



**Evaluación del desempeño del recubrimiento nanoestructurado de ZrN-Si sobre acero
inoxidable 316L mediante técnicas electroquímicas**

César Augusto Corredor Tamayo

Código: 10431628805

Miguel Angel Rincon Corredor

Código: 10431618326

Universidad Antonio Nariño

Programa Ingeniería Mecánica

Facultad de Ingeniería Mecánica, Electrónica y Biomédica

Bogotá, Colombia

**2022 Evaluación del desempeño del recubrimiento nanoestructurado de ZrN-Si sobre acero
inoxidable 316L mediante técnicas electroquímicas**

César Augusto Corredor Tamayo
Miguel Angel Rincon Corredor

Proyecto de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Ingeniero Electromecánico

Director (a):

Doctor, Ingeniero. John Fredy Ríos Rojas

Codirector (a):

Doctor, Ingeniero. Henry Samir Vanegas Parra

Línea de Investigación:

Línea de trabajo de ciencia y tecnología de materiales

Grupo de Investigación:

REM (Research on Energy and Materials)

Universidad Antonio Nariño

Programa Ingeniería Mecánica

Facultad de Ingeniería Mecánica, Electrónica y Biomédica

Bogotá, Colombia

2022

NOTA DE ACEPTACIÓN

El trabajo de grado titulado

_____, Cumple con

los requisitos para optar

Al título de _____.

Firma del Tutor

Firma Jurado

Firma Jurado

Ciudad, Día Mes Año.

Contenido

	Pág.
Preliminares	8
1. Introducción	11
2. Objetivos	14
3. Marco Teórico	15
3.1 Aceros inoxidable	15
3.2 Acero inoxidable SS316L	16
3.2.1 Estructura del acero inoxidable SS316L	16
3.2.2 Aplicaciones del acero inoxidable SS316L	17
3.3 Recubrimientos nanoestructurados	18
3.4 Metales de transición	20
3.5 Nitruros de Metales de transición	21
3.5.1 Nitruro de Zirconio (ZrN)	21
3.5.2 Nitruro de Silicio (Si ₃ N ₄)	22
3.6 Técnicas electroquímicas	22
3.6.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica	23
3.6.2 Curvas potenciodinámicas	34
3.7 Difracción de rayos X	35
3.7.1 Cálculo de cristalito	36
3.7.2 Parámetro de red	36
4. Metodología	37
5. Caracterización química y microestructural de los recubrimientos de ZrN-Si	43
5.1 Caracterización química de los recubrimientos de ZrN-Si	43
5.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos de ZrN-Si	47
6. Propiedades Electroquímicas	52
7. Simulación de circuito eléctrico equivalente	62
7.1 Interpretación física del circuito de 2 constantes de tiempo	62
8. Velocidad de corrosión según el porcentaje atómico de Si a través de curvas de polarización potenciodinámica	69

9. Conclusiones	73
10. Referencias Bibliográficas	74
Anexo	79

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1: Respuesta de corriente sinusoidal en un sistema lineal	24
Figura 2. Origen de la futa de Lissajous	25
Figura 3. Diagrama de Nyquist con vector de impedancia	26
Figura 4. Circuito equivalente simple con una sola constante de tiempo	27
Figura 5. Diagrama de Bode con una constante de tiempo	28
Figura 6. Circuito Randles	31
Figura 7. diagrama de Nyquist de la celda Randles	32
Figura 8. Diagrama de Bode de una celda Randles	32
Figura 9. Circuito equivalente simple para metales revestidos	33
Figura 10. Espectro de dos constantes de tiempo	33
Figura 11. Modelos de circuitos equivalentes con dos constantes de tiempo	34
Figura 12: <i>Espectro EDS de recubrimiento ZrN</i>	44
Figura 13: <i>Espectro EDS de recubrimiento ZrN-1Si</i>	45
Figura 14: <i>Espectro EDS de recubrimiento ZrN-2Si</i>	45
Figura 15: <i>Espectro EDS de recubrimiento ZrN-3Si</i>	46
Figura 16: <i>Difractograma de DRX de 316L</i>	47
Figura 17: <i>Difractograma DRX de 316L- ZrN</i>	48
Figura 18: <i>Difractograma DRX de 316L- ZrN-1Si</i>	49
Figura 19: <i>Difractograma de DRX de 316L- ZrN-2Si</i>	50
Figura 20: <i>Difractograma de DRX de 316L- ZrN-3Si</i>	51

Figura 21: Resultado de impedancia electroquímica del SS 316L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist	53
Figura 22: Resultado de impedancia electroquímica del Nitruro de Circonio depositado en SS 316 L. Diagrama de Bode: a) ángulo de desfase, b) magnitud de impedancia; c) Nyquist	54
Figura 23: Resultado de impedancia electroquímica para la película de 1Si depositado en SS 316 L : a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist.	55
Figura 24: Resultado de impedancia electroquímica para la película de 2Si depositado en SS 316 L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist	57
Figura 25: Resultado de impedancia electroquímica para la película de 3Si depositado en SS 316 L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist	58
Figura 26: Diagrama de Bode - magnitud de impedancia a: a) 24 h y c) 168 h, y diagrama de Nyquist a: b) 24 h y d) 168 h de la impedancia del sustrato con y sin los recubrimiento de (ZrN, 1Si, 2Si ó 3Si)	59
Figura 27: Modelo físico y circuitos equivalentes utilizados para ajustar el espectro de impedancia del sustrato desnudo SS 316L	62
Figura 28: Modelo físico y circuitos equivalentes utilizados para ajustar el espectro de impedancia del SS 316L con recubrimiento de ZrN y diferentes contenidos porcentuales de Si	64
Figura 29: Parámetro EIS del SS 316L con recubrimiento (ZrN-Si) obtenidos por simulación con el circuito eléctrico	66
Figura 30: Curvas de polarización potenciodinámica del sustrato de acero inoxidable 316L (SS 316L) y recubrimientos ZrN-Si con diferentes contenidos de Si	70

Lista de Tablas

Tabla 1: Elementos utilizados en los modelos de circuito	29
Tabla 2: Elementos eléctricos comunes	29
Tabla 3: Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras	46
Tabla 4: Datos para el cálculo del parámetro de red para la muestra 316L-ZrN	51

Tabla 5: Pendientes de tafel, coeficiente B y valores de tasa de corrosión determinados para el acero 316L y 316l con recubrimiento ZrN+Si 71

Preliminares

(Dedicatoria)

*A mi padre y mi madre
Cesar Augusto Corredor*

*A Dios, a Valentina, a Carlos y Susana
Miguel Ángel Rincón*

Agradecimientos

A los ingenieros Henry Vanegas, John Ríos, Luis Carlos Rincón y Beatriz Corredor por el acompañamiento motivación y paciencia en este proceso.

Resumen

Los recubrimientos nanoestructurados han sido ampliamente utilizados por la industria para mejorar las propiedades superficiales de los materiales. Entre los recubrimientos más usados encontramos a los nitruros de metales de transición con adición de silicio. Estos materiales en forma de recubrimiento han mostrado muy buenas propiedades físicas y químicas. En este trabajo, el efecto de la incorporación de silicio (Si) en la composición química, microestructural y resistencia a la corrosión en recubrimientos de nitruro de zirconio (ZrN) con diferentes contenidos de silicio fue investigado.

La composición química elemental fue obtenida por medio de la técnica de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS) y los resultados mostraron que el contenido atómico de silicio en los recubrimientos fue aumentando en función de las pastillas de silicio: para una pastilla de silicio 6 at.%, dos pastillas 11 at.% y tres pastillas 21 at.%. La microestructura de las muestras fue estudiada por medio de la técnica de difracción de rayos X (DRX). Para el recubrimiento con un contenido atómico de silicio del 0 at.%, se observó la presencia de una fase nanocristalina de ZrN con una estructura fcc. Por lo tanto, a la incorporación de Si, los picos de difracción fueron anchos y de menor intensidad, esto está relacionado con la formación de una fase amorfa de Si_3N_4 y una disminución en el tamaño del cristalito de ZrN.

La funcionalidad de los recubrimientos de ZrN-Si, fue evaluada a partir de pruebas de corrosión, haciendo uso de las técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica a través del ajuste por circuito eléctrico equivalente. Los resultados mostraron que mejoraba el desempeño del recubrimiento en un medio salino acuoso, a medida que incrementaba el contenido de Si en el recubrimiento ZrN, lo cual, es debido a la formación de una fase amorfa Si_3N_4 que no permite la difusión del electrolito hacia el sustrato. Por lo tanto, estos recubrimientos tienen potenciales aplicaciones como recubrimientos protectores.

