

En español

In English

Estudio comparativo de la evaluación a la corrosión de recubrimientos de CrN y CrN/Cr con recubrimientos de cromo electrodepositado y pinturas tipo epoxy

Magda Torres¹, Yuri Chipatecua²,
Diana Maritza Marulanda Cardona³ y
Jhon Jairo Olaya Florez⁴

A comparative study of corrosion resistance in CrN and CrN/Cr coatings, electrodeposited chromium and epoxy paints

Magda Torres⁵, Yuri Chipatecua⁶,
Diana Maritza Marulanda Cardona⁷ y
Jhon Jairo Olaya Florez⁸

RESUMEN

En este trabajo se compara la resistencia a la corrosión de recubrimientos de CrN y CrN/Cr depositados con el sistema de *sputtering* con magnetron desbalanceado (UBM) con recubrimientos industriales de Cr y pinturas tipo epoxy. Los recubrimientos UBM fueron optimizados y producidos a temperatura ambiente y con una corriente de descarga de 400 mA. Se utilizó un flujo de Ar de 9 sccm y para la producción de CrN se activó el nitrógeno con un flujo de 3 sccm. Los tiempos de depósito se ajustaron para producir monocapas de CrN y multicapas a escala nanométrica manteniendo un espesor total de 1 μm y un periodo de 100 nm. A los recubrimientos obtenidos se les determinó su microestructura con microscopía electrónica de barrido (SEM), la textura y fases cristalinas con difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja (IR), y la resistencia a la corrosión se evaluó con ensayos de polarización potenciodinámica utilizando una solución de 0,5M H_2SO_4 y 0,05M KSCN. En general, las multicapas nanométricas mejoraron la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable, además se observó que los aceros A36 recubiertos con CrN pueden ser una alternativa para reemplazar a los aceros inoxidable en ambientes ácidos. Los mecanismos de corrosión para los recubrimientos producidos son discutidos en esta investigación.

Palabras clave: CrN, cromo duro, multicapas, corrosión, UBM.

Recibido: abril 20 de 2009

Aceptado: noviembre 15 de 2010

Introducción

En la actualidad colombiana la técnica más común para la obtención de los recubrimientos de cromo es la electroquímica debido a su bajo costo, alta eficiencia y la posibilidad de producción en masa. Sin embargo, presenta dificultades en el control del depósito y es am-

ABSTRACT

This work was aimed at comparing the corrosion resistance of CrN and CrN/Cr coatings deposited through unbalanced magnetron sputtering (UBM), Cr industrial coatings and epoxy paints. UBM coatings were optimised and produced at room temperature, using 400 mA discharge current. Ar and N_2 flow rates were set at 9 standard cubic centimetres per minute (SCCM) and 3 SCCM, respectively. Deposition times were set to produce CrN monolayers and nanometric multilayers having 1 μm total thickness and 100 nm period. Coating microstructure was determined through scanning electron microscopy as texture and crystalline phases were determined using x-ray diffraction and infrared spectroscopy. Corrosion resistance was studied with anodic polarisation tests using 0.5M H_2SO_4 and 0.05M KSCN solution. Nanometric multilayers improved stainless steel corrosion resistance and it was observed that coated CrN steel A36 could be an alternative for replacing stainless steel in acid environments. Corrosion mechanisms for the coatings so deposited are discussed.

Keywords: CrN, hard chromium, multilayer, corrosion, UBM.

Received: april 20th 2009

Accepted: november 15th 2010

Introduction

The electrochemical technique for producing chromium coatings is the most common one in Colombia (also called galvanoplasty) due to its low cost, high efficiency and mass production possibility. However, it is environmentally harmful and deposition conditions are

¹ Ingeniera Física. M.Sc., en Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Universidad Nacional de Colombia. mtorresluque@gmail.com

² Ingeniera Química, Universidad América, Bogotá, Colombia. M.Sc., en Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. ylchipatecuag@unal.edu.co

³ Ingeniera Electrónica. Candidata a Ph.D., en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. dmaritzamc@gmail.com

⁴ M.Sc., en Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia. Ph.D., en Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México. Universidad Nacional de Colombia. jjolayaf@unal.edu.co

⁵ Engineering Physics. M.Sc., In Materials and Processes, Universidad Nacional de Colombia. mtorresluque@gmail.com

⁶ Chemical Engineering, Universidad América, Bogotá, Colombia. M.Sc., In Materials and Processes, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. ylchipatecuag@unal.edu.co

⁷ Electronic Engineer. Ph.D., Student in Materials Science and Technology, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Universidad Nacional de Colombia. dmaritzamc@gmail.com

⁸ M.Sc., Materials and Processes, Universidad Nacional de Colombia. Ph.D., in Engineering, Universidad Nacional Autónoma de México. Universidad Nacional de Colombia. jjolayaf@unal.edu.co

En español

bientalmente nociva. Por esta razón se ha avanzado en el estudio de recubrimientos y técnicas de obtención que puedan sustituir al cromo duro sin sacrificar las ventajas mencionadas y mejorando de forma considerable algunas de sus propiedades más importantes, como su comportamiento frente a la corrosión (Alfonso, Torres *et al.*, 2009). Por otro lado, las empresas dedicadas a las galvanoplastias sienten cada vez más mayores presiones por parte de las autoridades ambientales para controlar la contaminación de las aguas residuales usadas en la fabricación de recubrimientos mediante procesos electroquímicos. Por ejemplo, el electrodepósito llamado cromo duro produce grandes volúmenes de desechos tóxicos que contaminan el agua y el aire. El Cr^{+6} que se usa en el depósito electroquímico ha sido confirmado como un cancerígeno en humanos, además constituye una gran fuente de contaminación ambiental en cada país (Alfonso, Torres *et al.*, 2009).

