



## COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE CrN/Cr OBTENIDAS VARIANDO EL POTENCIAL BIAS

### ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THIN FILMS OF CrN / Cr OBTAINED VARYING THE BIAS POTENTIAL

W. Aperador<sup>1\*</sup>, J. H. Bautista Ruíz<sup>2</sup> y O. Pardo Cuervo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Ingeniería Mecatrónica, Universidad Militar Nueva Granada, Carrera 11 No. 101-80, Fax:+57(1) 6343200, Bogotá, Colombia*

<sup>2</sup>*Departamento de Física, Universidad Francisco de Paula Santander. Avenida Gran Colombia No 12E - 96. B Colsag. Edificio de Laboratorios. San José de Cúcuta. Norte de Santander. Colombia*

<sup>3</sup>*Escuela de Ciencias Químicas. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja, Boyacá., Colombia*

Recibido 29 de Agosto 2011; Aceptado 15 de Febrero 2012

#### Resumen

En este artículo se presenta la aplicabilidad de las relaciones de Kramers-Kronig (KK) al estudio de la validez de las medidas de impedancia (EIS) en la variación del potencial bias del CrN/Cr, depositado sobre sustratos de acero AISI 4140 por el método de magnetron sputtering reactivo DC en contacto con NaCl 0.5 M. Los diagramas de Nyquist muestran un comportamiento capacitivo con un módulo de impedancia elevado y dos constantes de tiempo. En la implementación de las integrales de KK se emplearon dos procedimientos: uno, basado en un circuito equivalente que cumple con las relaciones de KK; y otro, en función de una resistencia óhmica conectada en paralelo. Adicionalmente, a partir de las curvas de polarización Tafel se validaron los resultados hallados con EIS. La morfología del recubrimiento se evaluó mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución; la microscopía óptica (OM) se utilizó para determinar la morfología después de la evaluación electroquímica. Los resultados de impedancia en función del potencial bias del CrN/Cr depositado sobre sustratos de acero AISI 4140 satisfacen las relaciones de KK; además, se encontró una relación de dependencia del potencial de polarización sobre velocidad de corrosión.

*Palabras clave:* Kramers-Kronig, CrN/Cr, EIS, Tafel, circuito equivalente.

#### Abstract

In this article is presented the applicability of the Kramers-Kronig relations (KK) to the validity study of the impedance measurements (EIS) on the variation of bias potential of the CrN / Cr, depositing on AISI 4140 steel substrates by the method of DC reactive sputtering magnetron in contact with NaCl 0.5 M. Nyquist diagrams show a capacitive behavior with a high impedance module and two time constants. In the implementation of KK integrals, were used two procedures: one based on an equivalent circuit that meets the KK relations, and another, according to an ohmic resistor connected in parallel. Additionally, from Tafel polarization curves were validated the found results with EIS. The morphology of the coating was evaluated by scanning electron microscopy of high-resolution; the optical microscopy (OM) was used to determine the morphology after the electrochemical evaluation. The results of impedance as a function of bias potential of CrN / Cr deposited on AISI 4140 steel substrates satisfy the KK relations; also it was found a dependency ratio of polarization potential on corrosion rate.

*Keywords:* Kramers-Kronig, CrN/Cr, EIS, Tafel, equivalent circuit.

\*Autor para la correspondencia. E-mail: g.ing.materiales@gmail.com  
Tel. (57+1) 2757300, Fax (57+1) 2147280

## 1 Introducción

En la actualidad existe un creciente interés en la aplicación de la frecuencia de las relaciones de dominio-integrante conocidas como Kramers-Kronig (KK) (Gertner y Schlesinger, 2003), que son empleadas para analizar las medidas eléctricas en el cuerpo humano, el transporte a través de membranas, como la piel (Orazem y col., 1991), y en otros materiales biológicos (Urquidí y col., 1990). Dos aplicaciones principales se han ideado para las relaciones de KK: (i) calcular la parte imaginaria de la impedancia cuando sólo se conoce la real, ya que la medición de ésta suele ser menos propensa a errores que la primera, y (ii) evaluar la validez de una impedancia medida cuando tanto los componentes reales como los imaginarios se obtienen experimentalmente. Algunos errores introducidos por la medición producen efectos que se pueden identificar por las relaciones de KK, otros no. En investigación sobre corrosión, la prueba KK de datos de la impedancia es una herramienta muy valiosa para la validación de los resultados. Éstos pueden ser incorrectos por varias causas, entre ellas: errores sistemáticos en los datos del archivo, debido a un cambio en el sistema electroquímico, y uso de un circuito equivalente inadecuado. La distinción se puede hacer con la ayuda de las relaciones KK (Boukamp, 1995). En la actualidad, algunos programas informáticos disponibles en el mercado se complementan con los procedimientos de KK transformabilidad pruebas D (Johnson, 2000; Bouwmeester y col., 2009; Bernard y col., 2011).

Las relaciones KK son puramente matemáticas en la naturaleza, y por lo tanto no reflejan cualquier otra propiedad o condición física del sistema (Macdonald y col., 1998). Las relaciones KK se pueden utilizar como herramienta de diagnóstico para evaluar la validez de un conjunto particular de datos de impedancia, medida antes de colocar un circuito equivalente mecánico o eléctrico (EEqC) (Victoria y Ramanathan, 2011). Por lo tanto, las relaciones KK son un método adecuado para comprobar si los datos experimentales de la impedancia pertenecen a una lineal y EEqC real o no. Desde el punto de vista práctico, la condición finita no es crítica en estudios de corrosión. Sin embargo, el criterio de estabilidad es el más importante en el proceso de validación de datos, en particular en las frecuencias bajas, en las que el desempeño de una sola medición toma un largo tiempo (Morteza y col., 2011; Roy y col., 2011; Ispas y col., 2011).

