

En español

Evaluación de la resistencia a la corrosión de multicapas de Cr/CrN depositadas con UBM

Yuri Lizbeth Chipatecua Godoy¹, Diana Maritza Marulanda Cardona², Jhon Jairo Olaya Flórez³

RESUMEN

En este artículo se evalúa la resistencia a la corrosión de los recubrimientos en multicapa de Cr/CrN depositados mediante la técnica de *sputtering* con magnetrón desbalanceado, UBM. Los recubrimientos se produjeron a temperatura ambiente, con corriente de descarga de 400 mA y flujos de Ar de 9 sccm y de N₂ de 3 sccm. El espesor total de los recubrimientos depositados sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100) se varió entre 0,2 y 3 µm, al igual que el periodo de la bicapa, que estuvo entre 20 y 200 nm. La microestructura y composición química de los recubrimientos se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), y la textura y fases cristalinas con difracción de rayos X (XRD), antes y después de las pruebas de corrosión, las cuales se realizaron con ensayos de polarización potenciodinámica empleando una solución de 0,5M H₂SO₄ + 0,05M KSCN. Los recubrimientos con menor periodo de la bicapa presentaron la mejor resistencia a la corrosión y su mecanismo de corrosión se discute en este estudio.

Palabras claves: *sputtering* con magnetrón desbalanceado, polarización potenciodinámica, películas delgadas, resistencia a la corrosión, Cr/CrN.

Recibido: octubre 16 de 2009

Aceptado: enero 24 de 2011

Introducción

El desarrollo industrial demanda cada vez más mejores propiedades de los materiales que se adapten a sus condiciones de operación y aplicaciones, siendo necesario mejorar la tecnología de manufactura, los procesos, o modificar la superficie de los materiales. En Colombia se emplean procesos electroquímicos para la producción de recubrimientos duros de cromo por su bajo costo, alta eficiencia y posibilidad de producción en masa. Sin embargo, estos métodos generan alta contaminación hídrica y atmosférica, además de los problemas cancerígenos del precursor Cr⁺⁶ (Guilemany *et al.*, 2006; Olaya *et al.*, 2005).

In English

Evaluating the corrosion resistance of UBM-deposited Cr/CrN multilayers

Yuri Lizbeth Chipatecua Godoy,⁴ Diana Maritza Marulanda Cardona⁵, Jhon Jairo Olaya Flórez⁶

ABSTRACT

This work was aimed at evaluating the corrosion resistance of multilayer Cr/CrN coatings deposited by the unbalanced magnetron sputtering (UBM) technique. Coatings were produced at room temperature using 400 mA discharge current, 9 sccm argon flow and 3 sccm nitrogen flow. The total thickness of coatings deposited on AISI 304 stainless steel and silicon (100) varied between 0.2 a 3 µm as bilayer period varied between 20 and 200 nm. Coating microstructure and chemical composition was studied through scanning electron microscopy (SEM) and texture and crystalline phases were analysed by X-ray diffraction (XRD) before and after corrosion tests which were carried out by potentiodynamic polarisation using 0.5 M H₂SO₄ + 0.05M KSCN solution. Lower bilayer period coatings presented better corrosion resistance and their corrosion mechanism is discussed in this article.

Keywords: Unbalanced magnetron sputtering, potentiodynamic polarisation, thin film, corrosion resistance, Cr/CrN.

Received: october 16th 2009

Accepted: january 24th 2011

Introduction

Industrial development demands properties for materials which fulfil operating conditions and application requirements, thereby leading to the need for improving manufacturing technology or modifying materials' surfaces. Electrochemical processes are used in Colombia for producing hard coatings due to their low cost, high efficiency and mass production potential. However, these methods produce environmental contamination and carcinogenic problems produced by hexavalent chromium (Cr⁺⁶) precursor (Guilemany *et al.*, 2006; Olaya *et al.*, 2005).

¹ B.Sc., Ingeniería química. M.Sc. En Materiales y Procesos, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. yurilcg@yahoo.com

² B.Sc. Ingeniería electrónica. Candidata a Ph.D. en Ciencia y Tecnología de Materiales, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. dmaritzamc@gmail.com

³ B.Sc., Ingeniería Metalúrgica. Ph.D. En Ingeniería, Universidad Autónoma de México. Profesor asistente, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia. jjo-olaya@unal.edu.co

⁴ B.Sc., Chemical Engineering. M.Sc. in Materials and Processes, Mechanical and Mechatronics Engineering Department, Engineering Faculty, Universidad Nacional de Colombia. yurilcg@yahoo.com

⁵ B.Sc. Electronic Engineering. Candidate a Ph.D. in Science and Technology of Materials, Mechanical and Mechatronics Engineering Department, Engineering Faculty, Universidad Nacional de Colombia. dmaritzamc@gmail.com

⁶ B.Sc., Metallurgic Engineering. Ph.D. in Engineering, Universidad Autónoma de México. Assistant professor, Mechanical and Mechatronics Engineering Department, Engineering Faculty, Universidad Nacional de Colombia. jjo-olaya@unal.edu.co

En español

Actualmente se cuenta con diversas alternativas para sustituir estos procesos electroquímicos, dentro de los que se encuentran los procesos PVD (deposición física en fase vapor) y CVD (deposición química en fase vapor) (Nordin, Merja et al., 1999).

Dentro de los procesos PVD ampliamente usados para mejorar las propiedades mecánicas y otras de un gran número de materiales de ingeniería (Olaya et al., 2006; Romero et al., 2004), se encuentra la técnica de *sputtering* con magnetrón desbalanceado (UBM), mediante la cual se puede obtener diferentes fases de CrN_x dependiendo del grado de presión parcial del gas reactivo (N₂) y control de los distintos parámetros de proceso, con lo que es posible controlar las propiedades de los recubrimientos (Olaya et al., 2005). Con este sistema es posible mantener un buen *sputtering* del blanco y al mismo tiempo aumentar la densidad de corriente iónica hacia el sustrato con una configuración del campo magnético diferente, el llamado modo desbalanceado. La diferencia principal entre un magnetrón convencional y el desbalanceado, es el grado de confinamiento al cual se encuentra sometido el plasma. En el sistema convencional sólo una pequeña región en frente del blanco contiene un plasma denso. Por lo tanto, sólo esta parte recibe un alto bombardeo iónico (Olaya et al., 2005), mientras que en el modo desbalanceado algunas de sus líneas magnéticas se dirigen hacia el sustrato, permitiendo de esta forma que un número de electrones que se encuentran confinados en el blanco pueden seguir en forma de trayectorias helicoidales las líneas de campo magnético, en dirección al sustrato. Estos electrones arrastran iones del blanco hacia el sustrato por atracción coulombiana, logrando así una mayor densidad de corriente iónica sobre el sustrato, lo que ha demostrado ser eficiente para modificar la microestructura de las películas y en particular para formar depósitos con mayor densidad y menor rugosidad. Estudios del efecto del mayor bombardeo iónico sobre la micro-estructura de las películas utilizando el magnetrón desbalanceado han demostrado mejoras en la adherencia y la resistencia de los depósitos (Olaya et al., 2005). Este desarrollo permite obtener estructuras densas a bajas temperaturas, las cuales pueden incrementar la vida útil del conjunto recubrimiento/sustrato al estar sometido a altas tasas de desgaste, fatiga y corrosión (Olaya et al., 2005).