Debido principalmente a esto numerosos países eliminaron su uso en las pasadas décadas de los años ochenta y noventa. Existen varias alternativas para reemplazar los cromados electroquímicos, pero las que han recibido mayor atención son las relacionadas con los procesos PVD (deposición física en fase de vapor) y CVD (deposición química en fase de vapor). Entre los procesos PVD que pueden usarse para depositar el cromo está la técnica de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (Lee, 2006). Mediante esta técnica se pueden depositar capas monolíticas de Cr, CrN y multicapas de CrN/Cr a escala nanométrica que pueden tener una resistencia superior al desgaste y a la corrosión que las capas de cromo duro.

Los recubrimientos de CrN_x han venido reemplazando en muchas aplicaciones al TiN debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares, poseen mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas y tienen la ventaja de que las tasas de depósito para el CrN son hasta tres veces mayores que las del TiN (Olaya, Rodil *et al.*, 2005). Por otra parte, resultados preliminares han mostrado que el CrN tiene también alta densidad, lo cual significa una mejor resistencia a la corrosión comparada con las capas galvánicas, de tal manera que podría reemplazar el Cr duro electroquímico en algunas aplicaciones, debido principalmente a que el CrN tiene mayor dureza y excelente resistencia a la corrosión (Olaya, Rodil *et al.*, 2006).

Ahora bien, las multicapas a escala nanométrica logran aumentar considerablemente la resistencia a la corrosión, al desgaste y a la fatiga (Olaya, Rodil *et al.*, 2005). Esto es debido principalmente al aumento y a la interacción de las interfases, las que en la nanomulticapa parecen comportarse muy diferente a sus contrapartes en volumen o monocapa con mayor espesor (Flores, 2004; Kot, Rakowski *et al.*, 2008). En general, se conoce que en las nanomulticapas las interfaces impiden el desplazamiento de las dislocaciones, que son las generadoras de la deformación plástica de los materiales (Zhang y Liu, 2009). Asimismo, bloquean la propagación de microgrietas, responsables de la fractura de los cerámicos. Además en las multicapas se forma el proceso de renucleación, lo que permite disminuir el número de poros, permitiendo una mejor resistencia a la corrosión (Fontalvo, Daniel *et al.*, 2010).

Dentro de ese contexto, esta investigación busca estudiar el comportamiento a la corrosión de películas de CrN cristalinas y en multicapas de CrN/Cr a escala nanométrica depositadas con el sistema UBM, la cual ofrece como ventaja la posibilidad de variar de forma sistemática el bombardeo iónico (la energía y el flujo de iones) para lograr nanomulticapas de excelente calidad en cuanto a dureza, adherencia, tenacidad y densidad. Para determinar el

In English

difficult to control. This is why coatings and techniques for substituting hard chromium have been studied during the last few decades, trying to keep the technique's advantages but improving properties such as corrosion resistance (Alfonso, Torres *et al.*, 2009). On the other hand, industries using galvanoplasty are being pressed by environmental authorities to control contamination of the residual water used in the electrochemical manufacturing of coatings. For example, electrodeposited hard chromium produces highly toxic waste contaminating water and air. Cr^{+6} used in electrochemical deposition has been confirmed as being carcinogenic in humans and constitutes an environmental contamination source (Alfonso, Torres *et al.*, 2009).

This is why several countries eliminated its use back in the 1980s and 1990s. There are alternatives for replacing electrochemical chromium but the most studied ones are related to physical vapour deposition (PVD) and chemical vapour deposition (CVD). Amongst PVD processes, unbalanced magnetron sputtering (UBM) can be used for producing chromium (Lee, 2006). This technique allows depositing nanometric Cr, CrN monolayers and CrN/Cr multilayers having higher wear and corrosion resistance than hard chromium.

CrN_x coatings have replaced TiN coatings in several applications because their mechanical properties are similar, but CrN_x has better oxidation resistance at high temperatures and deposition rates are up to 3 times higher than TiN (Olaya, Rodil *et al.*, 2005). Preliminary studies have shown that CrN has high density leading to better corrosion resistance compared to galvanic layers so that CrN could replace electrochemical hard chromium, mainly because of its higher hardness and corrosion resistance (Olaya, Rodil, *et al.*, 2006).

Nanometric multilayers significantly increase corrosion, wear and fatigue resistance (Olaya, Rodil *et al.*, 2005). This is mainly due to nano-multilayer interface enhancement and interaction which behave differently regarding their volume or higher thickness monolayer counterparts (Flores, 2004; Kot, Rakowski *et al.*, 2008). It is known that nano-multilayers prevent dislocation movement as this produces plastic deformation in materials and the propagation of micro-cracks responsible for fractures in ceramics (Zhang and Liu, 2009). Re-nucleation present in multilayer structures reduces the amount of pores, thereby resulting in better corrosion resistance.

The aim of this research was thus to study the corrosion behaviour of UBM deposited nanometric scale crystalline CrN films and CrN/Cr multilayers. The advantage of using UBM was the possibility of systematically varying ionic bombardment (ion energy and flow) for producing high quality nano-multilayers regarding hardness, adhesion, toughness and density. Industrial coatings widely used in Colombia were used to determine CrN and CrN/CrN

En español

desempeño de los recubrimientos de CrN y CrN/Cr se utilizarán recubrimientos industriales de amplio uso en Colombia. De esta forma se podrá establecer la aplicabilidad de los recubrimientos producidos con el sistema UBM como una alternativa ambiental y eficiente para reemplazar los recubrimientos electroquímicos.