Palabras clave: Curva Tafel, Desempeño electroquímico, DRX, EIS, EDS, Solución electrolítica, Recubrimiento nanoestructurado, circuito eléctrico equivalente.

Abstract

Nanostructured coatings have been widely used by industry to improve the surface properties of materials. Among the most widely used coatings are transition metal nitrides with added silicon. These materials in the form of coatings have shown very good physical and chemical properties. In this work, the effect of silicon (Si) incorporation on the chemical composition, microstructure and corrosion resistance of zirconium nitride (ZrN) coatings with different silicon contents was investigated. The elemental chemical composition was obtained by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) technique and the results showed that the atomic content of silicon in the coatings was increasing as a function of silicon pellets: for one silicon pellet 6 at.%, two pellets 11 at.% and three pellets 21 at.%. The microstructure of the samples was studied by X-ray diffraction technique (XRD). For the coating with a silicon atomic content of 0.0 at.%, the presence of a ZrN nanocrystalline phase with an fcc structure was observed. However, with the incorporation of silicon, the diffraction peaks were broad and of lower intensity, which is related to the formation of an amorphous Si_3N_4 phase and a decrease in the size of the ZrN crystallite. The functionality of the ZrN-Si coatings was evaluated from corrosion tests, using electrochemical techniques of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy through equivalent electrical circuit fitting. The results showed that as the atomic content of silicon in the ZrN coating increased, the performance in the saline medium improved due to the formation of an amorphous Si_3N_4 phase that does not allow the diffusion of the electrolyte towards the substrate. Therefore, these coatings have potential applications as protective coatings.

Keywords: TAFEL curve, Electrochemical performance, XRD, EIS, EDS, Electrolytic Solution, Nanostructured Coating, Equivalent Electrical circuit.

1. Introducción

La búsqueda para mejorar y adecuar los materiales a las necesidades que se presentan en los diferentes entornos industriales ha motivado a la comunidad científica a encontrar métodos para optimizar el comportamiento de los diferentes materiales que comúnmente son usados en estos entornos y que por diversas variables entre las que destacan el trabajo al que se someten y la exposición al medio presentan problemas en sus propiedades. Gracias a estos métodos se ha podido suplir la demanda que implica los diferentes usos que se les dan a los materiales para distintos fines.

El uso de recubrimientos ha sido empleado comúnmente en ingeniería de materiales para mejorar las características en la superficie de los sustratos entre las que destacan las propiedades ópticas, mecánicas, catalíticas y eléctricas. Gracias al depósito de dichos recubrimientos sobre los elementos se ha logrado conferir una mayor vida útil a los materiales usados en la industria los cuales comúnmente se ven sometidos al medio ambiente y por ende a humedad y cambios repentinos de temperatura

Entre los materiales ampliamente conocidos en la industria destacan los aceros inoxidable, estos son aleaciones a base de hierro, con bajo contenido de carbono que pueden llegar hasta un 0.8 % y un mínimo de 11 % de cromo. Algunos grados contienen níquel como segundo elemento de aleación. Su principal característica es su alta resistencia a la corrosión. Esta resistencia es debido a la formación de una capa de óxido de cromo en la superficie del acero debido al contacto con el ambiente y a esta película se le llama capa pasiva. Para requerimientos de fabricación específicos, se pueden añadir otros elementos tales como el níquel o el molibdeno [1].

Los aceros inoxidable se clasifican en cinco familias diferentes, cuatro de ellas corresponden a las estructuras cristalinas que se forman en la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex. Mientras que, la quinta son aleaciones endurecidas por precipitación, que está enfocada más en el tipo de tratamiento térmico usado que en la estructura cristalina.

Los aceros inoxidable auténticos son el grupo familiar con la mayor cantidad de aleaciones disponibles, las cuales integran las series 200 y 300 AISI. Son populares debido a su excelente formabilidad y alta resistencia a la corrosión. El acero (SS 316L) de la serie 300 permite tener una mayor resistencia a la corrosión por picaduras y grietas en ambientes con alto contenido de cloruro, dicha resistencia a la corrosión es debido a una fina película de óxido de cromo en su superficie. Además, este material proporciona buenos atributos en cuanto a la fluencia, rotura por tensión bajo temperaturas altas y resistencia a la tracción, también, presenta una buena soldabilidad y una excelente conformabilidad.

Este acero no presenta cambios en su composición o modificación en la aleación en zonas donde se puede provocar la formación de precipitados en bordes de grano [2]. Estas propiedades mecánicas y características fisicoquímicas le permiten tener un buen desempeño en determinados entornos, en donde se pueden presentar alteraciones en cuanto a su composición, por factores físicos causados al exponer el material al medio ambiente. Es por esta razón, que este acero al igual que otros tipos de aleaciones, son frecuentemente utilizados en la industria, ya que son materiales con especificaciones únicas para ciertos entornos.

Aunque estas cualidades lo hagan un material llamativo, este acero presenta algunas falencias en aplicaciones, donde se soportan condiciones hostiles como: altos niveles de CO_2 y altos niveles de H_2S que aceleran el proceso de corrosión y desgaste, reduciendo drásticamente la vida útil del material. Para poder minimizar este efecto sobre el material, una posible solución es el uso de recubrimientos cerámicos como los nitruros de metales de transición (MT), por ejemplo, el ZrN que tiene potenciales aplicaciones, pero está limitado por algunas propiedades mecánicas.

se ha reportado que las limitaciones en los recubrimientos nanoestructurados multifuncionales puede mejorarse añadiendo un tercer elemento en su mayoría silicio (Si) a la red de MT [35], generando enlaces covalentes y metálicos y alterando las propiedades electroquímicas del ZrN, ya que el Si al incorporarse a la red de los metales de transición, hará que el valor del potencial de corrosión (E_{corr}) aumente y que la densidad de corriente de corrosión (J_{corr}) disminuya, dando como resultado, una mejora en cuanto a la dureza del material, alta resistencia a la corrosión a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ y una resistencia mejorada al agrietamiento [43,3] potenciando

las propiedades mecánicas del acero (SS 316L) con las que ya cuenta para mejorar su aplicación en los diferentes medios a los que se somete.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar el efecto de la incorporación de silicio a la matriz cerámica de nitruro de zirconio en la composición química, microestructura y resistencia a la corrosión. Los resultados mostraron que el aumento en el contenido atómico de silicio, permitió que, la resistencia a la corrosión de los recubrimientos mejoraba en el medio salino debido a la formación de un recubrimiento nanoestructuro compuesto de nanocristales de ZrN embebidos en una fase amorfa de nitruro de silicio.

Este trabajo comprende 4 capítulos:

Capítulo 1. Marco Teórico: Descripción sobre el acero inoxidable 316L y recubrimientos nanoestructurados de nitruro de zirconio y nitruro de silicio.

Capítulo 2. Materiales y Métodos: Aspectos teóricos y experimentales de las técnicas de caracterización.

Capítulo 3. Resultados y discusión: Resultados sobre el efecto de la incorporación de silicio en recubrimientos nanoestructurados de ZrN.

Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

- Evaluar la respuesta electroquímica del acero inoxidable 316L con recubrimientos de ZrN-Si

2.2 Objetivos específicos

- Analizar el espectro de impedancia electroquímica del acero inoxidable 316L con recubrimiento de ZrN-Si con diferentes contenidos atómicos de silicio (0 %, 6 %, 11 %, y 21 %).
- Determinar los parámetros de ajuste de la respuesta de impedancia electroquímica obtenida para el SS316L con recubrimientos de ZrN-Si, usando el procedimiento de circuito eléctrico equivalente.
- Determinar la velocidad de corrosión según el porcentaje atómico de Si a través de las curvas de polarización potenciodinámicas.
- Caracterizar la microestructura (identificación de las fases cristalinas) presentes en los recubrimientos de ZrN-Si por medio de la técnica difracción de rayos x.
- Relacionar el desempeño electroquímico de los recubrimientos de ZrN-Si con la microestructura

3. Marco Teórico

3.1 Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones a base de hierro, con bajo contenido de carbono (hasta un 0.8 %) y se compone al menos de 11.0 % de cromo. Algunos aceros inoxidables contienen adicionalmente níquel como segundo elemento de aleación. La principal característica de estas aleaciones ferrosas es su alta resistencia a la corrosión la cual se debe a la formación de una capa de óxido de cromo en la superficie que se produce al estar en contacto el acero con un ambiente que contiene oxígeno disuelto, permitiendo la generación de la capa pasiva. Para requerimientos de fabricación específicos, se pueden añadir otros elementos tales como el níquel o el molibdeno [1].

Los aceros inoxidables se clasifican en cinco familias diferentes, cuatro de ellas corresponden a las estructuras cristalinas que se forman en la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex (austenita más ferrita). Mientras que, la quinta son aleaciones endurecidas por precipitación, que está enfocada más en el tipo de tratamiento térmico usado que en la estructura cristalina.