La modificación superficial de diferentes dispositivos por medio de la deposición de películas delgadas o recubrimientos duros es un proceso ampliamente utilizado para proteger materiales cerámicos y metálicos del desgaste, la fatiga, la corrosión y muchos otros fenómenos que involucran el deterioro de la superficie. Al respecto, los métodos modernos que involucran técnicas de deposición física en fase vapor asistida por plasma ofrecen un grado de control superior en la obtención de películas con una estequiometría y una microestructura específicas, lo que conduce a recubrimientos con propiedades únicas (Endrino y col., 2006). Diversos tipos de recubrimientos han sido obtenidos con el fin de incrementar la resistencia a la corrosión de elementos metálicos utilizados en atmósferas corrosivas (Aperador y col., 2010). Para este fin, recubrimientos duros como el nitruro de aluminio (AlN), cuyas propiedades de buena conductividad térmica ( $320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  un coeficiente de expansión térmica ( $5.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) cercano al del silicio han despertado un considerable interés para la investigación de este material en los últimos años (Ding (2008)), han sido aplicados en una industria tan exigente como la microelectrónica debido a su resistencia térmica y sus propiedades anticorrosivas (Moreno y col., 2011; Correa y col., 2008). Otro de los materiales utilizado para mitigar daños superficiales es el nitruro de cromo (CrN), debido a sus excelentes propiedades mecánicas (dureza alrededor de los 20 GPa) (Caicedo y col., 2010), tribológicas (coeficiente de fricción comparable con el nitruro de titanio [TiN], cuando está en contacto con acero), alta estabilidad química y térmica con una temperatura de oxidación alrededor de  $700^\circ\text{C}$ , que lo hacen útil en una amplia variedad de aplicaciones industriales como la automotriz. A pesar de las excelentes propiedades exhibidas por ambos recubrimientos, la resistencia de estos materiales a la corrosión ha estado condicionada por la presencia de defectos estructurales inherentes, tales como microporos, valles y grietas que aparecen durante el proceso de deposición; de ahí el esfuerzo de los investigadores en la optimización de los parámetros de depósito (Yate y col., 2008). La presencia de esos defectos es un factor importante debido a la influencia en la integridad del recubrimiento, no sólo en términos de resistencia a la corrosión sino también en cuanto a propiedades tribológicas y mecánicas (Schäfer y Stock., 2005).

El propósito de este trabajo es estudiar el efecto del potencial de polarización (bias) r.f. sobre la respuesta electroquímica de películas de CrN/Cr, depositadas

por la técnica de magnetron *sputtering* r.f. reactivo, y además aplicar las relaciones de KK para validar las mediciones de impedancia real e imaginaria de los recubrimientos.

### 1.1 Conceptos básicos: Relaciones de Kramers-Kronig (K-K)

Siempre que se intenta analizar un diagrama de impedancia surge la duda de si es correcta la interpretación mediante modelos lineales y estables tales como algunos circuitos eléctricos. La simple inspección visual de los resultados no es suficiente para determinar si éstos son válidos o han sido distorsionados durante la adquisición experimental. Esta duda se resuelve utilizando las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) (Polo, 1999). La aplicabilidad de las transformadas de K-K requiere que el sistema objeto de estudio, invariante en el tiempo, cumpla cuatro condiciones: causalidad, linealidad, estabilidad, y valor finito (Macdonald, 1990; Esteban y Orazem, 1991).

Un sistema es causal si su respuesta no precede a la perturbación (Macdonald, 1998). Si a un sistema en reposo se le aplica una perturbación en  $t = 0$ , la respuesta del sistema debe ser 0 para  $t < 0$ . Físicamente esto quiere decir que el sistema no genera ruido independiente de la señal aplicada para  $t \geq 0$ .

Un sistema es lineal si la relación entre la perturbación introducida y la respuesta se puede describir mediante ecuaciones diferenciales lineales (Polo, 1999). Esto significa que es válido el principio de superposición: la respuesta a una suma de entradas individuales es igual a la suma de respuestas individuales. En los sistemas electroquímicos la relación tensión/corriente es de naturaleza exponencial, ecuación de Butler-Volmer (Agarwal y col., 1992), y para asegurar la linealidad es necesario considerar un régimen de pequeña señal. Un sistema electroquímico es estable si cuando cesa la perturbación impuesta vuelve al estado original (Gabrielli y col., 1993). La impedancia debe tener un valor finito en todo el espectro de frecuencia analizado, incluyendo  $\omega \rightarrow 0$  y  $\omega \rightarrow \infty$ . Desde un punto de vista práctico, la condición de valor finito no es crítica. En estudios de corrosión, sin embargo, la falta de consistencia de los datos electroquímicos al aplicar las relaciones de K-K se debe a menudo a un fallo en la condición de estabilidad (Sunil y col., 2011).