Desarrollo experimental

Producción de recubrimientos

Los recubrimientos de CrN y CrN/Cr fueron fabricados con el sistema de UBM utilizando un blanco de Cr (99,9%) de 10 cm de diámetro. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente, con una corriente de descarga de 400 mA y una potencia de descarga de ~ 150 W para producir Cr y ~ 160 W para monocapas de CrN. Se empleó un flujo de Ar de 9 sccm y para la producción de CrN se activó el nitrógeno con un flujo de 3 sccm. Todos los recubrimientos se depositaron con una distancia blanco – sustrato de 5 cm. El tiempo de depósito fue ajustado para que el espesor fuera de $\sim 1 \mu\text{m}$ en producir multicapas con un periodo de 20 nm. Con estas condiciones de depósito los recubrimientos presentaron la fase cristalina FCC y una adecuada adherencia a los sustratos. En los recubrimientos de CrN se depositó una película de Cr entre el sustrato y el recubrimiento para mejorar la adherencia. Los recubrimientos de CrN fueron depositados simultáneamente sobre los aceros AISI 304, ASTM A36 y silicio (100), y las multicapas nanométricas se depositaron sobre el acero AISI 304 y silicio (100). Previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener un acabado de brillo espejo, posteriormente fueron limpiados con ultrasonido en baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante 1 minuto cada uno. En la tabla 1 se presenta la composición química de los dos aceros utilizados.

Tabla 1. Composición química de los aceros utilizados como sustratos.

Acero	C	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Si	Fe
AISI 304	0,08	1,18	-	-	9,5	18,57	0,14	1,18	Bal
ASTM A36	0,260	1,3	0,04	0,5	-	-	-	0,4	Bal

Los recubrimientos electroquímicos de cromo duro fueron provistos por Alfacrom y el sistema de pintura, que tiene un imprimante epóxico rojo 137008 y esmalte uretano serie A36, fue suministrado y aplicado por SIKA Colombia. Ambos recubrimientos se depositaron sobre sustratos ASTM A36.

Con estos recubrimientos, y considerando una adecuada adherencia con los sustratos seleccionados, se seleccionaron los sistemas para evaluar la resistencia a la corrosión, tal como se muestra en tabla 2.

Tabla 2. Sistemas evaluados en los ensayos de corrosión

MUESTRA	COMBINACIÓN RECUBRIMIENTO / SUSTRATO
CrN/A36	CrN depositado sobre acero A36
CrN/SS	CrN depositado sobre acero AISI 304
CrN/Cr/SS	CrN/Cr depositado sobre acero AISI 304
Pintura	Pintura epóxica producida sobre acero A36
Cromo duro	Cromo electroquímico fabricado sobre acero A36

In English

coating performance. It was thus possible to establish UBM coating applicability as an efficient and environmental alternative for replacing electrochemical coatings.

Experimental setup

Coatings deposition

CrN and Cr coatings were produced through UBM using a 10 cm diameter chromium target (99.9 % purity). Working pressure was 5×10^{-1} Pa and all coatings were grown at room temperature using 400 mA discharge current and ~ 150 W discharge power for Cr deposition as ~ 160 W was the discharge power for CrN coatings. Ar and N_2 flow rates were set at 9 standard cubic centimetres per minute (sccm) and 3sccm, respectively. Target-sample distance was set at 5 cm and deposition time was adjusted to obtain $\sim 1 \mu\text{m}$ thickness for multilayers with 20 nm bilayer period.

The coatings obtained using such deposition conditions presented FCC crystalline phase and good substrate adherence. A Cr buffer layer was deposited before CrN layer to improve adhesion. CrN coatings were simultaneously deposited on steel (AISI 304, ASTM A36) and silicon (100) as nanometric multilayers were deposited on AISI 304 and silicon (100). Steel substrates were mirror polished and ultrasonically cleaned in acetone and alcohol in sequence for 1 min before being placed in the deposition chamber. Table 1 presents the chemical composition for the steel used as substrate.

Table 1. Chemical composition of the steels used as substrates

Steel	C	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Si	Fe
AISI 304	0.08	1.18	-	-	9.5	18.57	0.14	1.18	Bal
ASTM A36	0.260	1.3	0.04	0.5	-	-	-	0.4	Bal

Electrochemical coatings were provided by ALFACROM S.A. (Colombia) and the paint system was provided and applied by SIKA Colombia S.A.; it consisted of red epoxy resin (code 137008) and urethane enamel (A36 series). Both coatings were deposited on ASTM A36.

Corrosion resistance was evaluated in selected systems using these coatings and considering good substrate adherence, as shown in Table.2

Table 2. Systems used for corrosion studies

Sample	Coating/substrate
CrN/A36	CrN deposited on A36 steel
CrN/SS	CrN deposited on AISI 304steel
CrN/Cr/SS	CrN/Cr deposited on AISI 304steel
Paint	Epoxy paint on A36 steel
Hard chromium	Electrochemical chromium on A36 steel

Pruebas electroquímicas

Para evaluar la resistencia a la corrosión se realizaron ensayos de polarización. Para ello se utilizaron las recomendaciones de la norma ASTM G5 (ASTM G5-87, 1999) y se empleó un contraelectrodo de grafito de alta pureza y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE). El área de exposición de la muestra fue de 0,8 cm². Los experimentos se realizaron variando el potencial entre -0,3 y 1,0 V con una velocidad de 30 mV/min después de 45 minutos de inmersión en un electrolito de 0,5 M H₂SO₄ + 0,05 M KSCN (Chou, Yu *et al.*, 2003; Kaciulis, Mezzi *et al.*, 2006). Se obtuvieron velocidades y potenciales de corrosión mediante extrapolación de Tafel (Meas, 2008) usando un potenciostato-galvanostato marca Gamry Instruments referente 600.

La morfología de los productos de corrosión y la sección transversal de los recubrimientos cerámicos sobre sustratos de silicio se observó a través de SEM, con un equipo FEI Quanta 200 en alto vacío y a un voltaje de 30 kV, mientras que el estudio químico se realizó antes y después del ataque químico con el mismo equipo en modo EDS con un voltaje de 20 kV. Los espesores de las películas de CrN y CrN/Cr fueron medidos con un perfilómetro Dektak 150

Caracterización

Los recubrimientos fueron estudiados estructuralmente mediante XRD en un equipo X-pertPro Panalytical en los modos de haz rasante y Bragg-Brentano con la línea monocromática α del cobre (1,540998Å) trabajando a 45 kV y 40 mA y mediante IR, en un equipo IR Perkin Elmer Paragon 500.