Los aceros inoxidables austeníticos son el grupo familiar con la mayor cantidad de aleaciones disponibles, las cuales integran las series 200 y 300 AISI. Son populares debido a su excelente formabilidad y alta resistencia a la corrosión y presentan las siguientes características: (i) excelente resistencia a la corrosión, (ii) endurecidos por trabajo en frío y no por tratamiento térmico, (iii) excelente soldabilidad, (iv) excelente factor de higiene y limpieza, (v) formado sencillo y de fácil transformación, (vi) tienen la habilidad de ser funcionales en temperaturas extremas y (vii) no son magnéticos. Las aleaciones austeníticas se obtienen añadiendo elementos formadores de austenita, como lo son el níquel, manganeso y nitrógeno. El contenido de cromo generalmente varía del 16 al 26 % y su contenido de carbono es del rango de 0.03 a 0.08 %. Esta familia se divide en dos categorías: (i) Serie 300 AISI. – Aleaciones cromo-níquel y (ii) Serie 200 AISI. – Aleaciones cromo – manganeso – nitrógeno [4].

3.2 Acero inoxidable SS316L

Es un acero de la serie 300 que, a diferencia del 316, tiene un contenido mucho menor de carbono. La composición específica del 316L consta de carbono en un 0.035 %, manganeso 2 %, azufre 0.030 %, fósforo 0.045 %, silicio 0.75%, cromo en un 16-18 %, níquel 10-14 % y molibdeno de 2-3 % esto minimiza la precipitación de carburos perjudiciales en la zona afectada por el calor (ZAC) durante la soldadura. Las aplicaciones más comunes de este acero son cabezales de escape, piezas para hornos, intercambiadores térmicos, equipos farmacéuticos y fotográficos, recortes de válvulas y bombas, equipos químicos, digestores, tanques, evaporadores, equipos de celulosa, papel y procesamiento textil, piezas expuestas a atmósferas marinas y tuberías. [5]

El 316L permite tener una mayor resistencia a la corrosión por picaduras y grietas en ambientes con alto contenido de cloruro, dicha resistencia a la corrosión es debida a una fina película de óxido de cromo en su superficie. Además, este material proporciona buenos atributos en cuanto a la fluencia, rotura por tensión bajo temperaturas altas y resistencia a la tracción, también, presenta una buena soldabilidad y una excelente confortabilidad. Este acero no presenta cambios en su composición o modificación en la aleación en zonas donde se puede provocar la formación de precipitados en bordes de grano [1]. Estas propiedades mecánicas y características fisicoquímicas, le permiten tener un buen desempeño en determinados entornos, en donde se pueden presentar alteraciones en cuanto a su composición, por factores físicos causados al exponer el material al medio ambiente. Es por esta razón, que este acero al igual que otros tipos de aleaciones, son frecuentemente utilizados en la industria, ya que son materiales con especificaciones únicas para ciertos entornos.

3.2.1 Estructura del acero inoxidable SS316L

El SS 316 L pertenece a la familia de los aceros austeníticos ya que gracias a su metalografía se puede observar una configuración austenítica. Cuenta con una estructura cristalina fcc. La familia de estos aceros se obtiene al adicionar elementos en determinadas cantidades permitiendo la formación de estas estructuras cristalinas, como el níquel, el manganeso y el nitrógeno.

Esta estructura cuenta con una concentración de carbono baja. El cromo contribuye para la resistencia a la corrosión a temperaturas que rodean los 600 °C en varios ambientes. El níquel y el manganeso se proporcionan a la estructura química para estabilizar la fase austenítica en un extenso rango de temperaturas, evitando de esta forma la transformación en martensita cuando son sometidos a rápidos enfriamientos. En algunos casos contienen molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio, los cuales son adicionados al material para proporcionar características específicas tales como una mejor soldabilidad. También, se pueden denotar elementos como azufre o selenio para mejorar su moldeabilidad y así ser más sencillo el maquinado de estos materiales.

3.2.2 Aplicaciones del acero inoxidable SS316L

Es un material ampliamente utilizado gracias a sus propiedades en diferentes sectores de la industria tales como:

- En la industria química es frecuentado ya que su capacidad de resistir la corrosión es de vital importancia cuando se expone a sustancias corrosivas y en el campo de los hidrocarburos fundamental por la misma razón, gracias a su resistencia a ácidos orgánicos.
- En la industria alimentaria se usa para la fabricación de los contenedores cargados con materia prima y para bandas transportadoras gracias a la esterilidad que brinda este material.
- La industria médica los utiliza para la fabricación de componentes tales como: clavos Intramedulares, placa RALCA para fractura de cadera, grapas, placas cervicales, tornillos corticales, y tornillos maleolares entre otros. Es un material muy concurrido en el campo medico gracias a que las propiedades de este material cumplen ciertos requisitos importantes como la biocompatibilidad, además del alto desempeño a la corrosión en fluidos tales como fluidos corporales y propiedades que lo hacen compatible con determinadas funciones para las que se requiere este material como prótesis en el cuerpo humano. [6]

3.3 Recubrimientos nanoestructurados

Los recubrimientos de tipo nanocompuestos son materiales en escala nanométrica formados por dos fases, reconocibles. una llamada matriz y el otro refuerzo C. Los recubrimientos nanoestructurados son materiales en escala nanométrica donde algunas de sus fases son del orden de nanómetros y cristalina.

La formación de la estructura de los materiales nanocristalinos es principalmente provocada por la incorporación de una fase en las fronteras de grano de la otra, deteniendo el crecimiento del grano y, por ende, disminuyendo su tamaño respecto al tamaño del grano en la estructura del material sin fase incorporada. Esto genera la formación de una estructura en el rango de los nanómetros. El tamaño del grano de estos materiales es menor o igual a los 10 nanómetros (≤ 10 nm) separados entre ellos por la fase incorporada, dando como resultado las propiedades físicas y químicas que diferencian los materiales nanocompuestos de los materiales convencionales.

La disminución en el tamaño del grano a niveles nanométricos en las propiedades de los materiales nanoestructurados se puede denotar en el aumento de la dureza y tenacidad de estos materiales. Esta dureza representa la resistencia que tiene un material a la deformación plástica y esta a su vez está relacionada con la capacidad para evitar el movimiento de dislocaciones del material [6]. Para los recubrimientos nanoestructurados con un tamaño de grano (≤ 10 nm) se puede inhibir el movimiento de dislocaciones gracias al volumen que ocupa en las fronteras del grano la fase incorporada y que funciona como obstáculo que impide el movimiento en el material. Por ende, es poco probable que una dislocación que se mueve en un plano de deslizamiento pase a otro grano, ya que los cristales están separados por la fase incorporada. Esto genera una variación en la región cristalina provocando discontinuidad en los planos de deslizamiento, dando como resultado un aumento en la dureza del recubrimiento [3, 7, 8].

La relación de Hall-Petch desarrollada para materiales policristalinos de grano grueso, ratifica esta información ya que sugiere que la dureza de un material se aumenta con el decrecimiento del tamaño del grano. Esta relación se puede expresar mediante la ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

Ecuación 1: Relación de Hall-Petch

donde:

σ = esfuerzo de cedencia

σ_0 = esfuerzo de fricción con libertad de movimiento por los planos de deslizamiento.

k = pendiente de Hall- Petch.

d = tamaño de grano

el tamaño del grano puede relacionarse con la dureza H

La relación de Hall-Petch fue obtenida a partir de las dislocaciones de tipo apilamiento en obstáculos físicos [7, 8]. Estas dislocaciones suman tensión en el material que las bloquea hasta que este cede y las dislocaciones consiguen desplazarse sin ningún tipo de retención. No obstante, la reducción del tamaño del grano mantiene una relación proporcional al número de dislocaciones contra la frontera del grano. Como consecuencia aumenta la resistencia del material a la deformación plástica [7].

La relación de Hall-Petch explica el comportamiento de los materiales tanto policristalinos como nanoestructurados, aunque con determinadas limitaciones. Por ejemplo, sí el grano es lo suficientemente pequeño (aprox. 10 nm), la dureza tiene un valor máximo, pero a medida que el tamaño del grano continúa disminuyendo (< 10 nm), se evidencia una disminución en la dureza del material. Este problema se debe a diferentes fenómenos de deformación en los materiales nanoestructurados, que resultan cuando el tamaño del grano disminuye por debajo de cierto valor crítico (< 10 nm). En estos casos, los granos pierden sus posiciones y se deslizan por las fronteras del grano, lo cual facilita que los nanocristales puedan desplazarse a través de ellos, dando como resultado una disminución en la dureza del material. En cuanto a la tenacidad para los recubrimientos nanoestructurados disminuye con respecto al aumento en la dureza del material, gracias a que las fronteras del grano impiden la propagación de fallas [3].