Las integrales de las transformadas de K-K se

pueden expresar como (Macdonald, 1990):

$$Z'(\omega) = Z'(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (1)$$

$$Z'(\omega) = Z'(0) + \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \left[ \left( \frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right) \right] \frac{dx}{x^2 - \omega^2} \quad (2)$$

$$Z''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (3)$$

$$\phi(\omega) = \left( \frac{2\omega}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \frac{\ln |Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (4)$$

donde  $Z'(x)$  y  $Z''(x)$  son funciones continuas que proporcionan las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, en función de la frecuencia angular ( $x$ ) -en rad/s-, con  $0 < x < \infty$ ;  $Z'(\omega)$  y  $Z''(\omega)$  son las partes real e imaginaria de la impedancia, respectivamente, para la frecuencia angular  $x = \omega$ ;  $\phi(\omega)$  es el ángulo de fase para la frecuencia angular  $x = \omega$ ;  $|Z(x)|$  es el módulo de la impedancia:  $[|Z(x)|]^2 = [Z'(x)]^2 + [Z''(x)]^2$ ; finalmente,  $Z'(\infty)$  y  $Z'(0)$  son los valores de la parte real de la impedancia para  $\omega \rightarrow \infty$  y para  $\omega \rightarrow 0$ , respectivamente. Utilizando las ecuaciones de la 7 a la 10 es posible transformar la parte real de la impedancia en la parte imaginaria y viceversa (Hassanzadeh, 2007).

## 2 Desarrollo experimental

### 2.1 Materiales y métodos

Se depositaron películas delgadas de CrN/Cr sobre sustratos de acero AISI 4140 mediante un sistema de radio frecuencia. (13,56 MHz) magnetron *sputtering* con Ar (99.9% de pureza) como gas de trabajo. El blanco de una pulgada de diámetro está compuesto por Cr (99.9%). En el proceso de deposición se varió el potencial de polarización (bias) (0, -100, -200 y -300 V d.c.), y se dejaron fijos los demás parámetros de deposición. La cámara se evacuó, mediante una bomba turbomolecular, hasta una presión base de  $10^{-4}$  mbar antes de la deposición. La presión durante el proceso de trabajo fue de  $6 \times 10^{-3}$  mbar, con una potencia de r.f. de 100 W sobre el blanco. El tiempo de deposición de las películas de CrN/Cr fue de 90 minutos a una temperatura de 200°C.

La caracterización electroquímica se realizó en un equipo Gamry modelo PCI 4 mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización Tafel, a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo con un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino contra electrodo en una solución de NaCl al 0.5 M, preparada con agua destilada. Los diagramas de Nyquist se obtuvieron realizando barridos de frecuencia en el intervalo de 100 kHz hasta 0.001 Hz empleando una amplitud de la señal sinusoidal de 10 mV. Los diagramas de Tafel se obtuvieron a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s en un intervalo de voltajes de -0.25V<sub>Ag/AgCl</sub> a 1.25V<sub>Ag/AgCl</sub> empleando un área expuesta de 1 cm<sup>2</sup>. Las normas utilizadas en los criterios de medición y cálculos corresponden a las ASTM G5 y G59. Las curvas de polarización fueron medidas después de 1 h de inmersión a una temperatura de 25°C. La observación microestructural se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (Philips XL 30 FEG) con una resolución de 1-nm en 30 kV; los fenómenos de degradación fueron observados con un microscopio de polarización marca Olympus BX 51 TF.

### 3 Resultados y discusión

#### 3.1 Circuitos equivalentes

En este trabajo se obtuvieron dos circuitos equivalentes: uno tipo Randles (Fig. 1) para el acero AISI 4140 sin recubrir y otro con dos elementos de fase constante para las películas delgadas de CrN/Cr con la variación de potencial de polarización (bias) (0, -100, -200 y -300 V d.c.), el cual se observa en la Fig. 2.

La impedancia total del circuito de la Fig. 1 se calcula con la combinación de circuitos en serie y en paralelo. Lo primero que se realizó fue el cálculo de la impedancia para la resistencia a la solución y una a la polarización ( $R_p = R_1$ ), y la capacitancia de la doble capa ( $Cf = CPE_1$ ), correspondiente a un circuito en paralelo. En el dominio de frecuencia es posible hallar la impedancia real e imaginaria.

$$Z^*(u) = \frac{Z(u)}{R_p + R_s} = \frac{1 + Tiu}{1 + iu} \quad (5)$$

$$u = \tau_p \omega, T = \tau_s / \tau_p = \frac{R_s}{R_s + R_p} < 1 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} ReZ^*(u) &= \frac{1 + Tu^2}{1 + u^2} \\ ImZ^*(u) &= \frac{(T - 1)u}{1 + u^2} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \lim_{u \rightarrow 0} ReZ^*(u) &= 1 \\ \lim_{u \rightarrow \infty} ReZ^*(u) &= T \end{aligned} \quad (8)$$

Con la Ec. (5) se puede calcular el valor teórico de la impedancia total. Este resultado es de gran importancia para los diagramas de Nyquist, en los que se trabajan la impedancia real correspondiente a los valores de las resistencias involucradas en el proceso y la impedancia imaginaria correspondiente a los valores de la capacitancia a la doble capa (Tabla 2).

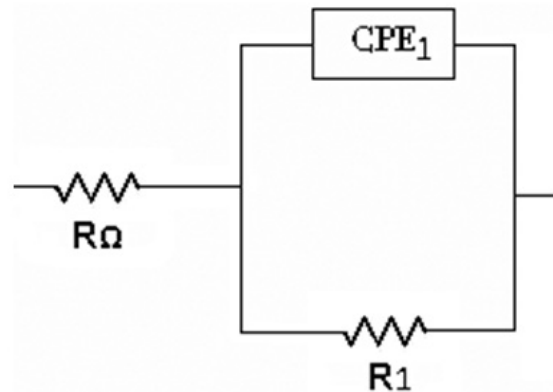


Fig. 1. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia del sustrato.