Resultados y discusión

En la figura 1 se presentan los espectros de XRD para los recubrimientos de CrN/SS, CrN/Cr/SS y cromo duro. En el espectro del recubrimiento de CrN se caracteriza por la presencia de la orientación preferencial (111) de la fase FCC del NaCl (Barshilia, Selvakumar *et al.*, 2006; Inoue, Okada *et al.*, 2002). En las multicapas de CrN/Cr se observa la presencia de CrN con la fase FCC, con orientación mixta de (200) y (111); además aparece la fase cúbica centrada en el cuerpo de Cr con orientación preferencial (110) (Saravanan y Mohan, 2009).

En la figura 2 se ofrece el espectro de infrarrojo del sistema de pinturas. En el espectro se observan los picos de los grupos funcionales alcohol (3364,2 cm⁻¹) y epóxico (1240,4 cm⁻¹ y 1111,9 cm⁻¹) propios del imprimante epóxico, y además se observan los grupos funcionales aromático (1637,4 cm⁻¹ y 1519,5 cm⁻¹) y éster (1724,4 cm⁻¹), componentes básicos del esmalte uretano. Los otros picos se presentan debido a alargamiento o flexión de grupos funcionales orgánicos más comunes, como alquenos (876,4 cm⁻¹), o enlaces sencillos de carbono con hidrógeno (2926,1 cm⁻¹, 2858,4 cm⁻¹ por alargamiento y 1454,1 cm⁻¹, 1380,1 cm⁻¹ por flexión), presentes en ambos componentes del sistema (Silverstein, 2005, pp. 71-111).

La microestructura transversal de los recubrimientos se observa en las figuras 3 (a) y (b). La figura 3(a) muestra la monocapa de CrN, que corresponde a una película densa de granos columnares, homogénea y compacta. En la figura 3(b), que corresponde a la película CrN/Cr depositada con 20 nanocapas, se aprecian las capas homogéneas y un crecimiento columnar de granos no equiaxiales desde la interface, que no se interrumpe con el cambio de capa.

Electrochemical test

Corrosion resistance was evaluated by polarisation test using ASTM G5 standard reference (ASTM G5-87, 1999). A saturated calomel electrode (SCE) and high purity graphite were used as reference and counter electrodes, respectively. The exposed area was 0.8 cm². After 45 minutes of immersion in a 0.5M H₂SO₄ + 0.05M KSCN electrolyte, scans were conducted in the -0.3 to 1.0 V range, having a 30 mV/min potential sweep (Chou, Yu *et al.*, 2003; Kaciulis, Mezzi *et al.*, 2006). Corrosion velocity and potential were obtained by Tafel's extrapolation (Meas, 2008) using a Gamry reference 600 potentiostat-galvanostat

The corrosion products and cross-sectional morphology of coatings grown on silicon were studied using a FEI-KUANTA 200 scanning electron microscope (SEM) operating at 30 kV. Chemical studies before and after chemical attack were performed using the same equipment operating at 20 kV in EDS mode. Coating thickness was measured using a DEKTAK 150 profilometer.

Characterisation

Coatings were structurally studied by x-ray diffraction (XRD) using an X-PertPro analytical system in the grazing incidence and Bragg-Brentano configurations and using monochromatised CuK α radiation (1.540998 Å) working at 45 kV and 40 mA. Infrared studies were performed on IR Perkin Elmer Paragon 500 equipment.

Results and discussion

Figure 1 presents XRD patterns for CrN/SS, CrN/Cr/SS and hard chromium coatings. The CrN pattern was characterised by FCC NaCl phase (Barshilia, Selvakumar *et al.*, 2006; Inoue, Okada *et al.*, 2002) preferential orientation (111). The presence of CrN (200) and (111) and Cr BCC phase with preferential orientation (110) was observed for CrN/Cr multilayers (Saravanan and Mohan, 2009).

Figure 2 shows IR spectrum for paints. Alcohol (3,364.2 cm⁻¹) and epoxy (1,240.4 cm⁻¹ and 1,111.9 cm⁻¹) functional group peaks were observed; these are characteristic for epoxy resin. Aromatic (1,637.4 cm⁻¹ and 1,519.5 cm⁻¹) and ester (1,724.4 cm⁻¹) functional groups which are basic components of urethane enamel were also observed. Other peaks were present due to enlargement or flexion of more common organic functional groups such as alkenes (876.4 cm⁻¹) or single carbon-hydrogen bonds (2,926.1 cm⁻¹, 2,858.4 cm⁻¹ by enlargement and 1,454.1 cm⁻¹, 1,380.1 cm⁻¹ by flexion) which are present in both system components (Silverstein, 2005, pp. 71-111).

Cross-sectional microstructure is shown in Figure 3. Figure 3(a) shows CrN monolayer presenting a dense film of compact columnar grains. Figure 3(b) corresponds to CrN/Cr deposited with 20 nanolayers, homogeneous layers and columnar growth being observed with no equiaxial grains, starting from the interface without interruption when changing layer.

En español

Las películas blancas corresponden al Cr y las películas grises al CrN.

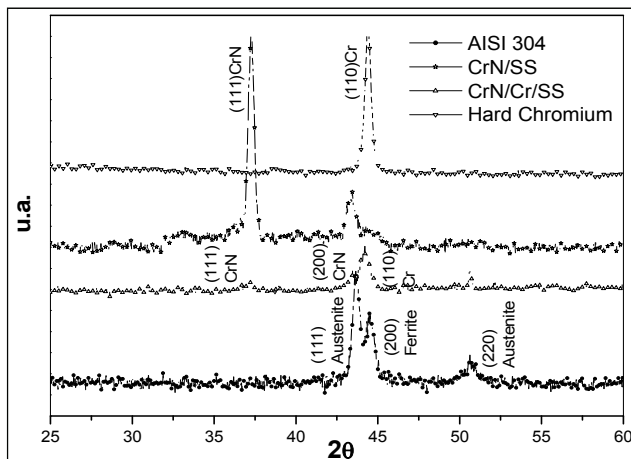


Figura 1. Patrón de difracción

In English

White films correspond to Cr and gray to CrN.