Existen varias técnicas para la fabricación de estos materiales, siendo la más conocida para la fabricación de recubrimientos nanoestructurados el sputtering.

Los recubrimientos nanoestructurados se clasifican en dos grupos:

- Nanocristales de nitruros de metales de transición en una matriz de fase dura cristalina.
- Nanocristales de nitruros de metales de transición en una matriz de fase blanda y amorfa.

3.4 Metales de transición

Son los elementos químicos que se encuentran ubicados en la parte central del sistema periódico. Estos elementos en su configuración electrónica, tienen el orbital D incompleto (con excepción del mercurio, zinc y cadmio ya que su configuración electrónica es D10). Se caracterizan por el proceso de transición electrónica el cual es un ciclo donde el elemento en lugar de reaccionar con otros elementos para estabilizarse, toma electrones de las capas internas para completar la capa de valencia y reemplaza los electrones tomados para la capa de valencia con electrones propios tomados de otra capa.

La mayoría de los metales de transición se caracterizan por ser en general buenos catalizadores, además, de ser materiales bastante empleados en la industria gracias a sus propiedades funcionales como: baja resistividad eléctrica, alta resistencia a la corrosión, alta dureza, altos puntos de fusión, alta resistencia al desgaste y alta reflexión en la región infrarroja. Asimismo, son bastante llamativos como recubrimientos decorativos debido a los colores que presentan según su estequiometría.

Sus propiedades se deben a la capacidad de estos elementos para situar los electrones del orbital D dentro de una red metálica, de esta manera, a mayor cantidad de electrones que comparten un núcleo, el metal será proporcionalmente más fuerte. Estos metales tienen una gran versatilidad de

estados de oxidación, ya que a diferencia de los metales en los grupos 1 y 2, los iones de estos metales pueden perder electrones D con una pérdida energética insignificante. [6]

3.5 Nitruros de Metales de transición

Los nitruros de metales de transición (TMN) son compuestos conformados por nitrógeno con metales de transición. Este tipo de metales cuentan con una combinación de enlaces metálicos, covalentes e iónicos, además, y tienen estructuras cristalinas como: fcc, bcc o estructuras hexagonales, en las que los átomos de hidrogeno se sitúan en los intersticios para ser parte de la red cristalina, dando como resultado la formación de estructuras intersticiales.

Los nitruros de metales de transición son materiales con excelentes propiedades químicas y físicas como: alto punto de fusión, óptima estabilidad térmica, alta dureza, buena conductividad térmica, excepcional resistencia a la corrosión y fragilidad, que los hacen interesantes. Por esta razón, son comúnmente usados como recubrimientos ya que gracias a sus características pueden servir para aumentar la vida útil de una herramienta de corte [9, 10]. Gracias a su coloración también son utilizados como recubrimientos decorativos y en algunos casos como recubrimientos biocompatibles para implantes médicos. [9, 11]

3.5.1 Nitruro de Zirconio (ZrN)

El ZrN es un nitruro de metal de transición con una estructura cristalina de tipo cubica fcc y con un parámetro de red de 0.456 nm [5]. Está conformado esencialmente a la interrelación entre iones de Zirconio (Zr) y nitrógeno (N) que forman entre ellos enlaces covalentes que requieren una energía de dislocación de enlace bastante elevada, esto contribuye para que sea un material cerámico duro, además de actuar como barrera de difusión iónica. Cuenta con propiedades similares al nitruro de titanio (TiN), pero con una mejor resistencia a la corrosión. Presenta una resistividad eléctrica más baja, una resistencia al desgaste más elevada y una tonalidad dorada más brillante respecto al TiN [10,12,13,15].

El ZrN ha sido ampliamente utilizado en diferentes tareas gracias a sus propiedades como recubrimiento debido a su elevada dureza [12]; como recubrimiento decorativo por su tonalidad

dorada [12,14,15]; en prácticas ópticas gracias a su elevada reflectancia en el infrarrojo [13]; y también se ha usado como barrera de difusión en el estudio de los semiconductores por su baja resistividad eléctrica. [12]

El nitruro de zirconio a pesar de tener varias propiedades que lo hacen un material atractivo para la industria, presenta un problema en cuanto a su fabricación, ya que es un material demasiado propenso a la contaminación por los átomos de oxígeno y de carbono, esto se debe a la facilidad que tiene el zirconio de reaccionar con el oxígeno, esto puede observarse a partir de la entalpía de formación, la cual es la energía que se necesita para conformar un mol de determinado compuesto partiendo de sus elementos y se usa para predecir qué compuestos tienen mayor probabilidad de formarse en una reacción [12, 16, 17].

3.5.2 Nitruro de Silicio (Si_3N_4)

El Nitruro de silicio es un compuesto de nitrógeno con silicio, este último al encontrarse como un elemento representativo en el sistema periódico, señala que es un elemento bastante abundante en la corteza terrestre. Su forma fundamental es Si_3N_4 , pero se puede encontrar en diferentes formas tales como: Si_2N_3 , SiN , y Si_3N , cuenta con un coeficiente de fricción bajo, al igual que una baja densidad, además de una alta resistencia a la oxidación, buena resistencia al choque térmico, buena resistencia a la abrasión, un coeficiente de fricción bajo y una alta resistencia al desgaste incluso cuando se somete a temperaturas elevadas.

En varias publicaciones se ha observado que este compuesto cuenta con propiedades óptimas que lo hacen un material útil para la industria como una barrera de difusión contra moléculas de agua e iones de sodio a elevadas temperaturas, los cuales son el principal motivo de corrosión e inestabilidad en componentes microelectrónicos [8,11, 43].

3.6 Técnicas electroquímicas

Las técnicas electroquímicas son métodos tecnológicos, procedentes de los estudios y aplicaciones usados en la fisicoquímica, el objetivo de estas técnicas es el análisis de las reacciones en materiales capaces de conducir electricidad, entre los que destacan el cobre, hierro, oro, aluminio,

plata y acero además de otros [21] Las técnicas electroquímicas se especializan en las reacciones de óxido-reducción, que tienen como resultado la transferencia de electrones entre sustancias, es decir que se intercambian iones entre la disolución y un determinado intercambiador de iones [22].

Las técnicas electroquímicas consideran las propiedades eléctricas de determinadas disoluciones y se distinguen por la eminente sensibilidad y precisión con las que cuentan, esto se justifica con el límite de detección que presentan ya que pueden detectar con fiabilidad concentraciones mínimas de sustancia menores a 10^{-10} mol / L. [23]

Estas técnicas electroquímicas logran cuantificar la corriente o el voltaje a través del intercambio de iones [24]. Las técnicas electroquímicas tienen aplicaciones importantes en la caracterización de materiales para diferentes sectores con diferentes fines. Entre las principales técnicas electroquímicas usadas en el estudio de recubrimientos destacan la espectroscopia de impedancia electroquímica y las curvas potenciodinámicas

3.6.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica enfocada a los procesos de corrosión, en donde además de evaluar la resistencia a la corrosión con respecto al tiempo se puede determinar la formación de películas, la adsorción y difusión de especies oxidantes en dichos procesos [25].

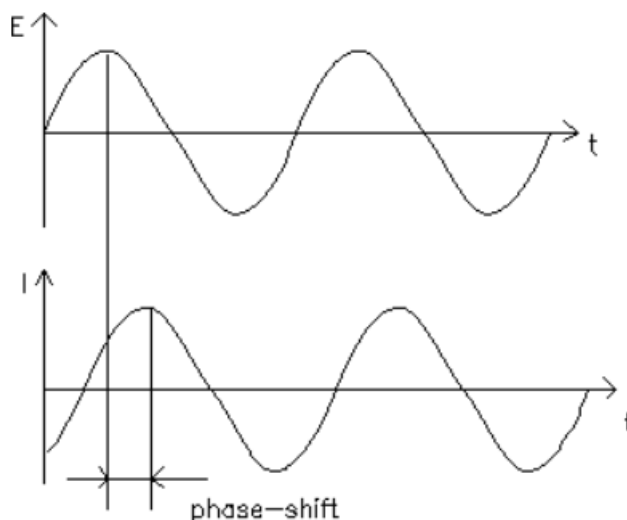
Esta técnica está dada por un circuito equivalente compuesto generalmente por resistencias y un amplificador operacional diseñado para detectar la diferencia entre las señales de voltaje aplicado en sus dos terminales de entrada y así multiplicar esto por un determinado número para entregar un voltaje de salida. Dicho circuito debe ser cerrado para poder variar el potencial correspondiente al punto de polarización [26] y de esta forma acceder a un panorama más amplio de los fenómenos corrosivos que rodean al material.