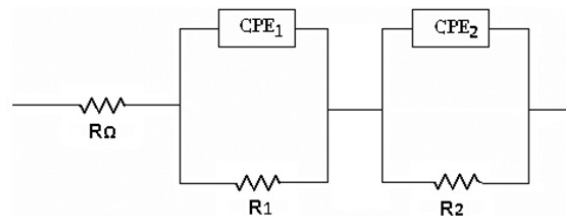


Fig. 2. Circuito equivalente utilizado para ajustar los datos de impedancia de los recubrimientos.

Para el cálculo de la impedancia total del circuito de la Fig. 2 se emplearon las resistencias  $R_1$  y  $R_2$ . El valor de la resistencia a la solución ( $R_Ω$ ) no se tiene en cuenta debido a su bajo valor frente a  $R_1$  y  $R_2$ , el cual es despreciable en este caso. Las capacitancias de la interfaz solución-películas delgadas de CrN/Cr ( $CPE_1$ ) y capacitancia a la doble capa ( $CPE_2$ ), por lo tanto, son utilizadas para efectos del cálculo de la impedancia total.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos por curvas de polarización para el sustrato y los recubrimientos de CrN/Cr. con diferente voltaje bias.

	E <sub>corr</sub> (mV <sub>Ag/AgCl</sub> )	β <sub>a</sub> 10 <sup>-3</sup> (V/dec)	β <sub>c</sub> 10 <sup>-3</sup> (V/dec)	í <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	v <sub>corr</sub> (μmy)	Chi-square 10 <sup>-3</sup>
Sustrato	-650	139.3	219.6	55.70	646.46	1.24
-300V	-501	155.1	354.2	10.40	120.78	1.31
-200V	-370	115.8	100.8	0.733	82.56	2.28
-100V	-220	105.7	107.3	0.377	41.23	1.49
0V	-152	27.3	58.3	0.0322	0.423	0.36

Tabla 2. Comparación entre los datos experimentales correspondientes al sustrato y los recubrimientos con la variación del bias y los resultados obtenidos utilizando las relaciones de Kramers-Kronig (ajuste).

	R <sub>sω</sub> Ω cm <sup>2</sup>	CPE <sub>1</sub> μF cm <sup>-2</sup> s <sup>-(1-α<sub>1</sub>)</sup>	α <sub>1</sub>	R <sub>1</sub> 10 <sup>3</sup> Ω cm <sup>2</sup>	CPE <sub>2</sub> μF cm <sup>-2</sup> s <sup>-(1-α<sub>1</sub>)</sup>	α <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> 10 <sup>3</sup> Ω cm <sup>2</sup>
0V	28.12 (0.5%)	8.06 (2%)	0.86 (0.2%)	9.25 (5%)	53.21 (2%)	0.73 (0.6%)	59.46 (6%)
-100V	33.5 (0.3%)	6.54 (1.8%)	0.79 (0.3%)	3.03(5%)	13.44 (4%)	0.87 (0.4%)	8.21 (5%)
-200V	28.8 (0.4%)	5.54 (2.9%)	0.84 (0.3%)	2.21	10.24	0.62 (0.5%)	2.91 (4%)
- 300 V	31.5 (0.2%)	4.98 (3.1%)		1.17	9.54	0.55 (0.7%)	1.98 (3%)
Sustrato	29.1 (0.8%)	2.88 (2.5%)	0.86 (0.9%)	1.07(5%)			

$$Z^*(u) = \frac{Z(u)}{R_1 + R_2} \tag{9}$$

$$Z^*(u) = \frac{1}{iwC_1 + \frac{1}{C_1}} + \frac{1}{iwC_2 + \frac{1}{C_2}}$$

Al desarrollar el circuito en serie planteado en la Ec. (9) se obtiene

$$Z^*(u) = \frac{(R_1 + R_2)(1 + iw\tau_3)}{(1 + iw\tau_1)(1 + iw\tau_2)} \tag{10}$$

Donde

$$\tau_1 = R_1C_1, \tau_2 = R_2C_2, \tau_3 = \frac{\tau_1R_2 + \tau_2R_1}{R_1 + R_2}$$

Al igual que en el caso anterior, la Ec. (10) permite calcular el valor teórico de los valores de la impedancia total, que es necesario para diagnosticar el estado de protección de las películas delgadas investigadas.

### 3.2 Morfología de los recubrimientos

En la Fig. 3 se muestra la superficie de los recubrimientos de CrN/Cr a una variación de potencial de polarización (bias) (0, -100, -200 y -300 V d.c.). Se puede observar que la superficie es uniforme con granos refinados, para los recubrimientos con 0V, -100V y -200V y para -300V, se obtiene una capa poco

uniforme con medio nivel de imperfecciones (poros). Esto muestra que bajo los parámetros de deposición seleccionados se genera un crecimiento ordenado, lo que indica un recubrimiento con menor rugosidad se debe disminuir el potencial de polarización (bias). Lo anterior es de vital importancia en el comportamiento de esta resistencia frente a su resistencia a la corrosión.

### 3.3 Evaluación electroquímica

De acuerdo con las curvas de polarización anódica mostradas en la Fig. 4, obtenidas en el intervalo de potencial entre -0.25V<sub>Ag/AgCl</sub> y 1.25 V<sub>Ag/AgCl</sub>, los potenciales de corrosión se desplazan hacia valores más nobles (protección), a medida que se disminuye el potencial bias, lo cual genera una protección del sustrato por parte de los recubrimientos.