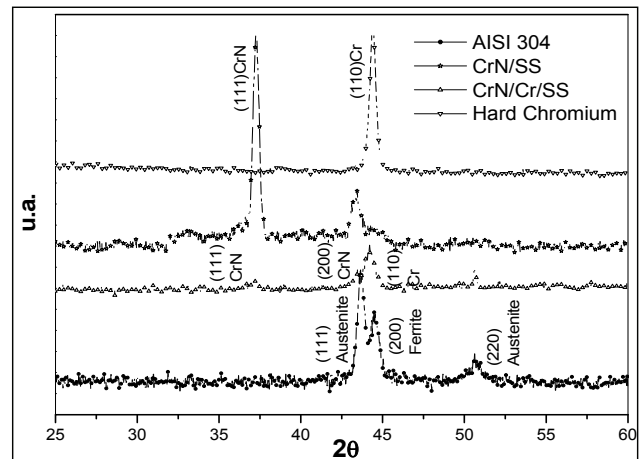


Figure 1. Diffraction pattern

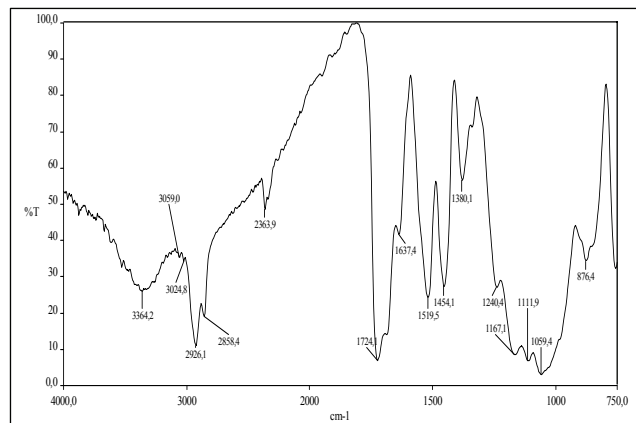


Figura 2. Espectro IR para el sistema de pintura

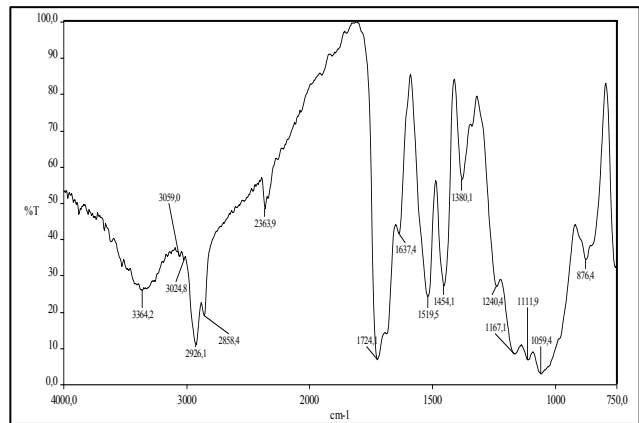


Figure 2. IR spectrum for paint system

La figura 4 presenta la microestructura de la superficie de los recubrimientos de CrN, CrN/Cr y cromo duro. Cada recubrimiento exhibe diferente morfología, por ejemplo, los recubrimientos de Cr duro denotan estructura nodular y la mayor rugosidad, mientras que las películas obtenidas por UBM son más homogéneas y menos rugosas. Esto es debido, seguramente, al proceso de fabricación que presentan estos recubrimientos. Los recubrimientos producidos por UBM son obtenidos con una mayor movilidad de los átomos superficiales y en una atmósfera de vacío que disminuye las impurezas en los depósitos (Ahn, Choi *et al.*, 2002). Esto favorece la formación de películas de mayor densidad, tamaño de grano más pequeño y menor rugosidad.

En la figura 5 se despliegan los resultados de los ensayos de polarización potenciodinámica (polarización Tafel), y en la tabla 3 los del potencial y la densidad de corriente para los cinco sistemas de estudio. En general, los recubrimientos de CrN redujeron las densidades de corriente de ambos aceros (A36 y AISI 304); sin embargo, no presentó la mejor protección a la corrosión. Esto puede ser atribuido a que los recubrimientos cerámicos obtenidos por PVD como el CrN generalmente exhiben microestructura columnar, defectos y poros que los hace permeables, lo cual acelera la corrosión por picadura al formarse un par galvánico: recubrimiento noble - sustrato activo (Kaciulis, Mezzi *et al.*, 2006; Liu, Bi *et al.*, 2003; Bertrand, Mahdjoub *et al.*, 2000).

Figure 4 presents CrN, CrN/Cr and hard chromium coating surface microstructure. Each coating revealed different morphology; for example, hard chromium coatings presented nodular structure and high roughness, while UBM-deposited coatings were more homogeneous and less rough. This was possibly due to deposition parameters. UBM-deposited coatings were produced with higher adatom mobility in high vacuum which decreases impurities (Ahn, Choi *et al.*, 2002).

This promotes formation of more dense and less rough films. Potentiodynamic polarisation test results (Tafel polarisation) are shown in Figure 5. Table 3 presents potential and current density for the systems studied. CrN coatings reduced current density for both steels (A36 and AISI 304); however, they did not improve corrosion protection. This could have been due to the porous columnar microstructure obtained for CrN films that is common for PVD coatings and makes them permeable, resulting in accelerated pitting corrosion by the formation of a galvanic pair: noble coating – active substrate (Kaciulis, Mezzi *et al.*, 2006; Liu, Bi *et al.*, 2003; Bertrand, Mahdjoub *et al.*, 2000).

