestra A proporciona una mejor resistencia a la corrosión producto de la baja porosidad de este recubrimiento, logrando una mayor resistencia a la misma

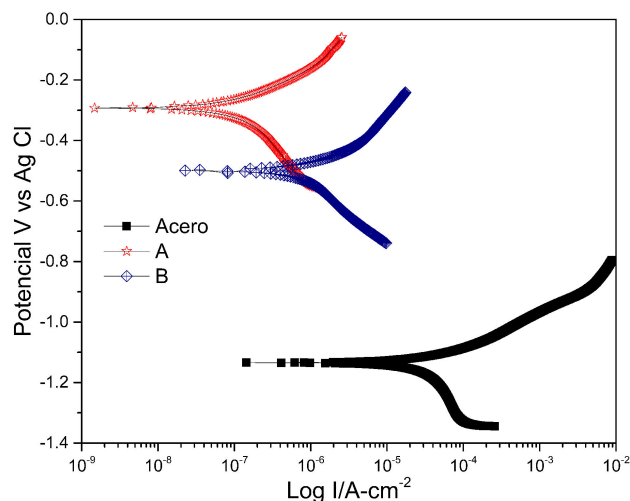


FIGURA 6. Impedancia electroquímica del acero AISI 1060 y de los recubrimientos multicapa A y B representado en el diagrama de Nyquist.

como se mostró en las curvas potenciodinámicas de la Fig. 5 [25,26].

4. Conclusiones

Se obtuvieron recubrimientos multicapa con dos configuraciones de capas o arquitecturas con espesores relativamente grandes de más de 6 micras sin sufrir delaminación posterior al depósito ni después de las pruebas de corrosión. Sin embargo, ambos recubrimientos presentan grietas en su superficie que al parecer no alcanzan el sustrato que en consecuencia reduciría la resistencia a la corrosión lo cual no se observó. Los recubrimientos tipo A con más capas de Ti fueron 250 nm más gruesos que los recubrimientos B con más capas de W. Los estudios de difracción de rayos X revelan que ambas muestras son cristalinas con tamaños de cristal similares en sus capas más externas que son las que se puede analizar con los rayos X usados, la mayoría de los picos de difracción están desplazados respecto a los reportados en las cartas usadas como referencia, lo cual se puede deber a una subestequiometría del W encontrada por EDS y a las tensiones típicas de los recubrimientos gruesos crecidos por erosión iónica. Las pruebas de polarización potenciodinámica muestran que el recubrimiento A redujo la densidad de corriente i_{corr} en dos órdenes de magnitud respecto al sustrato y es tres veces menor que la del recubrimiento B lo cual se atribuye a la presencia de más capas de Ti en este sistema. El estudio de espectroscopia de impedancias electroquímicas permitió confirmar este comportamiento encontrándose una resistencia mayor a la corrosión en el recubrimiento A. Por su naturaleza de recubrimientos duros se espera que estos recubrimientos mejoren también las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste del sustrato. Para evitar el agrietamiento de la última capa que fue relativamente gruesa se pueden depositar capas metálicas intercaladas es decir reducir el periodo de las capas más externas.

Agradecimientos

A. González agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo de la beca 221013 en la Convocatoria 290915. Se hace un reconocimiento al personal laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido en la Es-

cuela de materiales, de Universidad del Valle Cali, Valle del Cauca, Colombia por el estudio de SEM. Se agradece al Dr. Jonatán Pérez por la interpretación de los resultados de EIS. El depósito de los recubrimientos se realizó en la Universidad de Guadalajara mediante el apoyo del proyecto Fronteras de la Ciencia de CONACYT 1103.

-
1. G. Jacobson, Editor, *International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies* (IMPACT), NACE International (2016).
 2. R. Ali, M. Sebastiani, E. Bemporad, *Materials and Design* **75** (2015) 47-56.
 3. G. S. Was, T. Foecke, *Thin Solid Films* **286** (1996) 1-31
 4. W.Q. Bai *et al.*, *Surf. Coat. Technol.* **324** (2017) 509-517.
 5. J.C. Oliveira, A. Cavaleiro, C.M.A Brett, *Corros. Sci.* **42** (2000) 1881.
 6. I.N. Martev, D.A. Dechev, N.P. Ivanov, T.D. Uzunov and E.P. Kashchieva, *J. Phys. Conf. Ser.* **113** (2008) 1-4.
 7. J.A. Montes de Oca, J.A. Galaviz, *Rev. Mex. Fis.* **53** (2007) 386-395.
 8. M.T. Viera, A.S. Ramos, *Journal of Materials Processing Technology* **92-93** (1999) 156-161
 9. M. Wen, Q.N. Meng, W.X. Yu, W.T. Zheng, S.X. Mao, y M.J. Hua, *Surface & Coatings Technology* **205** (2010) 1953-1961.
 10. T. Polcar, N.M.G. Parreira, A. Cavaleiro, *Wear.* **265** (2008) 319-326.
 11. M.H. Tsai, S.C. Sun, H.T. Chiu, S.H. Chuang, *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 1412-1414.
 12. A. Hissnain *et al.*, *Radiation Effects and Defects in Solids.* **170** (2015) 557-566.
 13. D. Pinheiro, M.T. Vieira, M.A. Djouadi, *Surf & Coat Tech.* **203** (2009) 3197-3205.
 14. D. Rivera-Tello, E. Broitman, F.J. Flores-Ruiz, O.J. Jiménez, y M. Flores, *Tribology International* **101** (2016) 194-203.
 15. M.I. Addonizio, C. Anna, A. Alessandro, G. Emilia and L. Laura, *Journal of Vacuum Science & Technology A* **30** (2012) 234.
 16. S. Anwar y S. Anwar, *Advanced Materials Proceedings* **2** (2017) 362-366.
 17. P. Homhuan, J. Pongsopa and K. Honglertkongsakul, *Advanced Materials Research* **1131** (2016) 246-250.
 18. R.F. Londoño Menjura, *Applied Surface Science* **427** (2018) 1096-1104.
 19. S. Zhou, W. Liu, H. Liu, Ch. Cai, *Physics Procedia* **18** (2011) 66-72.
 20. J.W. Hutchinson, *Stresses and failure modes in thin films and multilayers*. Notes for a Dcamm course. Division of engineering and Applied Sciences (1996) 123.
 21. J.A. Thornton, *Ann. Rev. Mater Sci.* **7** (1977) 239-260.
 22. S. Kadlec, J. Musil and J. Vyskočil, *Surface and Coatings Technology* **54-55** (1992) 287-296.
 23. S. Zhou, W. Liu, H. Liub, Ch. Cai, *Physics Procedia* **18** (2011) 66-72.
 24. A. Valéria, B. Alvesa, M.A.B. Christopher, A. Cavaleiro, *Surf. and Coat. Techn.* **161** (2002) 257-266.
 25. A Ghaznavi, A.S Shahid, N. Saadat, *Shanzad, Congress on Advances in Civil*, (Environmental and Materials Research 2012) 201.
 26. H. Cesiulis, N. Tsyntaru, A. Ramanavicius, G. Ragoisha, *The study of thin films by Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Springer International Publishing 2016) p. 304.