Los recubrimientos duros PVD basados en nitruros de metales de transición incrementan significativamente el tiempo de vida útil y la calidad de servicio de los sustratos de acero, obteniendo baja fricción, mejor estabilidad térmica y mayor resistencia a la corrosión en diferentes entornos (Kot et al., 2008; Lamastra et al., 2006; Kaciulis et al., 2006). Sin embargo, el ataque del medio corrosivo puede ser severo debido a defectos del recubrimiento tales como microgrietas, poros, *pinholes*, límites de grano, etc., creando caminos directos de difusión al sustrato que afectan el comportamiento electro-químico de los recubrimientos (Kot, et al., 2008; Barata et al., 2001; Panjan et al., 2010; Ahn et al., 2003). Con el objetivo de minimizar estos defectos en los nanorecubrimientos, en los últimos años se han desarrollado multicapas de períodos nanométricos, es decir, el espesor de cada capa tiene un espesor menor a 100 nm, con lo que se mejoran las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión respecto a las monocapas, debido a la reducción de esfuerzos residuales, grietas transversales y movimiento de las dislocaciones en los recubrimientos, con lo que se incrementa la dureza y tenacidad del recubrimiento (Kot et al., 2008; Xin et al., 2009; Rebholz et

In English

Several alternatives are used today for replacing electrochemical processes such as physical vapor deposition (PVD) and chemical vapor deposition (CVD) (Nordin et al., 1999).

Unbalanced magnetron sputtering (UBM) is widely used (amongst PVD techniques) for improving several engineering materials' mechanical and other properties (Olaya et al., 2006; Romero et al., 2004).

This technique enables different CrN_x phases to be obtained, depending on reactive gas (N₂) and controlling process parameters allowing coating properties to be controlled (Olaya et al., 2005). It is also possible to maintain high target sputtering and increase ion current towards substrate through the unbalanced mode.

The main difference between a conventional magnetron and an unbalanced one is plasma confinement. A small region in front of the target surface in a conventional system has dense plasma; this means that only this region receives high ionic bombardment (Olaya et al., 2005). Magnetic lines are directed towards the substrate in an unbalanced system allowing electrons to reach the substrate following helicoidal paths.

The electrons drag ions from the target toward the substrate because of coulomb attraction, and thus a major ionic current density is reached on the substrate surface. The resulting ionic bombardment has proved to be efficient in modifying film microstructure and obtaining major density and less film roughness (Olaya et al., 2005).

Studies on the effect of high ionic bombardment on film microstructure using UB have shown improved adherence and coating resistance (Olaya et al., 2005). The system leads to dense structures being obtained at low temperatures, which may increase coating/substrate lifetime when applied to high rate wear, corrosion and fatigue (Olaya et al., 2005)

Metal nitride-based PVD coatings significantly increase steel substrate lifetime and service quality, thereby obtaining low friction, thermal stability and high corrosion resistance in different environments. (Ahn et al., 2003).

al., 1999). Así, las multicapas son ampliamente usadas en la industria metalúrgica, mecánica, óptica y de semiconductores a causa del incremento de la resistencia al desgaste y a la corrosión (Ahn et al., 2003).

El objetivo del presente estudio es evaluar el comportamiento a la corrosión de las multicapas de Cr/CrN a escala nanométrica depositadas mediante el sistema UBM, correlacionándolo con la variación en el período de la bicapa, el espesor total del recubrimiento y la microestructura de la multicapa.

Desarrollo experimental

Depósito de recubrimientos

Los recubrimientos de Cr/CrN fueron producidos mediante el sistema de *sputtering* con magnetrón desbalanceado, empleando un blanco de cromo (99,99% de pureza) de 10 cm de diámetro y una distancia blanco-sustrato de 5 cm. En el depósito de películas de Cr se empleó un flujo de argón de 9 sccm y para la producción de CrN se activó el nitrógeno con flujo de 3 sccm. Para generar el plasma se utilizó una presión de trabajo de 5×10^{-1} Pa, con el sustrato a temperatura ambiente, corriente de descarga de 400 mA y potencia de descarga de ~150W.

Se depositaron nueve sistemas de multicapas variando el período (N) y el espesor, como se detalla en la tabla 1. La primera película del período fue de Cr y la segunda de CrN, las cuales fueron depositadas de forma continua hasta lograr completar el espesor total del recubrimiento. Los recubrimientos fueron depositados simultáneamente sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100) con 99,99% de pureza. Previo al depósito, los sustratos de acero fueron pulidos hasta obtener acabado de brillo espejo, posteriormente se limpiaron ultrasónicamente en baños de acetona e isopropanol sucesivamente durante dos minutos cada uno. En la tabla 2 se presenta la composición química del acero AISI 304.

Pruebas electroquímicas

La resistencia a la corrosión de las multicapas de Cr/CrN se evaluó con ensayos de polarización potenciodinámica basados en las recomendaciones de la norma ASTM G5 (ASTM G5, 2004). Un electrodo de calomel saturado (SCE) y un electrodo de grafito de alta pureza se emplearon como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Para evitar caída de diferencia óhmica los electrodos fueron ubicados en posiciones fijas en la celda de prueba.

Tabla 1. Parámetros de depósito de las multicapas Cr/CrN.

Muestra	Número de períodos (N)	Período (nm)	Espesor total (μm)
M1	1	200	0,2
M2	2	100	0,2
M3	10	20	0,2
M4	5	200	1
M5	10	100	1
M6	50	20	1
M7	15	200	3
M8	30	100	3
M9	150	20	3

El área de exposición de la muestra fue de 0,79 cm². Las prue-

The aim of this work was to study the corrosion behaviour of Cr/CrN multilayers deposited by the UBM system and the relationship with bilayer period, total thickness and multilayer microstructure.

Experimental development

Coating deposition

Cr/CrN coatings were produced by UBM sputtering using a high purity 10 cm Cr target (99.99%) and 5 cm target-substrate distance. Air flow was set at 9 standard cubic centimeters per minute (sccm) for Cr deposition; CrN deposition nitrogen was activated at 3 sccm. Working pressure was 5×10^{-1} Pa, 400 mA discharge current and ~150W discharge power. Deposition was performed at room temperature.

Nine multilayer systems were deposited, varying period (L) and thickness as shown in Table 1. The first film for the period was Cr and the second one was CrN; these were deposited sequentially until reaching total coating thickness. Coatings were simultaneously deposited on AISI 304 stainless steel and 99.99% silicon (100 substrates). Steel substrates were ultrasonically cleaned in acetone and alcohol in sequence and dried in flowing compressed air before being placed in a deposition chamber. Table 2 shows the chemical composition of the AISI 304 steel used here.