En español

In English

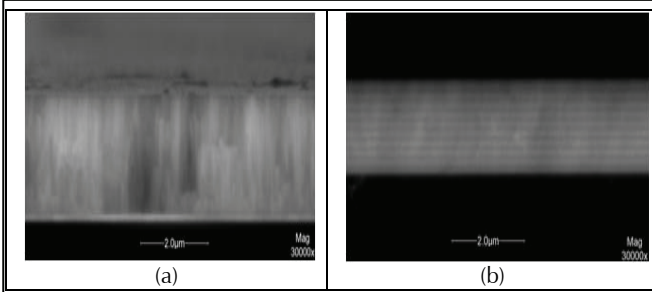


Figura 3. Microestructura transversal de los recubrimientos a) CrN y b) CrN/Cr
Figure 3. Coatings cross-sectional microstructure a) CrN, b) CrN/Cr

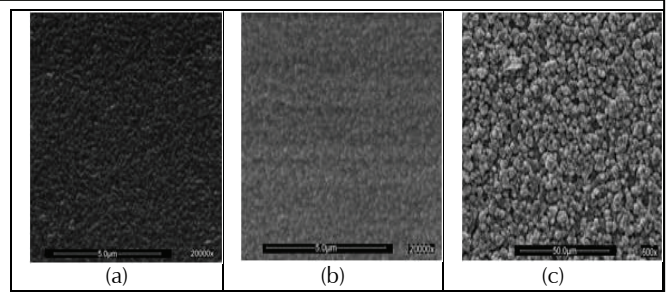


Figura 4. Micrografía de la superficie (a) Monocapas de CrN, (b) Multicapas CrN/Cr/SS y (c) Cromo duro
Figure 4. Surface micrograph (a) monolayer CrN, (b) multilayer CrN/Cr/SS and (c) hard chromium

Por otro lado, se observan los menores valores de I_{corr} en los sistemas CrN/Cr/SS y las pinturas. El adecuado comportamiento de las multicapas nanométricas puede ser consecuencia de la continua renucleación que se genera capa a capa, lo que disminuye en cierta medida las longitudes de los poros y reduce los caminos para que la solución ácida llegue hasta el sustrato. Ahora bien, las pinturas presentaron los menores valores de I_{corr} que es la respuesta directa a su composición química orgánica, la cual es inerte a varios medios corrosivos. Estas mediciones deben ser complementadas con ensayos de pérdida de peso y otras técnicas electroquímicas para estudiar su comportamiento con periodos mayores de tiempo y en otros ambientes corrosivos. Los recubrimientos de cromo duro no mejoraron la resistencia a la corrosión de los aceros A36, probablemente debido al alto grado de porosidad que caracterizan estos recubrimientos. Sin embargo, es posible que los recubrimientos de cromo duro mejoren la durabilidad de estos aceros en otros ambientes de corrosión, lo cual será evaluado en trabajos futuros.

La figura 6 expone la morfología de los recubrimientos después de los ensayos de corrosión. En la figura 6(a) y 6(b) se aprecian productos de corrosión del acero sobre defectos del recubrimiento. A través de dichos defectos la solución corrosiva se difunde hacia el sustrato para que se corra la interfase película-sustrato y la pérdida de adherencia (Liu, Bi *et al.*, 2003).

Este fenómeno es conocido como par galvánico, y se favorece a consecuencia de la diferencia del valor de E_{corr} entre el recubrimiento y el acero. Por otro lado, en la figura 6(c) se evidencia que el recubrimiento de cromo duro ha sido totalmente corroído por la solución ácida, lo cual recomienda la no aplicación de este recubrimiento en medios ácidos.

On the other hand, CrN/Cr/SS and paints presented lower I_{corr} values. The good behaviour of nanometric multilayers was probably due to the re-nucleation generated layer by layer that reduced the size and amount of pores reducing paths for the acid solution to reach the substrate. Paints presented lower I_{corr} values which were a direct response to their organic chemical composition, which is inert to several corrosion environments. These measurements need to be complemented by loss weight tests and other electrochemical techniques for studying their behaviour for longer periods of time in different corrosive environments. Hard chromium coatings did not improve steel A36 corrosion resistance, probably due to the high porosity common for these coatings. Nevertheless, hard chromium coatings could improve steel durability in different corrosion environments, which needs further investigation.

Figure 6 presents coating morphology after corrosion tests. Figure 6 (a) and 6(b) show steel corrosion products on coating defects. Corrosive solution becomes diffused towards the substrate through these defects, producing film-substrate interface corrosion and loss of adhesion (Liu, Bi *et al.*, 2003).

This phenomenon is known as galvanic pair and is formed as a consequence of E_{corr} disparity between coating and steel. Figure 6(c) clearly shows total hard chromium coating corrosion because of the acid solution, thereby recommending that this coating not be applied to acid environments.

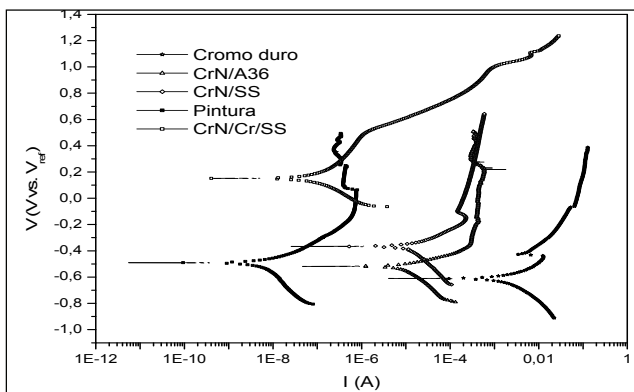


Figura 5. Ensayos de polarización potenciodinámica utilizando una solución de 0,5 M H₂SO₄ + 0,05 M KSCN