La estabilidad química puede variar según el metal y es por esto que, los metales se dividen entre no activos y activos, para el caso de los metales activos esta técnica permite determinar. La velocidad de corrosión es considerablemente rápida ya que la transferencia de carga anódica y

catódica es alta. Estas reacciones tienen un patrón de comportamiento típico de un espectro de impedancia detectable por este tipo de técnica. [27]

la impedancia electroquímica se mide aplicando un potencial de CA a una celda electroquímica y luego midiendo la corriente a través de la celda, si aplicamos un potencial de excitación sinusoidal, la respuesta a este potencial es una señal de corriente alterna la cual se puede analizar como una suma de funciones sinusoidales, esta impedancia generalmente se mide usando una pequeña señal de excitación ya que se requiere que la célula sea pseudolineal, se espera que la respuesta en un potencial sinusoidal sea una senoide a la misma frecuencia pero desplazada en fase (ver figura 1).

Figura 1: Respuesta de corriente sinusoidal en un sistema lineal



Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Las ecuaciones características de voltaje y corriente son las siguientes:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t)$$

Ecuación 4: es la señal de excitación donde E_t es el potencial en un tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal.

$$\omega = 2\pi f$$

Ecuación 5: donde ω es la frecuencia angular, f es la frecuencia dada en unidades Hz.

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi)$$

Ecuación 6: es la señal de corriente.

Mediante una expresión análoga a la ley de ohm se puede calcular la impedancia del sistema expresada en la siguiente ecuación.

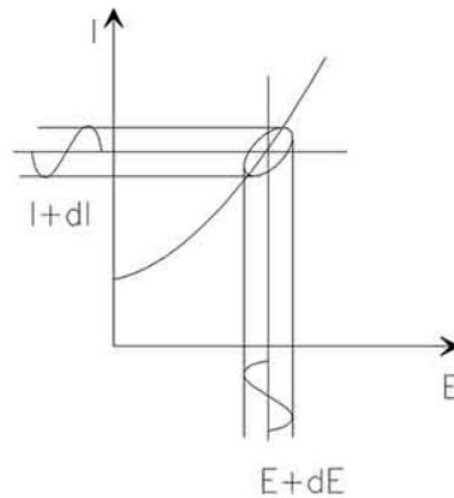
$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

Ecuación 7: es la impedancia del sistema.

Se expresa la impedancia como una magnitud Z_0 y un cambio de fase Φ .

Si se traza la señal sinusoidal aplicada $E(t)$ en el eje x de un gráfico y la respuesta $I(t)$ en el eje y se formara un ovalo el cual se conoce como figura de lissajous, este se utilizaba como método de medición de impedancia antes de la disponibilidad de la instrumentación EIS moderna, ver figura 2.

Figura 2. Origen de la futa de Lissajous



Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.).

La impedancia se puede representar como un número complejo como se expresa a continuación.

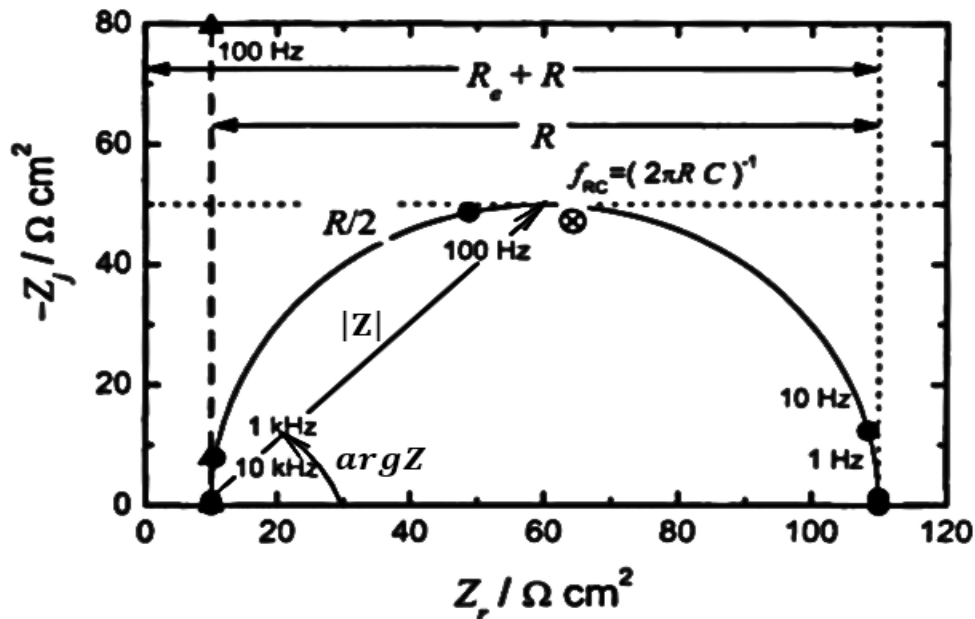
$$Z_{(\omega)} = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0(\cos(\phi) + j\sin(\phi))$$

Ecuación 8: es la impedancia de la señal representada como numero complejo.

Presentación de datos

El grafico de Nyquist se puede obtener a partir de la Ecuación 8, ya que esta expresión se compone de una parte real y otra imaginaria. Al trazar en un plano cartesiano el eje X que es la parte real y el eje Y que es la parte imaginaria, obteniéndose así el diagrama de Nyquist ver figura 3. Observe que en esta gráfica el eje Y es negativo y que cada punto en la Gráfica de Nyquist es la impedancia a una frecuencia. En la figura 3 se puede evidenciar que los datos de baja frecuencia están del lado derecho del grafico mientras que los de alta frecuencia se encuentran en el lado izquierdo. Se observa en la figura 3 que la impedancia está representada como un vector flecha de longitud $|Z|$ y el ángulo entre el vector y el eje X, a menudo conocido como ángulo de fase es $\phi = \arg Z$.

Figura 3. Diagrama de Nyquist con vector de impedancia

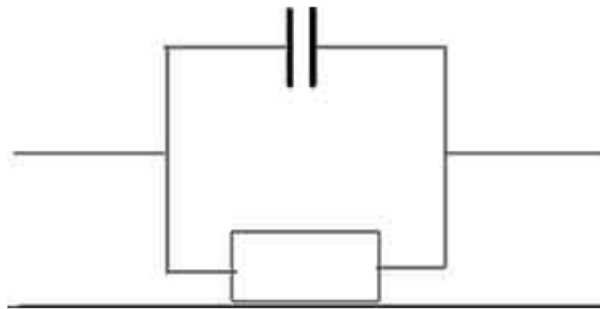


Fuente. (libro espectroscopia de impedancia electroquímica. Mark E. Orazem y Bernard Tribollet)

Aunque en el gráfico de Nyquist se presentan defectos importantes, ya que no se puede precisar la frecuencia que se utilizó para registrar un dato en cualquier punto de la gráfica.

La Figura 3 representa un diagrama de Nyquist el cual resulta de un circuito eléctrico ver figura 4, que consta de una sola constante de tiempo, la cual da forma al semicírculo que se logra apreciar en la figura 3, en las gráficas de impedancia a menudo se observan varios semicírculos, pero existen casos en los que solamente se logra ver una parte del semicírculo.

Figura 4. Circuito equivalente simple con una sola constante de tiempo

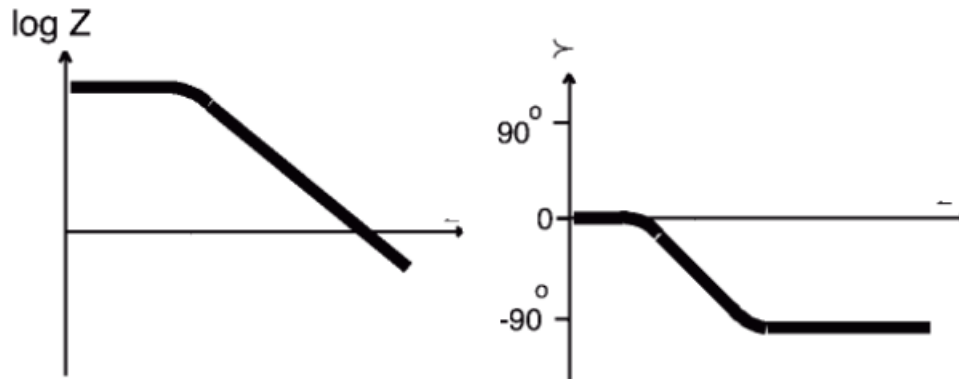


Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.).

Otro método muy popular para la presentación de las impedancias es el Diagrama de Bode, en el cual se presentan las frecuencias en el eje x como logarítmicas en base diez lo que significa que los resultados se observan por década al igual que el valor absoluto de la impedancia $|Z|$ que se grafica en el eje Y al igual que el cambio de fase que está ubicado en este mismo eje.