Electrochemical test

Cr/CrN multilayer corrosion resistance was tested by potentiodynamic polarisation tests using ASTM G5 standard reference (ASTM G5, 2004). A saturated calomel electrode (SCE) and a high purity graphite electrode were used as reference and auxiliary electrodes, respectively. The electrodes were placed at fixed positions in the test cell to avoid ohmic difference drop.

Table 1. Cr/CrN multilayer deposition parameters. N: number of periods, Λ : period, t: total thickness.

Sample	N	Λ (nm)	t (μm)
M1	1	200	0.2
M2	2	100	0.2
M3	10	20	0.2
M4	5	200	1
M5	10	100	1
M6	50	20	1
M7	15	200	3
M8	30	100	3
M9	150	20	3

The exposed area was 0.79 cm² and scans were conducted from

En español

bas se realizaron variando el potencial entre -0,3 y 1,0 V con velocidad de 30 mV/min después de 45 minutos de inmersión en un electrolito de 0,5M H₂SO₄ + 0,05M KSCN. Las velocidades y los potenciales de corrosión se obtuvieron mediante extrapolación de Tafel usando un potenciostato-galvanostato marca Gamry referente 600.

Table 2. Composición química del AISI 304 empleado como sustrato.

Elementos	C	Mn	Ni	Cr	Co	Si	Fe
% peso	0,08	1,18	9,5	18,57	0,14	1,18	Bal

Caracterización

La estructura de las multicapas de Cr/CrN se estudió mediante XRD en un equipo X-pertPro Panalytical en los modos de haz rasante y Bragg-Brentano con línea monocromática α del cobre (1,540998Å) trabajando a 45 kV y 40 mA. El estudio morfológico superficial de los recubrimientos depositados sobre acero AISI 304, los productos de corrosión y la sección transversal de los recubrimientos depositados sobre sustratos de silicio se observó mediante SEM, con un equipo FEI Quanta 200 en alto vacío y un voltaje de 30 kV. El análisis químico de los recubrimientos se efectuó antes y después de la prueba de polarización potenciodinámica con el mismo equipo en modo de espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX) con voltaje de 20 kV. Para la medición del espesor de los recubrimientos, previo al depósito, se marcó el sustrato con marcador indeleble. Una vez hecho el depósito se retiró dicha marca con acetona, obteniendo un escalón para medir el espesor en un perfilómetro Dektak 150 con repetibilidad de 6 Å. Las mediciones se hicieron con barrido de 2000 μ m, con duración de 120 s, aplicando una fuerza de 1 mg, con perfil de valles y crestas, y resolución de 0,067 μ m/muestra. La rugosidad de las multicapas fue medida con microscopia de fuerza atómica (AFM) en modo de contacto, en un equipo SPM Park Scientific Instruments modelo Auto Probe CP con sonda Ultralever de Si₃N₄. Las imágenes fueron analizadas utilizando el software SPIP.

Resultados y discusión

Análisis superficial

La figura 1 muestra la morfología superficial de los recubrimientos con período de la bicapa de 200 nm depositados sobre el sustrato de acero AISI 304. Se observa un recubrimiento liso, compacto y homogéneo, sin evidencia de microgrietas ni delaminación. Así, con el incremento de las interfaces debido al mayor espesor y menor período, se observa un ligero cambio de textura en la superficie de los recubrimientos. Estas observaciones fueron confirmadas con mediciones de rugosidad empleando AFM. Los valores de rugosidad incrementaron de 3,3 Å, 23,6 Å y 35,3 Å para las películas con espesor de 0,2, 1 y 3 μ m, respectivamente. Estas mediciones también evidenciaron que las muestras con período de 200 nm presentan menor rugosidad que aquellas de período de 100 y 20 nm. En los recubrimientos con espesor de 0,2 μ m se logró la menor rugosidad debido al menor tiempo de depósito requerido y menor cantidad de interfaces, como se detalla en la tabla 3.

La figura 2 muestra las micrografías SEM de sección transversal de los recubrimientos de Cr/CrN depositados sobre sustratos de

In English

-300 to 1,000 mV with 30 mV/min potential sweep after 45 minutes immersion in 0.5 M H₂SO₄ + 0.05M KSCN electrolyte. Corrosion potential (E_{corr}) and corrosion current (I_{corr}) were obtained by means of Tafel extrapolation using a Gamry reference 600 potentiostat-Galvanostat.

Table 2. The chemical composition of AISI 304 steel used as substrate

Element	C	Mn	Ni	Cr	Co	Si	Fe
% atomic weight	0.08	1.18	9.5	18.57	0.14	1.18	Bal

Characterisation

Cr/CrN multilayer microstructure was studied by X-ray diffraction (XRD) using an X-PertPro analytical system for grazing incidence and Bragg-Brentano configurations and monochromatised CuK α radiation (1.540998 Å) working at 45 kV and 40 mA. The surface morphology of coatings deposited on AISI 304 steel substrates, corrosion products and transversal section of coatings deposited onto silicon substrates were studied by scanning electron microscopy (SEM), using FEI QUANTA 200 equipment operating at high vacuum and 30 kV.

Chemical analysis before and after corrosion tests was studied by energy dispersive X-ray (EDX) at 20 kV.

Substrates were marked before depositing the coatings for thickness measurements and this mark was delayed after deposition, leading to a step which allowed measuring film thickness using a DEKTAK 150 profilometer with 6 Å resolution. Measurements were carried out with 2,000 μ m scanning length and 120 s per scan applying 1 mg force. The profile analysed was hills and valleys with 0.067 μ m/sample resolution. Roughness was examined using atomic force microscopy (AFM) in contact mode with an Autoprobe CP Park Scientific Instruments with a Si₃N₄ Ultralever probe. Images were processed using SPIP software.

Results and Discussion

Surface analysis

Figure 1 shows the surface morphology for coatings deposited on AISI 304 steel and 200 nm bilayer period. A compact and homogeneous coating was observed with no presence of micro-cracks or delamination. A small change in texture was observed on coating surface when increasing the number of interfaces due to higher thickness and lower period.

Such observations were confirmed by measuring roughness. Roughness values increased from 3.3 Å to 23.6 Å and 35.3 Å for coatings with 0.2 and 3 μ m, respectively. These measurements also showed that L = 200 nm samples had less roughness than L = 100 nm and L = 20 nm samples. Coatings having 0.2 μ m total thickness presented less roughness due to lower deposition time and lower number of interfaces, as shown in Table 3.

Figure 2 shows cross-section SEM micrographs for Cr/CrN coatings deposited on silicon substrates for assessing the multilayer

En español

silicio (100) para verificar la obtención de la estructura de multicapa, donde las láminas blancas corresponden a Cr y las grises al CrN. En los recubrimientos con menor periodo ($\Lambda = 20$ nm) no se observa la interface entre las capas de Cr y CrN debido a la resolución del microscopio electrónico de barrido utilizado. En todos los recubrimientos la primera capa depositada fue Cr y en el caso del sustrato de AISI 304 esta primera capa sirve para "amortiguar" las tensiones que se generan por el desajuste de estructura cristalina entre el sustrato y la capa cerámica, lo que genera altos esfuerzos residuales (Zhang *et al.*, 2007).