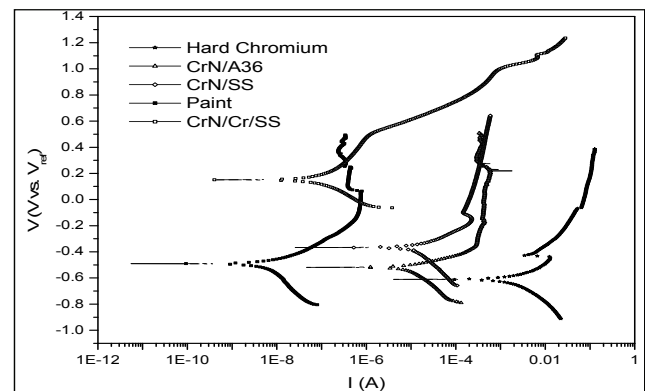


Figure 5. Potentiodynamic polarisation tests using 0.5 M H₂SO₄ + 0.05M KSCN solution

En español

In English

Tabla 3. Resultados de los ensayos polarización Tafel para los sustratos y los recubrimientos de CrN, CrN/Cr, Cr duro y pintura.

Table 3 Tafel polarisation tests for substrates and CrN, CrN/Cr, Cr, hard chromium and paint

Muestra	$I_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr}(mV)$
AISI304	$8,1 \times 10^{-6}$	-403
ASTM A36	31×10^{-6}	-505
CrN/A36	$11,2 \times 10^{-6}$	-518
CrN/SS	20×10^{-6}	-367
CrN/Cr/SS	$0,227 \times 10^{-6}$	151
Cromo duro	$4,45 \times 10^{-3}$	-610
Pintura	$8,25 \times 10^{-9}$	-492

Sample	$I_{corr}(A/cm^2)$	$E_{corr}(mV)$
AISI304	8.1×10^{-6}	-403
ASTM A36	31×10^{-6}	-505
CrN/A36	11.2×10^{-6}	-518
CrN/SS	20×10^{-6}	-367
CrN/Cr/SS	0.227×10^{-6}	151
Hard chromium	4.45×10^{-3}	-610
Paint	8.25×10^{-9}	-492

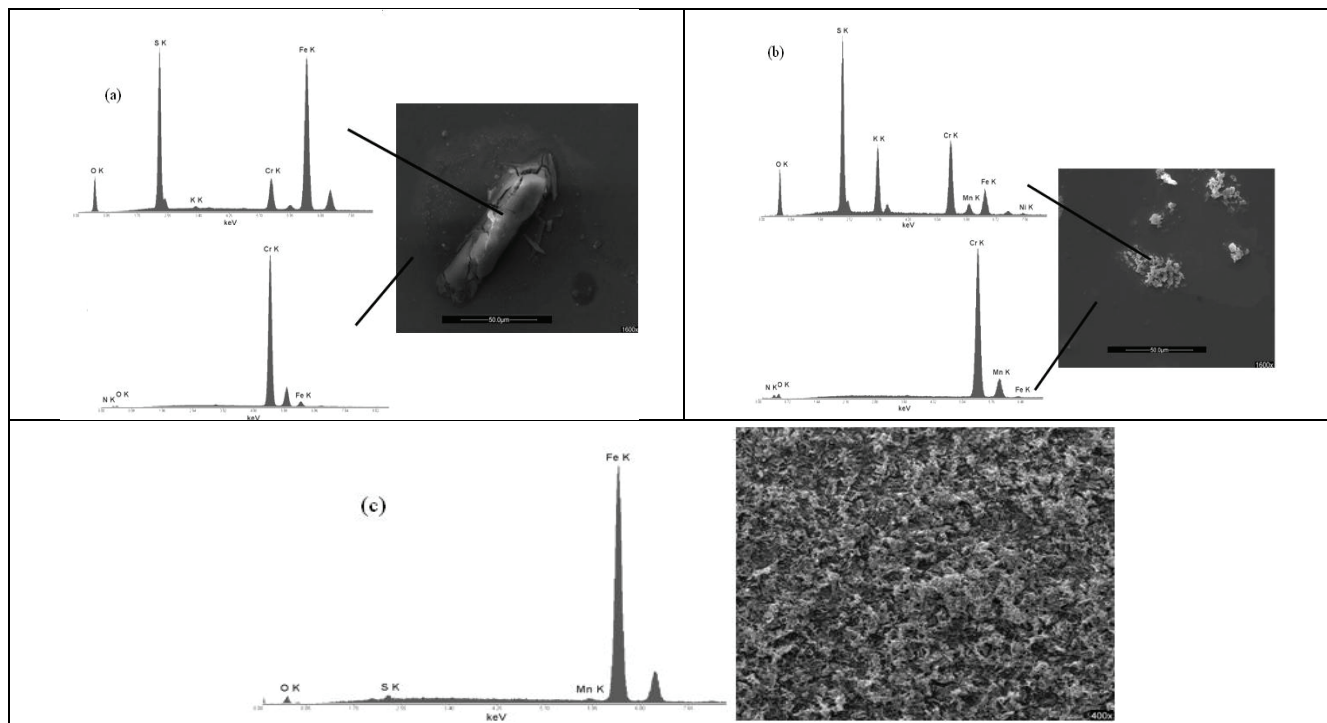


Figura 6. Morfología y análisis químico de algunos productos de corrosión en las muestras (a) CrN/A36, (b) CrN/SS y (c) Cromo duro
Figure 6. Morphology and chemical analysis of corrosion products (a) CrN/A36, (b) CrN/SS and (c) hard chromium

Conclusiones

En este trabajo se lograron producir con éxito los recubrimientos duros de CrN y CrN/Cr con la técnica de *sputtering* con magnetrón desbalanceado. Se demostró que producir recubrimientos con varias capas de Cr y CrN a escala nanométrica mejoran la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables y pueden ser usados como una alternativa ambiental y eficiente para reemplazar en algunas aplicaciones los recubrimientos de cromo duro producidos por medios electro-químicos. Otra alternativa de aplicación industrial es utilizar los aceros A36 recubiertos con CrN para reemplazar los aceros inoxidables en ambientes ácidos.