Del circuito eléctrico de la figura 4 se puede obtener el diagrama de Bode, que a diferencia del de Nyquist permite ver la información de la frecuencia, la cual se representa en la Figura 5

Figura 5. Diagrama de Bode con una constante de tiempo



Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.).

Rango de frecuencia

Se mide la impedancia para tomar capturas de la frecuencia en la respuesta del sistema en estudio. Con el fin de que en el rango de frecuencia medido tiene que incluir frecuencias suficientemente grandes y frecuencias suficientemente pequeñas para alcanzar límites asintóticos en los que la impedancia imaginaria tiende a cero. Se pueden presentar los siguientes casos, por ejemplo, el electrodo de bloqueo en el cual el comportamiento asintótico de baja frecuencia no existe, no se puede lograr un verdadero límite DC debido al comportamiento no estacionario del sistema, los artefactos del instrumento pueden limitar el rendimiento a alta frecuencia. A menudo los investigadores basan el rango de frecuencia en el límite del instrumento, es importante elegir un rango de frecuencia que cumpla la respuesta dinámica del sistema en estudio. [31]


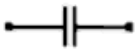


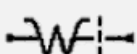

Elementos del circuito eléctrico equivalente empleados para el ajuste EIS

Se ajustan los datos EIS para su análisis comúnmente a un modelo de circuito eléctrico equivalente. Los elementos empleados en el modelo del circuito son elementos comunes, como lo son resistencias, capacitores, e inductores. Estos elementos deben tener una base en la electroquímica física del sistema, por ejemplo: en la mayoría de los elementos se puede apreciar la presencia de

una resistencia que es la que modela la resistencia de la solución de la celda. Es importante el conocimiento de la impedancia de los componentes del circuito estándar.

Dichos modelos se pueden emplear para interpretar datos simples de EIS, los elementos utilizados en los siguientes circuitos equivalentes se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1: Elementos utilizados en los modelos de circuito

Elemento	Símbolo	Admitancia	Impedancia
<i>R</i> , resistencia		$Y_R = \frac{1}{R}$	$Z_R = R$
<i>C</i> , capacitancia		$Y_C = j\omega C$	$Z_C = \frac{1}{j\omega C}$
<i>L</i> , inductancia		$Y_L = \frac{1}{j\omega L}$	$Z_L = j\omega L$
<i>W</i> , Warburg Infinito		$Y_W = Y_0\sqrt{j\omega}$	$Z_W = \frac{1}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
<i>O</i> , Warburg Finito		$Y_O = Y_0\sqrt{j\omega} \cot(B\sqrt{j\omega})$	$Z_O = \frac{\tanh((B\sqrt{j\omega}))}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
<i>Q</i> (CPE), Elemento de fase constante		$Y_Q = Y_0(j\omega)^a$	$Z_Q = \frac{1}{Y_0(j\omega)^a}$

Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Tabla 2: Elementos eléctricos comunes

Componente	Corriente Vs. Voltaje
<i>Resistor</i>	$E = IR$
<i>Inductor</i>	$E = L \frac{di}{dt}$
<i>Condensador</i>	$E = C \frac{di}{dt}$

Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

La Tabla 2 enumera los elementos más comunes del circuito eléctrico equivalente, las ecuaciones de su relación corriente versus voltaje y su impedancia. Es muy importante manejar cierto conocimiento sobre los elementos que componen los circuitos estándar.

Observe que la impedancia en una resistencia no depende de la frecuencia además su impedancia solo presenta valores con componentes reales, lo cual indica que la corriente en una resistencia permanece en fase con el voltaje, por otro lado, la impedancia en un inductor incrementa a medida que aumenta la frecuencia y el inductor presenta únicamente componentes de impedancia imaginarios. La corriente cambia de fase -90° con respecto al voltaje en un inductor. En el capacitor el comportamiento de la impedancia con respecto a la frecuencia es opuesto al de un inductor, ya que es evidente que la impedancia en un condensador disminuye a medida que aumenta la frecuencia, al igual que en el inductor el condensador también presenta únicamente componentes de impedancia imaginario, la corriente a través de un capacitor esta desfasada -90 grados con respecto al voltaje.

La Tabla 1 muestran las variables dependientes utilizadas en estas ecuaciones son R, C, L, YO, B y α .

Estos elementos son Empleados en los circuitos eléctricos equivalentes con sus respectivos símbolos además en esta tabla se proporcionar las ecuaciones para la admitancia y la impedancia de cada elemento, se presenta a continuación cada elemento empleado con su respectiva explicación.

Modelos de circuito eléctrico

Por lo general el desarrollo de los modelos de un circuito eléctrico equivalente parten de la respuesta de impedancia obtenida a través de los datos experimentales EIS los cuales se representan por medio de los Diagramas de Bode y Nyquist, en las que se involucran secuencias de reacción, como lo son transferencias de masas y fenómenos físicos. Estos modelos se pueden expresar matemáticamente a partir de los circuitos eléctricos. Los circuitos eléctricos se pueden

utilizar para construir un marco que nos permita observar los fenómenos que influyen en la respuesta de la impedancia de un sistema electroquímico. [31]

No obstante, se precisa de realizar varias mediciones, ya que la técnica es muy sensible y la respuesta se puede ver perturbada por elementos extraños al sistema de medición. A continuación, se presentan algunos de los modelos más empleados para realizar el ajuste EIS.

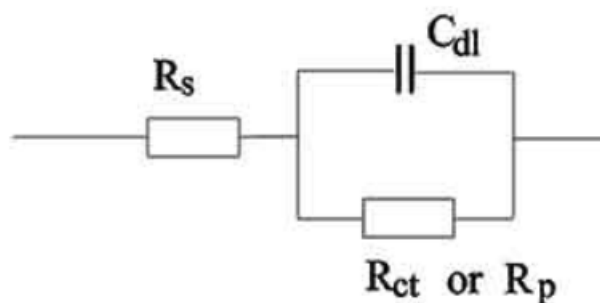
Circuito Randles

Este circuito es uno de los modelos más comunes, a menudo es utilizado como el punto de partida para otros modelos más complejos, se compone principalmente de una resistencia de solución R_s , un condensador de doble capa C_{dl} y una resistencia de transferencia R_{ct} , las cuales siguen la siguiente configuración C_{dl} se encuentra en paralelo con R_{ct} que a su vez está en serie con R_s .

Este circuito se usó para sistemas reales. También se podría utilizar en sistemas de recubrimientos de muy alto desempeño (no conductores eléctricos, alto espesor, alta impermeabilidad y adherencia), otro uso que se le da es en aceros inoxidable en algunos casos, aunque no es muy adecuado, ya que su uso se ve restringido para análisis más globales donde no se requiere tener en cuenta muchos detalles.

A continuación, se representa el circuito eléctrico para una celda Randles simplificada.

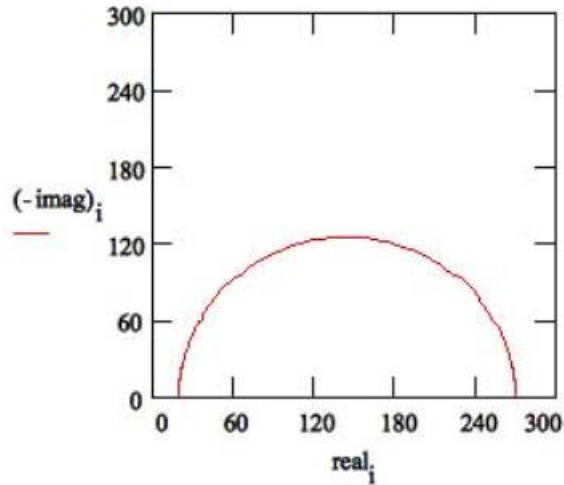
Figura 6. Circuito Randles



Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Se representa el diagrama de Nyquist para una celda Randles simplificada en la figura 7, se calcula los parámetros y se hacen suposiciones para los coeficientes de Tafel.

Figura 7. diagrama de Nyquist de la celda Randles

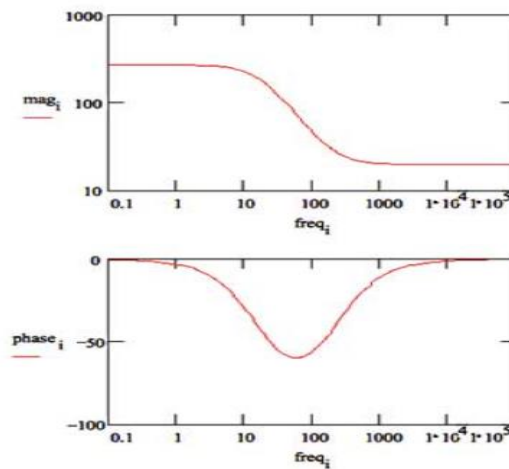


Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Observe que para una celda de Randles simplificada el diagrama de Nyquist es siempre un semicírculo.