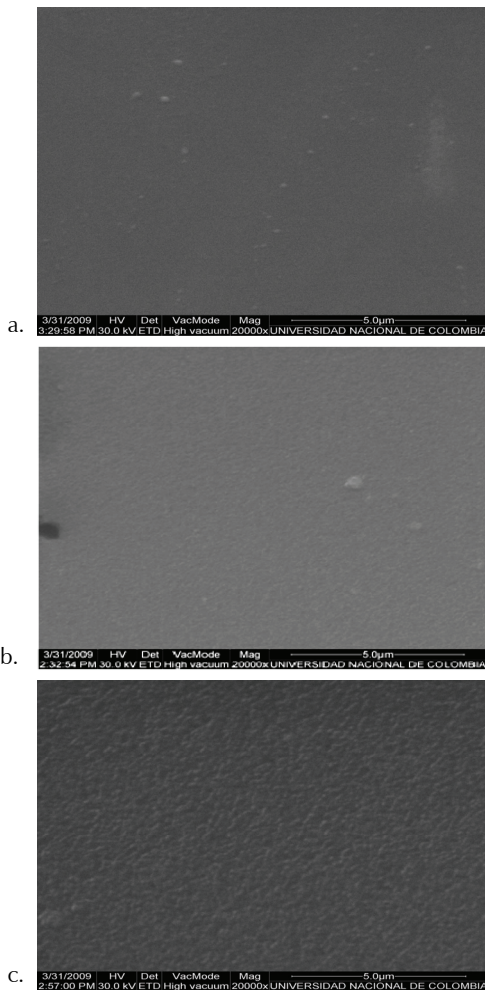


Figura 1. Morfología superficial SEM de las multicapas de Cr/CrN con periodo 200 nm y diferentes espesores (a) 0,20 μm (M1), (b) 1 μm (M4) y (c) 3 μm (M7).

Tabla 3. Relación entre rugosidad, período y espesor de los recubrimientos de Cr/CrN.

Muestra	Espesor total (μm)	Período (nm)	Rugosidad (Å)
M1	0,2	200	3,3±1,5
M2	0,2	100	4,6±0,6
M3	0,2	20	5,7±1,4
M4	1	200	23,6±3,1
M5	1	100	21,2±3,6
M6	1	20	21,1±1,7
M7	3	200	35,3±1,9
M8	3	100	54,5±8,5

In English

structure obtained. Bright layers correspond to Cr and grey ones to CrN. Interfaces could not be observed for $L = 20$ nm coatings due to the resolution of the microscope being used. The first layer was Cr in all cases and this layer specifically served for reducing stresses produced by substrate crystalline structure and ceramic layer being mismatched for the AISI 304 substrate (Zhang *et al.*, 2007).

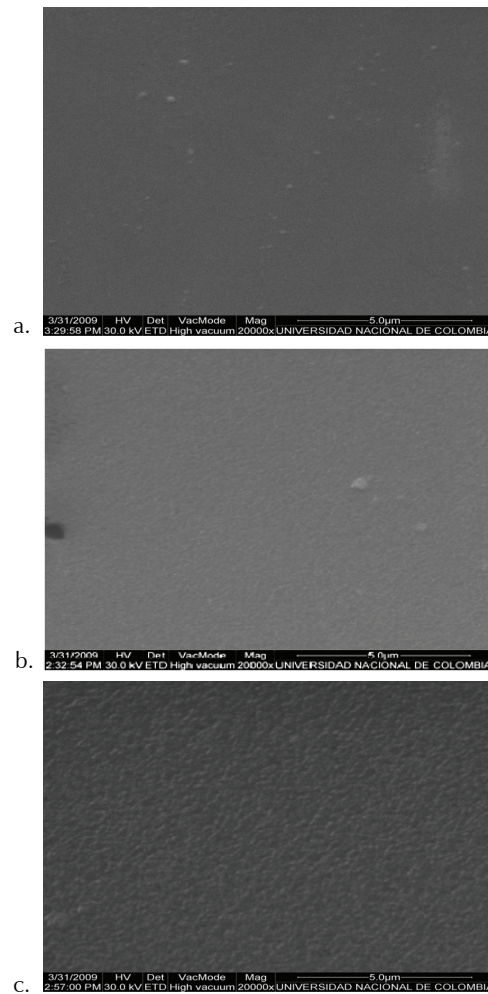


Figure 1. Surface morphology of Cr/CrN multilayers having $L = 200$ nm and different total thickness (a) 0.20 μm (M1), (b) 1 μm (M4), (c) 3 μm (M7).

Table 3. Roughness, period and thickness ratio for Cr/CrN coatings. t : total thickness, Λ : period, ρ : roughness

Muestra	T (μm)	Λ (nm)	ρ (Å)
M1	0.2	200	3.3±1.5
M2	0.2	100	4.6±0.6
M3	0.2	20	5.7±1.4
M4	1	200	23.6±3.1
M5	1	100	21.2±3.6
M6	1	20	21.1±1.7
M7	3	200	35.3±1.9
M8	3	100	54.5±8.5

En español

De esta manera se logra mejorar la adhesión y la resistencia al desgaste, y reducir la porosidad del conjunto recubrimiento/sustrato metálico (Xin *et al.*, 2009; Merl *et al.*, 2004; William Grips, *et al.*, 2006; Fontalvo *et al.*, 2010).

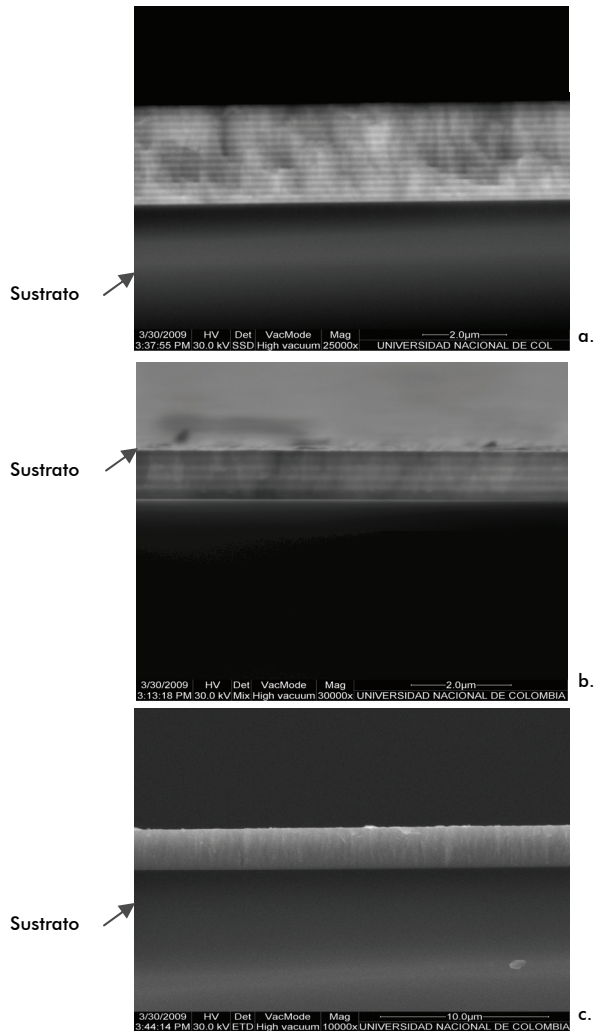


Figura 2. Sección transversal de los recubrimientos de Cr/CrN con diferente periodo: (a) $\Lambda = 200$ nm, (b) $\Lambda = 100$ nm y (c) $\Lambda = 20$ nm.