En el recubrimiento de CrN/Cr a 0V (bias) en un electrolito de NaCl 0.5 M se presenta un cambio en el comportamiento en la rama anódica a potencial cercano a -15mV<sub>Ag/AgCl</sub> aproximadamente. Este cambio se puede distinguir como el inicio de la formación de una leve capa pasiva, cuya estabilidad es poca ya que al llegar a 24 mV<sub>Ag/AgCl</sub> se observa el incremento gradual de la densidad de corriente. Acompañando este fenómeno se encuentra el plateau a 0 V vs. SCE, lo que puede indicar una ruptura de la película pasiva, por lo tanto se observa el incremento de la velocidad de disolución del recubrimiento.

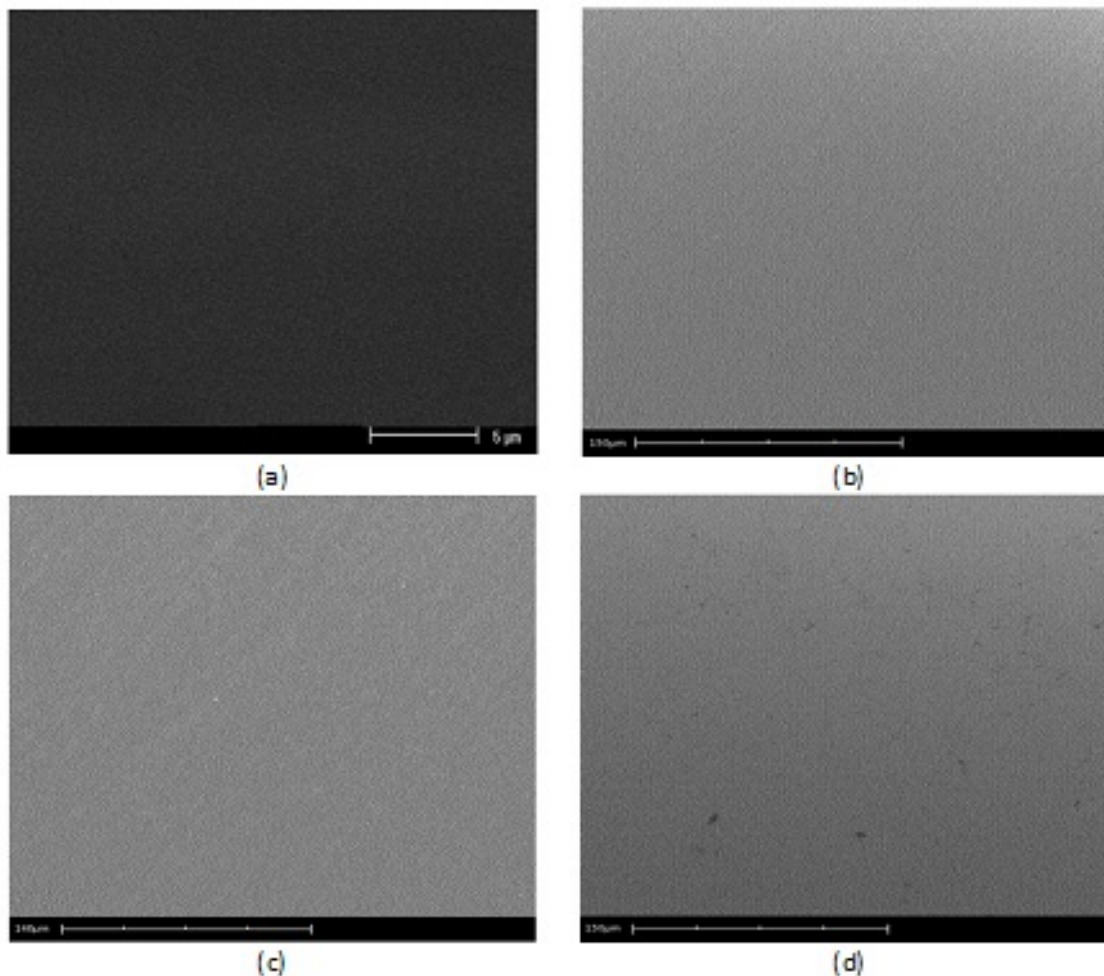


Fig. 3. Micrografía de SEM del recubrimiento CrN/Cr a 0V (bias).

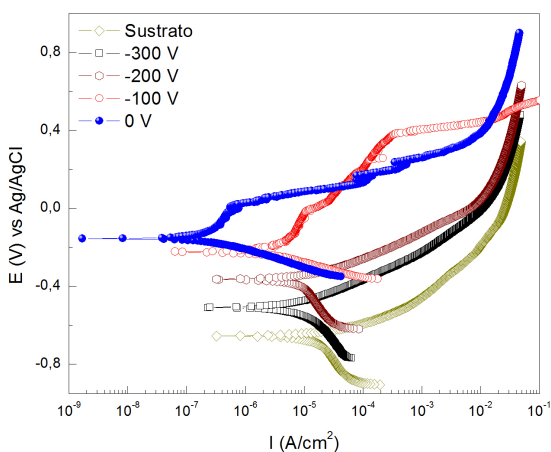


Fig. 4. Curvas de polarización del sustrato y los recubrimientos de CrN/Cr, con diferente potencial bias, en un medio de NaCl al 0.5 M.