Se representa el diagrama de Bode para la misma celda en la figura 8.

Figura 8. Diagrama de Bode de una celda Randles



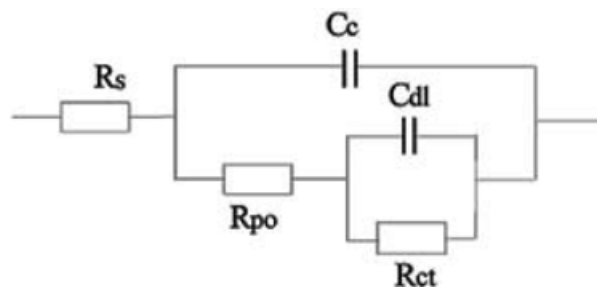
Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Circuito equivalente simple para metales revestidos

A pesar de que este es un modelo simple, es motivo de controversia ya que el análisis de los datos de impedancia de los recubrimientos puede ser muy complicado.

A continuación, se representa el circuito equivalente simple para metales revestidos figura 9.

Figura 9. Circuito equivalente simple para metales revestidos

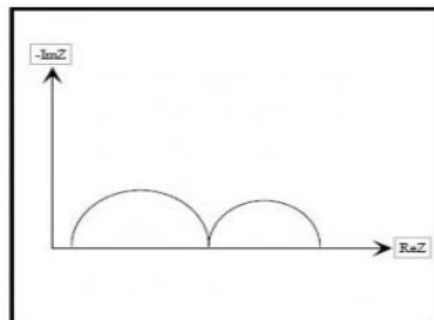


Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Múltiples modelos

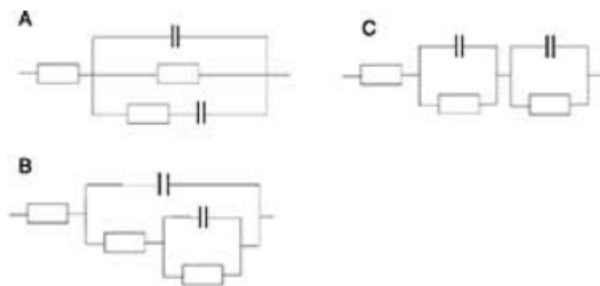
Se representa a continuación el diagrama de Nyquist de un espectro de impedancia el cual muestra dos constantes de tiempo claramente definidas.

Figura 10. Espectro de dos constantes de tiempo



Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Figura 11. Modelos de circuitos equivalentes con dos constantes de tiempo



Fuente: (Software Gamry Echem Analyst 7.8.2.)

Como se puede observar en la figura 11 existen varios modelos de circuito eléctrico equivalente con los que se puede modelar los espectros vistos en la figura 10. Por tal motivo, no se puede asumir que un modelo de circuito eléctrico equivalente que produce un buen ajuste presente un buen modelo físico preciso de la celda.

Se requiere siempre que sea preciso verificar el modelo físico antes de emplearlo. Esta verificación se puede realizar al alterar una componente de una sola celda y ver si obtiene cambios esperados en los espectros de impedancia. [32]

3.6.2 Curvas potenciodinamicas

Las curvas potenciodinamicas cumplen la función en el estudio electroquímico de representar la relación entre el potencial del electrodo integrado en el circuito y la intensidad de corriente que pasa a través de él. dichas curvas se caracterizan por sus comportamientos anódicos y catódicos representados por dos pendientes respectivamente y dependen del flujo de corriente cuando el material es polarizado positiva o negativamente.

El estudio del comportamiento anódico o catódico se ejecuta a partir del registro de la corriente en función del potencial aplicado, esto permite conocer la pasividad del material. si la polarización resulta catódica los electrones son atraídos dando como resultado un proceso de reducción y se obtiene el comportamiento decreciente en la curva potenciodinamica por otro lado si se observa

una pérdida de electrones el comportamiento de la pendiente será levemente creciente y se considera anódica. [28]

3.7 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética con altas cantidades de energía, aproximadamente entre 200 eV [electronvoltio] y 1 MeV [mega electronvoltio]; lo que los sitúa entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta (UV) en el espectro electromagnético. Los rayos X son producidos por interacciones entre un haz externo de electrones y los electrones de las capas de un átomo.

Al propagarse en forma de onda tienen características propias de ellas, como la difracción que se puede definir como la modificación de la dirección de las ondas debido a su interacción con un objeto. Este fenómeno de difracción se puede usar para el estudio de la materia bajo determinadas condiciones. Si los rayos X inciden sobre un ángulo de la red cristalina de determinado material su comportamiento va a cambiar ya que serán excitados los elementos químicos presentes en el material y darán como resultado picos en la onda, característicos de cada elemento presente en el material con el que insidió. A través de la posición de sus picos, la intensidad relativa y la anchura de estos, se puede proveer de información sobre el parámetro de red del material, la posición de los átomos dentro de la celda unitaria, la configuración instrumental y la estructura real de la muestra. [29]

Las longitudes de onda de los rayos X corresponden al orden del Angstrom, cuando estos inciden sobre la superficie de las estructuras cristalinas se puede producir la difracción. Por medio de La ley de Bragg se pueden comprender las condiciones aparte de la longitud de onda de los rayos x que producen como consecuencia este fenómeno de difracción, como lo son la distancia entre los planos de la red cristalina y el ángulo que forman los rayos incidentes con los planos atómicos. [30]

Esta técnica de difracción de rayos X permite acceder a la identificación de las fases cristalinas gracias a que los sólidos cristalinos poseen un patrón de difracción característico. Entonces cada reflexión que cumple la ley de Bragg da lugar a un difractograma. Las características más relevantes de estos esquemas son: la intensidad de los picos que está relacionada con las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria, el centro del pico, que contiene información del ángulo

de incidencia de los rayos X en el material y el ancho de los picos que indica si existe una distribución regular del material o si tiene un comportamiento amorfo. [12]

3.7.1 Cálculo de cristalito

De estos patrones de DRX se puede calcular el tamaño del cristalito, este se puede determinar empleando la ecuación de Scherrer, donde se establece que el tamaño del cristalito es proporcional al cociente de la constante de Scherrer por la longitud de onda del material entre el ancho que corresponde a la media altura del cristal por el coseno del ángulo de Bragg correspondiente al mismo pico.

$$L = \frac{K\lambda}{BCOS\theta}$$

Ecuación 2 cálculo de cristalito

Donde:

$$B = 2(Hwhm) \text{ y } CENTER = 2\theta$$

3.7.2 Parámetro de red

La difracción de rayos X es una técnica de gran relevancia en el estudio y caracterización de la materia ya que gracias a ella se puede obtener información de las muestras con respecto a las fases que las componen, las cuales son perturbaciones generadas por los rayos incidentes en las superficies de las muestras y presentadas como picos en los difractogramas. De estos difractogramas se puede abastecer de información adicional de las estructuras que presentan los materiales analizados, como el parámetro de red, el cual es la distancia entre las celdas unitarias de la red cristalina exhibida por el material.

El parámetro de red suministra de información sobre la red del material pertinente para poder entender fenómenos asociados al comportamiento cristalino o amorfo del mismo, ya que la

caracterización de este puede evaluarse a través del parámetro de red calculado en otros trabajos.[20]

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a^2 = \frac{\lambda^2}{4\text{sen}^2\theta} (h^2 + k^2 + l^2)$$

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2}{4\text{sen}^2\theta} (h^2 + k^2 + l^2)}$$

Ecuación 3 cálculo del parámetro de red para celdas cúbicas

Siendo:

λ = la longitud de onda de cobre

2θ = el centro del pico

(hki) = el plano de difracción incidente

4. Metodología

La caracterización microestructural se realizó por la técnica de difracción de rayos x usando un difractómetro XPert Pro con radiación Cu-alfa (0,154 nm). Los difractogramas fueron obtenidos usando una geometría bragg-Brentano desde 10° a 90°. Identificación de fases presentes en los recubrimientos de nitruro de zirconio con diferentes contenidos atómicos de Si, se realizará mediante el software HighScore Plus.