Estudio microestructural

En la figura 3 se presentan los patrones de difracción de rayos X de las multicapas producidas y el sustrato de acero AISI 304. En general no se observan señales que revelen la presencia de Cr_2N . Se identifican de la fase cristalina FCC del nitruro de cromo las direcciones (111) y (200) en las posiciones $37,53^\circ$ y $43,77^\circ$ respectivamente, y la fase BCC del cromo en el plano (110) en la posición $44,39^\circ$, lo que coincide con las cartas PC-PDF 11-65 y 6-694 (JCPDS, 1987-1995), respectivamente. Es probable que el plano (111) de la austenita ($\gamma\text{-Fe}$) sea traslapado por el Cr (110) y el CrN (200) a medida que se incrementa el espesor y se reduce el período, es decir, con el mayor número de interfaces. Esto como consecuencia de que sus posiciones 2θ se encuentran muy próximas, siendo; $43,58^\circ$, $44,39^\circ$ y $43,77^\circ$, respectivamente (JCPDS, 1987-1995).

In English

It was thus also possible to improve the metallic coating/substrate system's adhesion, wear resistance and reduce porosity (Xin *et al.*, 2009; Merl *et al.*, 2004; William Grips *et al.*, 2006; Fontalvo *et al.*, 2010).

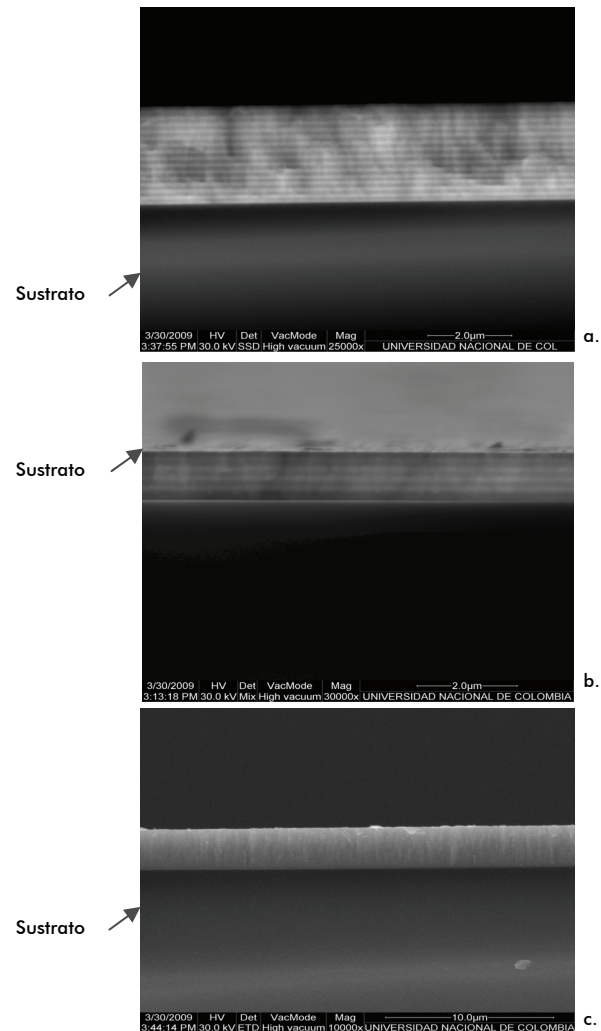


Figure 2. Cr/CrN coating cross-section (a) $\Lambda = 200$ nm, (b) $\Lambda = 100$ nm, (c) $\Lambda = 20$ nm.

Microstructural study

Figure 3 shows the X-ray diffraction patterns for multilayers deposited on AISI 304 steel substrate by varying total thickness and period. CrN phase having diffraction peaks in (111) and (200) orientations in positions 37.53° and 43.77° , respectively, could be observed and Cr BCC phase having diffraction peaks in (110) at 44.39° was also observed, according to PC-PDF 11-65 and 6-694 cards (JCPDS, 1987-1995), respectively. The presence of Cr_2N phase was not observed. It is possible that (111) plane for austenite ($\gamma\text{-Fe}$) was overlapped by Cr (110) and CrN (200) peaks when increasing total thickness and reducing bilayer period (i.e. with a greater number of interfaces). This was because their 2θ positions were too close: 43.58° , 44.39° and 43.77° , respectively.

En español

In English

Con la reducción del período la posición de los picos de los planos (200) del CrN sufre una desviación hacia menores valores 2θ , indicando la presencia de esfuerzos residuales compresivos, algo usual en películas cristalinas depositadas con la técnica de *sputtering*, como lo indican los estudios sobre multicapas de CrN/Cr, de Romero *et al.*, 2004, y de Lousa *et al.*, 2001.

When reducing the period, the CrN (200) peak position shifted to lower 2θ values, indicating the presence of compressive residual stress, which is common for sputtering-deposited coatings, as shown in the pertinent literature (Esteve *et al.*, 2004 and de Lousa *et al.*, 2001).

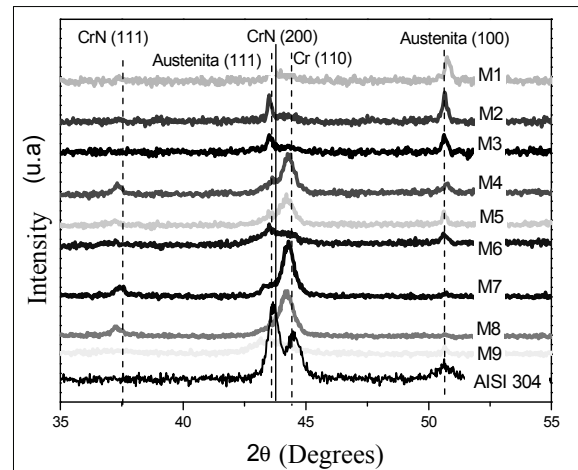
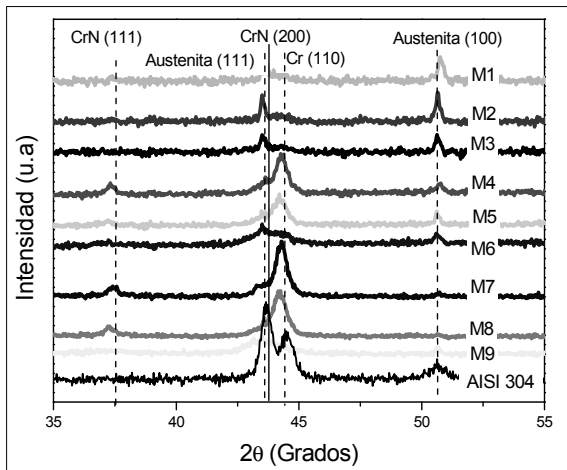


Figura 3. Patrones XRD de los recubrimientos multicapa de Cr/CrN variando el período.