El recubrimiento CrN/Cr a -100V (bias) muestra en forma similar el plateau descrito anteriormente; se puede observar la existencia de una bicapa obtenida por una capa inestable en el rango de potencial amplio, por lo tanto este tipo de recubrimiento indica un buen comportamiento del recubrimiento en presencia del electrolito. Los recubrimientos de CrN/Cr a -300V y -200V (bias) presentan el comportamiento característico del sustrato en términos de la variación del potencial en función de la densidad de corriente de corrosión. Esto sugiere que la cinética del proceso está dominada por difusión, observándose una disolución del recubrimiento, en la región anódica evaluada.

Los recubrimientos realizados por los métodos de deposición física de vapor con voltajes -300V y -200V (bias) presentan porosidad (Fig. 3). Esta porosidad puede debilitar el material de la interfase y proporcionar una vía fácil para el fracaso de fractura

de adhesión. Defectos locales pueden formar una ruta directa entre un ambiente corrosivo y el sustrato y el riesgo de corrosión galvánica se presentaría. Una de las causas es el bombardeo, debido a la aplicación de un sesgo negativo durante la deposición que produce una serie de defectos intrínsecos, como la fase y los límites de grano y dislocaciones. Por esta razón los voltajes de polarización con valores bajos generan una curva de polarización anódica similar a la obtenida en el sustrato.

Los datos registrados en la Tabla 1 indican efectivamente un desempeño electroquímico con respecto a la corrosión relativamente aceptable para el recubrimiento de CrN/Cr con -300V de bias frente al acero 4140, ya que tanto el potencial de corrosión como la densidad de corriente de corrosión son menores, por lo menos cinco veces. Los recubrimientos con bias de -200V, -100V y 0V muestran un amplio desplazamiento hacia menores densidades de corriente de corrosión, lo cual indica una menor susceptibilidad a la corrosión en la solución analizada. Esto puede ser atribuido al grado de porosidad presente, producida en los recubrimientos por el bombardeo iónico a voltajes altos de polarización, que suelen darse en el recubrimiento por fenómenos de nucleación durante el crecimiento, y generan una trayectoria de menor resistencia para el paso del ion cloruro.

La Fig. 5a muestra los diagramas de Nyquist y la 5b el diagrama de Bode del sustrato y los recubrimientos CrN/Cr sumergido en solución de NaCl al 0.5 M. En todos los diagramas de Nyquist y bode de las figs. 5a y 5b se observa un comportamiento capacitivo a elevadas frecuencias, en el que se define un semicírculo aplanado cuyo centro está situado debajo del eje real (el centro del diagrama de Nyquist está rotado debajo del eje real con un ángulo  $\phi$ ). Este fenómeno de aplanamiento del semicírculo se asocia con un proceso de dispersión en la frecuencia, debido a que la superficie del electrodo no es homogénea. Adicionalmente, se observa un proceso de difusión que pretende definir un segundo semicírculo a bajas frecuencias. La Fig. 5a también incluye los resultados de la simulación utilizando el circuito eléctrico indicado en la Fig. 2. Como se puede observar, hay una buena concordancia entre los resultados experimentales y los simulados. En la Tabla 2 se indican los valores de los parámetros utilizados en la simulación. Se calcularon teóricamente los valores de la impedancia total (ecs. 3 y 4), los cuales son equivalentes con los de la tabla 1. Además, se incluyen los parámetros empleados en la simulación.

Los valores de dichos parámetros se han obtenido mediante un programa no lineal de mínimos cuadrados complejos (CNLS). En la Fig. 2 se observa el circuito equivalente correspondiente a los diagramas de Nyquist para los recubrimientos, los cuales muestran una capacitancia denominada ‘elemento de fase constante de doble fase’ (CPE), que es independiente de reacciones farádicas, las cuales contribuyen con una pseudocapacitancia (CPE2+CPE1) a la impedancia total del sistema. Por otra parte, en esta celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito ( $R_s$ ), que igualmente se hará manifiesta en impedancia total del sistema.

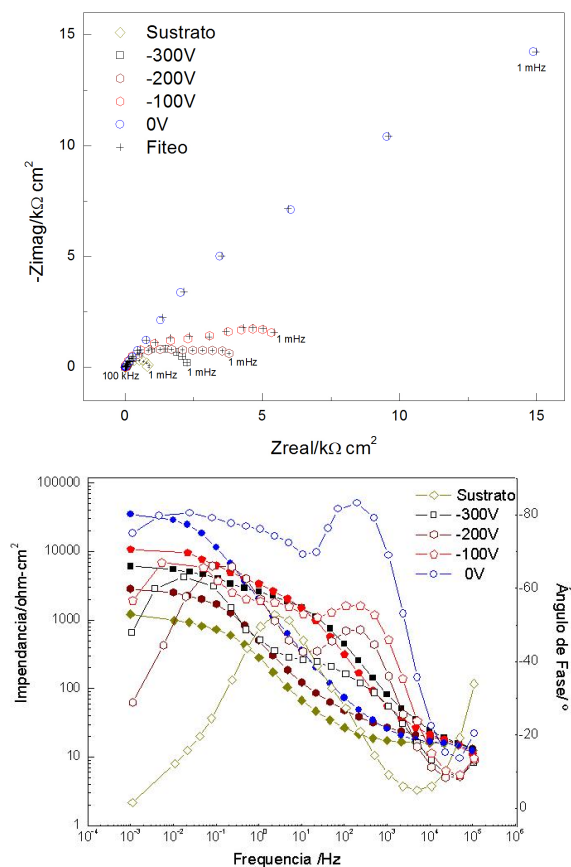


Fig. 5. a) Diagramas de Nyquist y b) diagramas de Bode del sustrato y los recubrimientos de CrN/Cr, con diferente potencial bias.