En general el proceso de corrosión en los recubrimientos se produce cuando la solución corrosiva se difunde a través de los defectos del recubrimiento y de esta forma se genera una corrosión localizada debido a la diferencia de potencial entre el recubrimiento y el sustrato, lo que genera un ataque acelerado en la

Conclusions

CrN and CrN/Cr coatings were successfully produced using the unbalanced magnetron sputtering technique. Stainless steel corrosion resistance was improved using nanometric Cr and CrN coatings and they are thus proposed as an environmental alter-native for replacing electrochemical hard chromium in some applications. Another alternative for industrial applications is the use of CrN coated steel A36 as a replacement for stainless steel in acid environments.

Corrosion was produced in the coatings when the corrosive solution diffused through coating defects thereby generating localised corrosion because of the potential disparity between coating and substrate. This led to an accelerated attack on the film-substrate interface and subsequent coating delamination.

En español

interface película-sustrato y posteriormente la delaminación del recubrimiento.

Las pinturas presentaron el mejor desempeño para ser aplicados en medios ácidos y en las condiciones de ensayo de esta investigación. Sin embargo, se recomienda hacer mediciones complementarias para evaluar su desempeño variando la temperatura y el tiempo del ensayo de corrosión.

Agradecimientos

Los autores agradecen el soporte económico de Colciencias en el proyecto CT-206-2006 y DIB-UNAL a través del proyecto 21101009338.

Bibliografía / References

- Ahn, S. H., Choi, Y. S. Kim, J. G., Han, J. G., A study on corrosion resistance characteristics of PVD Cr-N coated steels by electrochemical method., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 150, No. 2-3, 2002, pp. 319-326.
- Alfonso, J. E., Torres, J., Cárdenas, E.M., Torres, M.M., Olaya, J.J., Marco, J.F., Crecimiento y caracterización de películas de Cr mediante pulverización catódica magnetron RF., *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, Vol. S1, No. 3, 2009, pp. 969-972.
- ASTM G5-87, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, 1999: Philadelphia.
- Barshilia, H. C., Selvakumar, N. Deepthi, B. Rajam, K. S., A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201, No. 6, 2006, pp. 2193-2201.
- Bertrand, G., Mahdjoub, H., Meunier, C., A study of the corrosion behaviour and protective quality of sputtered chromium nitride coatings., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 126 No. 2-3, 2000, pp.199-209.
- Chou, W.-J., Yu, G.-P., Huang, J.-H., Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 167, No. 1, 2003, pp. 59-67.
- Flores, M., Multicapas de TiN/Ti depositadas por espurreo asistido con campos magnéticos variables., en *Instituto de Investigación en Materiales*, 2004, Universidad Nacional Autónoma de México: México, D.F. pp. 192.
- Fontalvo, G. A., Daniel R., Mitterer, C., Interlayer thickness influence on the tribological response of bi-layer coatings., *Tribology International*, Vol. 43, 2010, pp.108-112.
- Inoue, S., Okada, F., Koterazawa, K., CrN films deposited by rf reactive sputtering using a plasma emission monitoring control., *Vacuum*, Vol. 66, 2002, pp. 227-231.
- Kaciulis, S., Mezzi, A., Montesperelli, G., Lamastra, F., Rapone, M., Casadei, F., Valente, T., Gusmano, G., Multi-technique study of corrosion resistant CrN/Cr/CrN and CrN : C coatings., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201 No. 1-2, 2006, pp. 313-319.

In English

Paints presented the best performance in acid environments in the test conditions used in this research. However, further measurements are needed to evaluate their performance when temperature and corrosion test time are varied.

Acknowledgments

This research was carried out with financial support provided by the Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología (COLCIENCIAS) through projects CT 206-2006 and Universidad Nacional de Colombia DIB grant 21101009338

- Kot, M., Rakowski, W. A., Major, L., Effect of bilayer period on properties of Cr/CrN multilayer coatings produced by laser ablation., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 202, 2008, pp. 3501-3506.
- Lee, C. K., Electrochemical behaviour of chromium nitride coatings with various preferred orientations deposited on steel by unbalanced magnetron sputtering., *Materials Science & Technology*, Vol. 22, No. 6, 2006, pp. 653-660.
- Liu, C., Bi, Q., Leyland, A. Matthews, A., An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution: Part II.: EIS interpretation of corrosion behaviour., *Corrosion Science*, Vol. 45, No. 6, 2003, pp. 1257-1273.
- Meas, Y., Técnicas electroquímicas de corriente directa para la determinación de la velocidad de la corrosión, en *Técnicas electroquímicas para el estudio de la corrosión*, Juan Genescá Llongueras, Editor. 2008: Querétaro, México.
- Olaya, J. J., Rodil, S. E. Muhl, S., Sánchez, E., Comparative study of chromium nitride coatings deposited by unbalanced and balanced magnetron sputtering., *Thin Solid Films*, Vol. 474 No. 1-2, 2005, pp. 119-126.
- Olaya, J. J., Rodil, S. E. Muhl, S., Huerta, L., Influence of the energy parameter on the microstructure of chromium nitride coatings., *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200 No. 20-21, 2006, pp. 5743-5750.
- Saravanan, G., Mohan, S., Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques., *Corrosion Science*, Vol. 51, No. 1, 2009, pp. 197-202.
- Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D., *Infrared spectrometry, en Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, Editor. 2005. p. 71 - 111.
- Zhang, X-h., Liu, D-x., Effect of TiN/Ti multilayer on fretting fatigue resistance of Ti-811 alloy at elevated temperature., *Transactions of Nonferrous Metal Society of China*. Vol. 19, 2009, pp. 557-562.