Figure 3. XRD patterns for Cr/CrN coatings having different bilayer period

Pruebas de polarización potenciodinámica

El análisis de las curvas de polarización potenciodinámica confirma el incremento de la resistencia a la corrosión de los sustratos recubiertos con Cr/CrN mediante la técnica UBM respecto de las muestras no recubiertas, como se muestra en la figura 4 y en la tabla 4. Al comparar el potencial de corrosión (E_{corr}) para el sustrato (-0,519 V, SCE) y el de las muestras recubiertas (0,170 V, SCE), éstas presentan valores más electro-positivos, confirmando la protección de los recubrimientos PVD. Ahora bien, en las multicapas se reducen los defectos permeables por efecto de la formación de interfaces que pueden actuar como barreras para el movimiento de las dislocaciones y la propagación de grietas. De esta forma, el proceso de renucleación en el sistema sustrato/recubrimiento incrementa su capacidad para disipar energía e interfieren en el crecimiento columnar (Nordin, Merja *et al.*, 1999; Kaciulis, Mezzi *et al.*, 2006; Kot, Rakowski *et al.*, 2008; Fontalvo, Daniel *et al.*, 2010).

Potentiodynamic polarisation tests

Analysing the potentiodynamic polarisation curves confirmed the increased corrosion resistance of AISI 304 steel substrates coated with Cr/CrN by UBM regarding uncoated substrates, as shown in Figure 4 and Table 4. When comparing corrosion potential (E_{corr}) for uncoated substrate (-0.519 V, SCE) with coated substrates (0.170 V, SCE), it could be seen that coated substrates presented more electropositive values, confirming the protection produced by PVD multilayer coating. Permeable defects are reduced in multilayers by the effect of interfaces acting like barriers against dislocation movement and crack propagation. The re-nucleation process in the substrate/coating system thus increases its capacity to dissipate energy and interfaces interfere with columnar growth (Nordin, Merja *et al.*, 1999; Kaciulis, Mezzi *et al.* 2006; Kot, Rakowski *et al.*, 2008; Fontalvo, Daniel *et al.*, 2010).

Tabla 4. Resumen de los resultados de la prueba de polarización potenciodinámica.

Table 4. Summary of potentiodynamic polarisation test results

Muestra	Período (nm)	Nº de interfaces (N)	I_{corr} [A/cm ²]	E_{corr} [V]	Porosidad (%P)
304SS	-	-	9,02E-05	-5,19E-01	-
M1	200	1	4,24E-07	2,26E-01	9,0E-02
M2	100	2	2,24E-07	1,64E-01	4,1E-02
M3	20	10	1,80E-07	1,21E-01	2,8E-02
M4	200	5	2,26E-07	1,51E-01	6,8E-02
M5	100	10	3,04E-08	1,62E-01	3,0E-02
M6	20	50	1,17E-07	1,32E-01	3,1E-02
M7	200	15	3,23E-07	1,84E-01	6,2E-02
M8	100	30	1,89E-07	9,50E-02	4,2E-02
M9	20	150	1,34E-07	1,51E-01	3,6E-02

Sample	Δ (nm)	N	I_{corr} [A/cm ²]	E_{corr} [V]	Porosity (%P)
304SS	-	-	9,02E-05	-5,19E-01	-
M1	200	1	4,24E-07	2,26E-01	9,0E-02
M2	100	2	2,24E-07	1,64E-01	4,1E-02
M3	20	10	1,80E-07	1,21E-01	2,8E-02
M4	200	5	2,26E-07	1,51E-01	6,8E-02
M5	100	10	3,04E-08	1,62E-01	3,0E-02
M6	20	50	1,17E-07	1,32E-01	3,1E-02
M7	200	15	3,23E-07	1,84E-01	6,2E-02
M8	100	30	1,89E-07	9,50E-02	4,2E-02
M9	20	150	1,34E-07	1,51E-01	3,6E-02

La protección de la corrosión generalmente se puede evaluar con la corriente de corrosión (I_{corr}), por lo que es relevante para estudiar la cinética de estas reacciones (Barata *et al.*, 2001).

Corrosion protection is commonly evaluated through corrosion current (I_{corr}), this being important when studying reaction kinetics (Barata *et al.*, 2001). Table 4 shows that current density

En español

En la tabla 4 se observa que los valores de densidad de corriente disminuyeron en dos órdenes de magnitud para las muestras recubiertas con relación al sustrato sin recubrir, con-firmando que aunque los recubrimientos PVD contienen defectos como grietas, *pinholes* y poros, la estructura de multi-capas actúa como barrera efectiva contra la difusión al reducir significativamente la densidad de defectos, lo que es consistente con otros estudios de nanomulticapas de TiN/CrN, Ti/TiN, C/Cr y CrN/NbN (Romero *et al.*, 2004; Olaya *et al.*, 2006; Panjan *et al.*, 2010; Mendibide *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007; Kok *et al.*, 2006; Savisalo *et al.*, 2008).

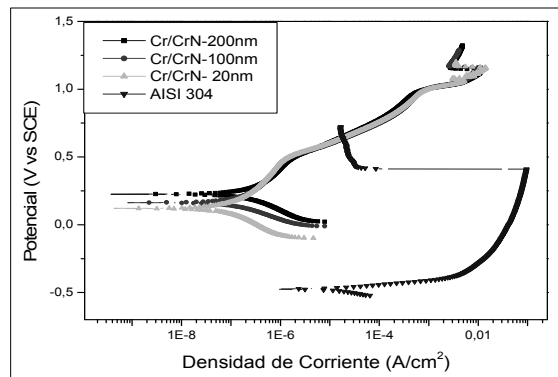


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica para el AISI 304 con recubrimiento de 0,2 μm de espesor y sin recubrimiento.

La figura 5 muestra la morfología de los recubrimientos con $\Lambda = 20$ nm para los tres espesores evaluados después de las pruebas de polarización potenciodinámica. Los recubrimientos con espesor de 0,2 μm (figura 5a) presentan el menor daño superficial sin evidencia de productos de corrosión, las películas de 1 μm (figura 5b) se caracterizan por aparición de poros y los de 3 μm (figura 5c) presentaron productos de corrosión.