Los valores de  $\alpha$  (Tabla 2), corresponde al coeficiente exponencial del corrimiento del ángulo de fase ( $\pi/2$ ); los valores de  $\alpha$ , para los recubrimientos y el sustrato para el CPE a altos valores de frecuencia, están en el rango de 0.79 y 0.86, lo que indica que la rugosidad

de la superficie genera una distribución de carga, para el CPE a bajas frecuencias muestra un  $\alpha$ , de 0.55 para -300V y 0,62 para -200V, indicando que hay presencia de migración o difusión de especies, para -100V y 0V se presentan valores de  $\alpha$  de 0.87 y 0.73, generando distribución de la densidad de portadores de carga, es decir, una doble capa con una estructura compleja.

En la Tabla 2 se muestra el contraste de los cálculos teóricos de los valores de la impedancia total (ecs. 3 y 4), que son equivalentes con los datos simulados con los circuitos equivalentes (figs. 1 y 2). Para el sustrato solamente se tiene un semicírculo y es debido a la capa de óxido que forma el acero con el contacto de la solución agresiva al que está sometido. Los datos de impedancia total, mejor conocida como la sumatoria de las resistencias  $R_1+R_2$ , van aumentando conforme se incrementa el potencial bias (Tabla 2). Se observa, además, que son muy superiores a los hallados en el sustrato, debido a que el electrolito es bastante agresivo y genera una velocidad de reacción mayor sobre el acero sin recubrimiento.

Las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) fueron útiles para validar los resultados de impedancia de los recubrimientos de CrN/Cr, depositado sobre sustratos de acero AISI 4140 por el método de magnetron sputtering reactivo DC en contacto con NaCl 0.5 M. La consistencia de los datos experimentales es excelente y pueden ser utilizados para realizar análisis de mecanismos (difusión). La ventaja de las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) es que no se requiere un circuito eléctrico equivalente en el ajuste para determinar la consistencia de los datos experimentales de impedancia.

En la Fig. 6 se evidencia, mediante microscopia óptica, el proceso de degradación de los recubrimientos como función del ataque del ion cloruro. En estas imágenes se nota claramente el ataque superficial que sufre el sustrato de acero 4140 sin recubrimiento (Fig. 6a) y el sustrato recubierto con cada una de las variaciones del potencial bias (figs. 6b, 6c, 6d, y 6e). El ataque corrosivo origina un daño elevado en la superficie del sustrato. Además genera daños por picadura y rotura de la continuidad de las películas, como se muestra en las figs. 6b, 6c y 6d, lo que incrementa drásticamente la velocidad de corrosión, lo cual se demostró en las curvas de polarización y los diagramas de Nyquist y bode (figs. 4 y 5). Finalmente, se observa que la película depositada con 0V (Fig. 6e) ofrece mayor resistencia al ataque, debido al crecimiento de forma ordenada, lo que generó un recubrimiento con menor rugosidad.

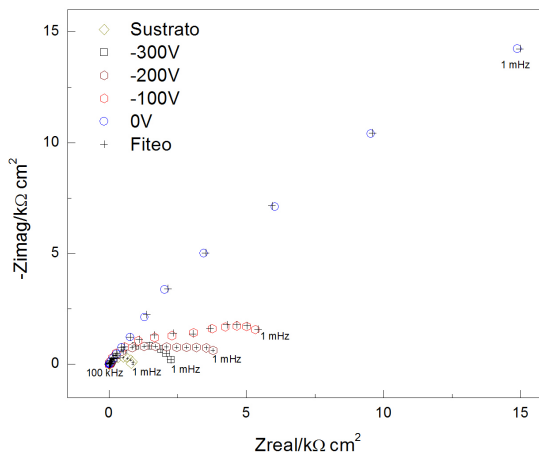


Fig. 6. Micrografía Óptica a 200X de a) sustrato b) -300 V bias, c) -200 V bias, d) -100V bias y e) 0 V bias.

## Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de CrN/Cr sobre sustratos de acero AISI 4140 mediante un sistema de radio frecuencia variando el potencial de polarización (bias) (0, -100, -200 y -300 V d.c.). De los análisis de EIS se obtuvieron dos tipos de circuitos equivalentes: tipo Randles que describe el comportamiento del sustrato sin recubrir y, el otro, con dos elementos de fase constante que describen el comportamiento del sistema sustrato - película delgada de CrN/Cr.

Se ha demostrado la aplicabilidad de las transformadas de Kramers-Kronig (K-K) para validar los resultados de impedancia del sistema sustrato - película delgada de CrN/Cr. La consistencia de los datos experimentales es excelente y pueden ser utilizados para realizar análisis de mecanismos. La ventaja de las relaciones de Kramers-Kronig (K-K) es que no se requiere un circuito eléctrico equivalente en el ajuste para determinar la consistencia de los datos experimentales de impedancia.

Los resultados de espectroscopía de impedancia electroquímica y las curvas de polarización Tafel corroboran un buen desempeño anticorrosivo de los recubrimientos de CrN/Cr aplicados sobre el sustrato de acero 4140. Además, se encontró una tendencia a aumentar la protección anticorrosiva de las mencionadas películas a medida que se incrementa el potencial de polarización.



## Agradecimientos

El primer autor agradece el apoyo a la dirección de investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada, por el apoyo para la ejecución del presente estudio.