Sobre estas superficies se realizó análisis químico con la sonda EDX y se observó una disminución del contenido de Cr con el aumento del espesor, por ejemplo, en las películas con $\Lambda = 20$ nm los porcentajes de reducción Cr respecto a su contenido inicial antes de las pruebas de polarización potenciodinámicas fueron de 12%, 55% y 65% para los espesores de 0,2, 1 y 3 μm , respectivamente. Estas películas, excepto la de espesor de 0,2 μm , presentaron los menores valores de I_{corr} para los nueve sistemas evaluados.

El proceso de renucleación en las multicapas produce una mayor cantidad de interfaces que contribuyen a reducir el porcentaje de porosidad y reduce la degradación del recubrimiento. El mecanismo de corrosión de estos materiales se puede describir mediante la difusión de la solución corrosiva a través de los defectos contenidos en el recubrimiento (poros, microgrietas) hasta alcanzar la interface, con el sustrato para formar una delgada película de Cr_2O_3 por efecto de la pasivación del acero y de las capas metálicas de α -Cr. De esta forma se logra una estructura más compacta que retarda la degradación del sistema sustrato/recubrimiento.

In English

values decreased by two orders of magnitude for coated samples regarding uncoated samples, thereby confirming that although PVD coatings have defects, such as micro-cracks, pinholes and pores, the multilayer structure acts as an effective barrier against diffusion, thus reducing defect density significantly, which was consistent with other studies of TiN/CrN, Ti/TiN, C/Cr and CrN/NbN nanomultilayers (Romero *et al.*, 2004; Olaya *et al.*, 2006; Panjan *et al.*, 2010; Mendibide *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2007; Kok *et al.*, 2006; Savisalo *et al.*, 2008).

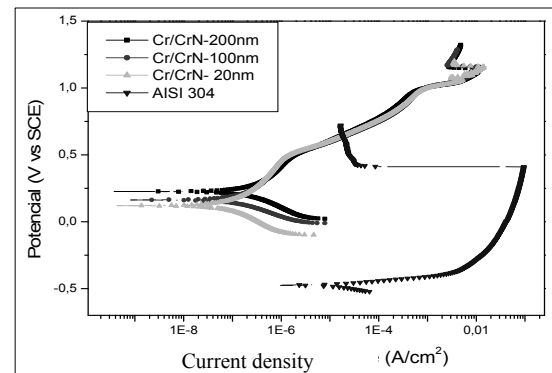


Figure 4. Potentiodynamic polarisation curves for 0.2 μm total thickness coated and uncoated AISI 304

Figure 5 shows the surface morphology for $\Lambda = 20$ nm deposited coatings for the three total thicknesses studied after potentiodynamic polarisation tests. Coatings having 0.2 μm total thickness (Figure 5a) presented low surface damage with no evidence of corrosion products. Coatings having 1 μm total thickness (Figure 5b) were characterised by pores as coatings having 3 μm total thickness presented corrosion products (Figure 5c).

EDX was used for chemical analysis of these surfaces, a decrease in Cr content being observed when thickness was increased. For example, for $\Lambda = 20$ nm coatings, Cr reduction percentage regarding initial content before potentiodynamic polarisation tests was 12%, 55% and 65% for 0.2, 1 and 3 μm total thickness respectively. These coatings (except for 0.2 μm total thickness) presented the lowest corrosion values for the nine systems evaluated in this study.

Re-nucleation in multilayers produced a greater amount of interfaces contributing towards reducing porosity and coating degradation. The corrosion mechanism in these materials could be described through the diffusion of the corrosive solution through coating defects (pores, micro-cracks) until reaching the substrate-coating interface forming a Cr_2O_3 thin layer due to steel and α -Cr layer passivation.

En español

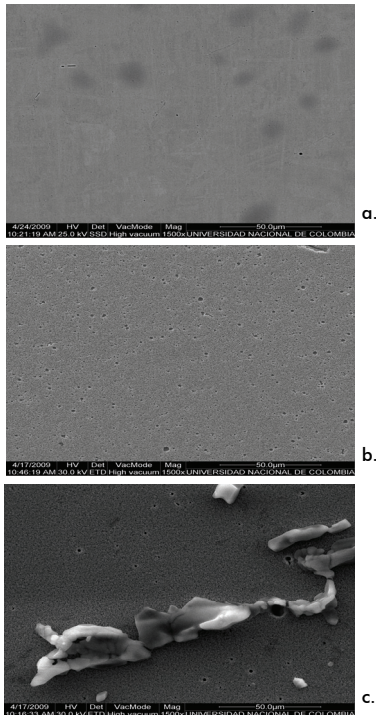


Figura 5. Daño por corrosión después de la prueba de polarización potenciodinámica en recubrimientos de $\Lambda = 20$ nm con diferente espesor de película: a) 0,2 μm , b) 1 μm y c) 3 μm .

Conclusiones

Las multicapas de Cr/CrN a escala nanométrica se depositaron por medio de *sputtering* con magnetrón desbalanceado, UBM, con período de la bicapa de 200, 100 y 20 nm y espesor de 0,2, 1 y 3 μm , sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 y silicio (100), en este último para estudiar la microestructura de sección transversal. La resistencia a la corrosión se evaluó con pruebas de polarización potenciodinámicas sobre el acero AISI 304 sin y con recubrimiento, concluyendo: la microestructura de los recubrimientos de Cr/CrN es más densa y compacta a medida que disminuye el espesor debido a la pasivación del sustrato de acero AISI 304 y de las capas metálicas de α -Cr.

Mediante análisis AFM se confirmó el incremento de la rugosidad de los recubrimientos con el incremento de la cantidad de interfaces a medida que se aumenta el espesor y se reduce el período, y con SEM se confirmó la obtención de la estructura en multicapas y de una superficie compacta, homogénea, sin evidencia de microgrietas ni desprendimiento del recubrimiento.

Para cada valor de espesor evaluado, los recubrimientos con menor período y mayor cantidad de interfaces mostraron la mejor resistencia a la corrosión al actuar como barreras de difusión, hacer más densa la microestructura al reducir la densidad de defectos y generar mayor discontinuidad electroquímica.

Los recubrimientos de espesor de 0,2 μm evidenciaron menos defectos por daños después de las pruebas de polarización, posiblemente debido al mayor espesor de la película de óxido que se formó; sin embargo, los valores de I_{corr} demuestran que el espesor total no afecta drásticamente la resistencia a la corrosión.

In English

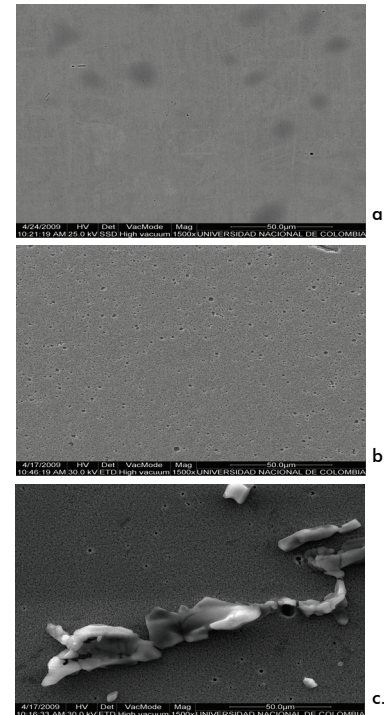


Figure 5. Corrosion damage after potentiodynamic polarisation test on coatings having $\Lambda = 20$ nm and a) 0.2 μm , b) 1 μm and c) 3 μm total thickness.

Conclusions

Cr/CrN nanometric multilayers were deposited through unbalanced magnetron sputtering (UBM) with 200, 100 and 20 nm bilayer period and 0.2, 1 and 3 μm total thickness on AISI 304 steel and silicon (100), the latter for studying cross-section microstructure. Corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarisation test on AISI 304 steel with and without coating, leading to the following conclusions.

Cr/CrN coating microstructure is denser and compact when decreasing thickness due to steel substrate and α -Cr layer passivation.

AFM analysis confirmed increased coating roughness when increasing the number of interfaces regarding total thickness and bilayer period. SEM measurements confirmed the presence of a multilayer structure and a compact and homogeneous surface having no micro-cracks or coating delamination.

For each total thickness, coatings having a lower period and more interfaces presented better corrosion resistance acting as barriers against diffusion, thereby making the microstructure denser due to reduced coating density and producing greater electrochemical discontinuity.

Coatings with 0.2 μm total thickness presented less defects by damage after polarisation tests, possibly due to greater oxide film thickness. However, I_{corr} values showed that total thickness did not significantly affect corrosion resistance.

En español

Para un mejor entendimiento sobre el seguimiento de los fenómenos de degradación que se presentan en las multicapas nanométricas se recomienda estudiar la composición química con técnicas como espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) o similares, para analizar la posible oxidación de las capas de Cr y CrN y su influencia en el mecanismo de corrosión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Banco de la República, la DIB de la Universidad Nacional de Colombia y Colciencias, el apoyo económico otorgado para realizar esta investigación, por medio de los proyectos núms. 2110100119690 y 1101-329-18933 CT 206-2006.

Referencias /References

- Ahn, S.H., Yoo, J.H., Kim, J.G., Han, J.G., On the corrosion behavior of multilayered WC-Ti1-XAlXN coatings on AISI DS steel., *Surface and Coatings technology*, Vol. 163-164, 2003, pp. 611-619.
- Barata, A., Cunha, L., C. Moura., Characterisation of chromium nitride films produce by PVD techniques., *Thin solid Films*, Vol. 398-399, 2001, pp. 501-506.
- Dobrzanski, L.A., Lukaszewicz, K., Zarychta, A., Corrosion resistance of multilayer coatings deposited by PVD techniques onto the brass substrate., *Materials Processing Technology*, Vol. 164-165, 2005, pp. 816-821.
- 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.
- Guilemany, J.M., Espallargas, N., Suegama, P.H., Benedetti, A.V., Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coatings obtained by HVOF and hard chromium coatings, *Corrosion Science*, Vol. 48, 2006, pp. 2998-3013.
- JCPDS., PC-PDF. 1987-1995.
- Kaciulis, S., Mezzi, A., Montesperelli, G., *Surface and Coatings technology*., Vol. 201, 2006, pp. 313-319.
- Kok, Y.N., Eh.Hovsepian, P., Resistance of nanoscale multilayer C/Cr coatings against environmental attack., *Surface and Coatings technology*, Vol. 201, 2006, pp. 3596-3605.
- Kot, M., Rakowski, W.A., Major, L., *Surface and Coatings technology*., Vol. 202, 2008, pp. 3501-3506.
- Lamastra, F.R., Leonardi, F., Montanari, R., Casadei, F., Valente, T., Gusmano, G., *Surface and Coatings technology*., Vol. 200, 2006, pp. 6172 - 6175.
- Lousa, A., Romero, J., Martínez, E., Multilayered chromium/chromium nitride coatings for use in pressure die-casting., *Surface and Coatings technology*. Vol. 146-147, 2001, pp. 268-273.
- Mendibide, C., Steyer, P., Millet, J.P., Formation of a semiconductive surface film on nanomultilayered TiN/CrN coatings and its correlation with corrosion protection of steel., *Surface and Coatings technology*. Vol. 200, 2005, pp. 109-112.

In English

A better understanding of degradation phenomena presented in nanometric multilayers should include a chemical composition study using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) or similar, and possibly analyse Cr and CrN layer oxidation and its influence on the corrosion mechanism.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support provided by the Science and Technology Promotion Foundation (FPCT), the Colombian Institute for the Development of Science and Technology (COLCIENCIAS) and the Universidad Nacional de Colombia's Research Division, Bogota (DIB), through projects No. 2110100119690 and 1101-329-18933 CT 206-2006.

- Merl, D.K., Panjan, P., Cekada, M., The corrosion behavior of Cr-(C,N) PVD hard coatings deposited on various substrates., *Electrochem Acta*, Vol. 49, 2004, pp. 1527-1533.
- Nordi M., Merja H., Sture H., Influence of lamellae thickness on the corrosion behaviour of multilayered PVD TiN/CrN coatings., *Thin Solid Films*, Vol. 348, 1999, pp.202-209.
- Olaya, 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, 2006, pp. 5743-5740.
- Olaya, J.J., Rodil, S.E., Muhl, S., Sánchez, E., *Thin Solid Films*. Vol. 474, No. 1-2, 2005, pp. 119-126.
- Panjan, P., Cekada, M., kek-Merl, D., Growth defects in PVD hard coatings., *Vacuum*, Vol. 84, 2010, pp. 209-214.
- Rebholz, C., Ziegele, H., Leyland, A., Matthews, A., Structure, mechanical and tribological properties of nitrogen-containing chromium coatings prepared by reactive magnetron sputtering., *Surface and Coatings technology*. Vol. 115, 1999, pp. 222-229.
- Romero, J., Esteve, J., Lousa, A., Period dependence of hardness and microstructure on nanometric Cr/CrN multilayers., *Surface and Coatings technology*, Vol. 188-189, 2004, pp.338-343.
- Savisalo, T., Lewis, D.B., Luo, Q., Structure of duplex CrN/NbN coatings and their performance against corrosion and wear., *Surface and Coatings technology*, Vol. 202, 2008, pp. 1661-1667.
- William Grips, V.K., Barshilia, Harish C., Electrochemical behavior of single layer CrN, TiN, TiAlN coatings and nanolayered TiAlN/CrN multilayer coatings prepared by reactive direct current magnetron sputtering., *Thin solid films*, Vol. 514, 2006, pp. 204-211.
- Xin, Y., Liu, C., Huo, K., Corrosion behavior of ZrN/Zr coated biomedical AZ91 magnesium alloy., *Surface and Coatings technology*, Vol. 203, 2009, pp. 2554-2557.
- Zhang, Q., Leng, Y. X., Qi, F., Tao, T., Mechanical and corrosive behavior of Ti/TiN multilayer films with different modulation periods., *Beam Interactions with materials & Atoms*, Vol. 257, 2007, pp. 411-415.