## Referencias

- Agarwal, P., Orazem, M.E. y Garcia-Rubio L.H. (1992). Measurement models for electrochemical impedance spectroscopy I. Demonstration of applicability. *Journal of the Electrochemical Society* 139, 1917-1927.
- ASTM G5-03 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2003.
- ASTM G59-04 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 2004.
- Aperador, W. Caicedo, J.C. España, C. Cabrera, G. y Amaya, C. (2010). Bilayer period effect on corrosion-erosion resistance for [TiN/AlTiN]<sub>n</sub> multilayered growth on AISI 1045 steel. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 1754-1759.
- Bernard, A., Boukamp, N. H., Pieter, N. y Dave, H.A. (2011). The impedance of thin dense oxide cathodes. *Solid State Ionics* 192, 404-408.
- Boukamp, B.A. (1995) A linear Kronig-Kramers transform test for immittance data validation. *Journal of the Electrochemical Society* 142, 1885-1894.
- Bouwmeester, H.J.M., Song, C., Zhu, J., Yi, J.M., Sint Annaland, V y Boukamp, B.A. (2009). A novel pulse isotopic exchange technique for rapid determination of the oxygen surface exchange rate of oxide ion conductors. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11, 9640-9643.
- Caicedo, J.C., Amaya, C., Cabrera, G., Esteve, J., Aperador W., Gómez, M.E. y Prieto. P. (2011). Corrosion surface protection by using titanium carbon nitride/titanium?niobium carbon nitride multilayered system. *Thin Solid Films* 519, 6362-6368.
- Correa, F., Caicedo, J.C., Aperador, W., Rincón. C.A y Bejarano, G. (2008). Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio. *Revista de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Antioquia* 46, 7-14.
- Ding X-Z. (2008). Corrosion resistance of CrAlN and TiAlN coatings deposited by lateral rotating cathode arc. *Thin Solid Films* 516, 5716-5720.
- Endrino, J.L., Fox-Rabinovich, J.L. y Gey, C. (2006). Hard AlTiN, AlCrN PVD coatings for machining of austenitic stainless steel. *Surface & Coatings Technology* 200, 6840-6845.
- Esteban, J.M. y Orazem, M.E. (1991). On the application of the Kramers-Kronig relations to evaluate the consistency of electrochemical impedance data. *Journal of the Electrochemical Society* 138, 67-76.
- Gabrielli, C., Keddam, M. y Takenouti, H. (1993). Kramers-Kronig transformation in relation to the interface regulating device. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, ASTM STP 1188*, 140-153.
- Gertner, V. y Schlesinger, M. (2003). Electrochemistry and medical devices: friend or foe?. *The Electrochemical Society Interface* 12, 20-24.
- Hassanzadeh, A. (2007). Validity of dynamic electrochemical impedance spectra of some amine corrosion inhibitors in petroleum/water corrosive mixtures by Kramers- transformation. *Corrosion Science* 49, 1895-1906.
- Ispas, A., Matsushima, H., Bund, A. y Bozzini, B. (2011). A study of external magnetic-field effects on nickel-iron alloy electrodeposition, based on linear and non-linear differential AC electrochemical response measurements. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 651, 197-203.
- Johnson, D. (2000) ZPlot, ZView Electrochemical Impedance Software, Version 2.3b, Scribner Associates Inc.
- Macdonald, D.D. (1990). Some advantages and pitfallson electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion* 46, 229-242.

- Macdonald, D.D., Sikora, E. y Engelhardt, G. (1998). Characterizing electrochemical systems in the frequency domain. *Electrochimica Acta* 43, 87-107.
- Moreno, H., Caicedo, J.C., Amaya, C., Cabrera, G., Yate, L. Aperador, W. y Prieto P. (2011) Improvement of the electrochemical behavior of steel surfaces using a TiN[BCN/BN]<sub>n</sub>/c-BN multilayer system. *Diamond and Related Materials* 20, 588-595.
- Morteza, H., Saryn, G. y Jeremy, L.G. (2011). The voltage dependent electrochemical impedance spectroscopy of CoCrMo medical alloy using time-domain techniques: Generalized Cauchy-Lorentz, and KWW-Randles functions describing non-ideal interfacial behavior. *Corrosion Science* 53, 582-588.
- Orazem, M.E., Esteban, J.M. y Moghissi, O.C. (1991). Practical applications of the Kramers-Kronig relations. *Corrosion* 47, 248-259.
- Polo, J.L. (1999). *Modelado de diagramas de impedancia en procesos de corrosión*, Tesis Doctoral, Universidad Pontificia Comillas de Madrid, Madrid.
- Schäfer. H y Stock.H-R. (2005). Improving the corrosion protection of aluminium alloys using reactive magnetron sputtering. *Corrosion Science* 47, 953-960.
- Sunil, K. R., Hagelin-Weaver, H, y Orazem M. E. (2011). Application of complementary analytical tools to support interpretation of polymer-electrolyte-membrane fuel cell impedance data. *Journal of Power Sources* 196, 3736-3742.
- Urquidi, M., Macdonald, D.D. y Real S. (1990) Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data-III. Stability and linearity. *Electrochimica Acta* 35,1559-1566.
- Victoria, N. S. y Ramanathan S. (2011) Effect of potential drifts and ac amplitude on the electrochemical impedance spectra. *Electrochimica Acta* 56, 2606-2615.
- Yate, L., Aperador, W., Caicedo, J. C., Espinoza, F. J., Zambrano, G. y Muñoz. J. (2008). Efecto del Potencial Bias D.C. en las Propiedades Electroquímicas de Películas Delgadas de AlN Obtenidas por Medio de la Técnica Magnetron Sputtering R.F. *Revista Colombiana de Física* 40, 576-578.