El comportamiento electroquímico de los recubrimientos producidos y del sustrato se investiga mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización potenciodinámica (TAFEL). Las medidas experimentales se extrajeron del trabajo adelantado por Henry Samir Vanegas en su tesis doctoral “efecto del contenido de Si sobre el comportamiento

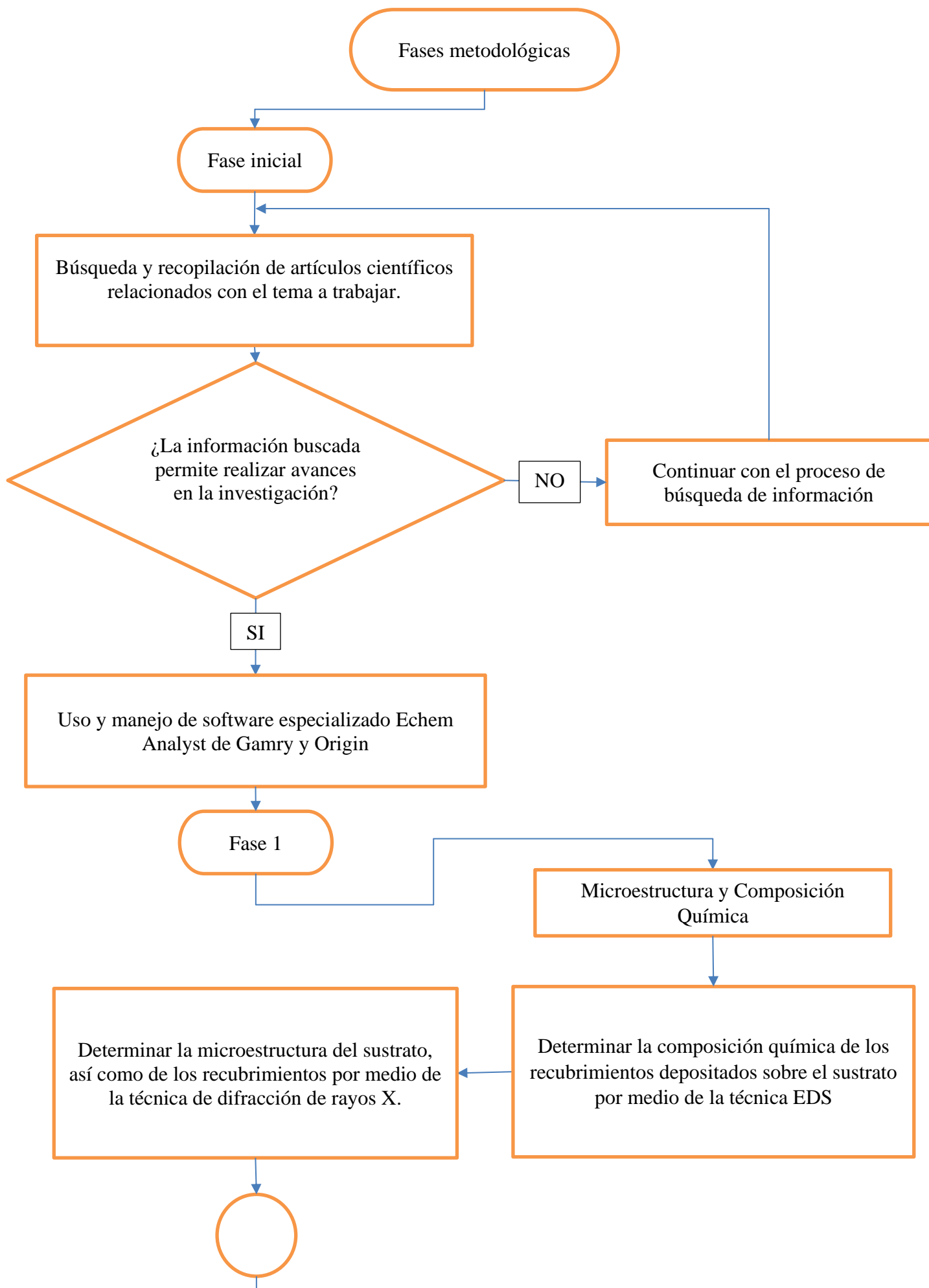
funcional de recubrimientos nanoestructurados Zr-Si-N” y fueron realizadas empleando una celda de tres electrodos, usando una celda convencional de evaluación de recubrimiento sobre lámina plana, construida en el laboratorio. El área del electrodo de trabajo fue de 0,17 cm² y se empleó una solución electrolítica de (NaCl) al 3,5 % en peso. Las mediciones por técnicas electroquímicas fueron llevadas a cabo usando un potenciostato/galvanostato Referencia 600 marca Gamry. Curvas de polarización potenciodinámica fueron realizadas para el (SS316L) con y sin recubrimiento de (ZrN) en el rango de potencial de -400 mV a 600 mV vs potencial de circuito abierto (OCP). La velocidad de barrido del potencial empleada fue de 0,2 mV/s, en el sentido de menor a mayor potencial. Las medidas de EIS se realizaron en el rango de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz, con una amplitud de CA de 10 mV, y 10 pasos por década de frecuencia. Las mediciones fueron obtenidas a tiempos de inmersión de 24, 48 y 168 h. Las mediciones de EIS se realizaron por duplicado para cada una de las muestras. Las etapas y actividades consideradas para la ejecución del proyecto son las siguientes:

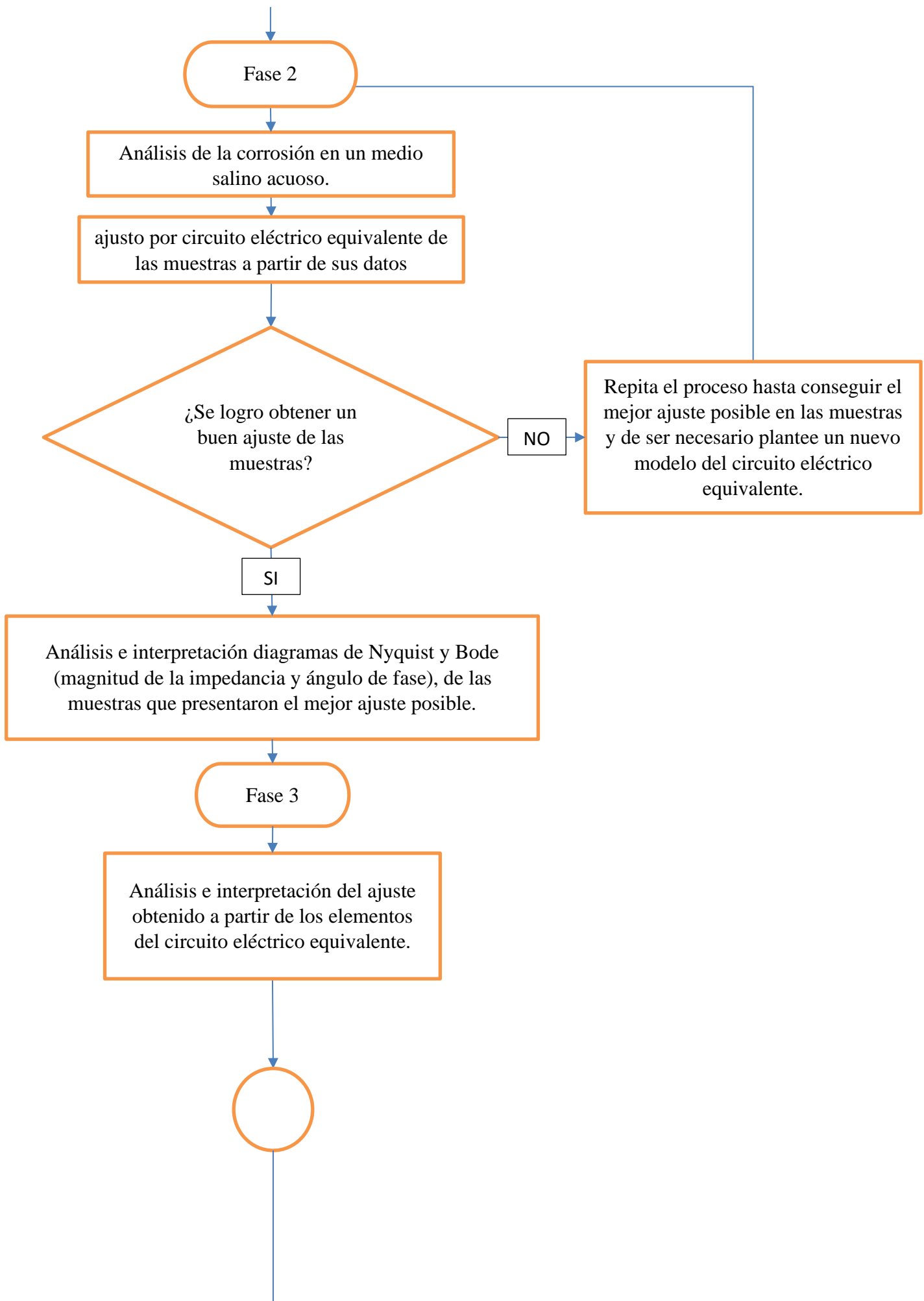
Fases Metodológicas

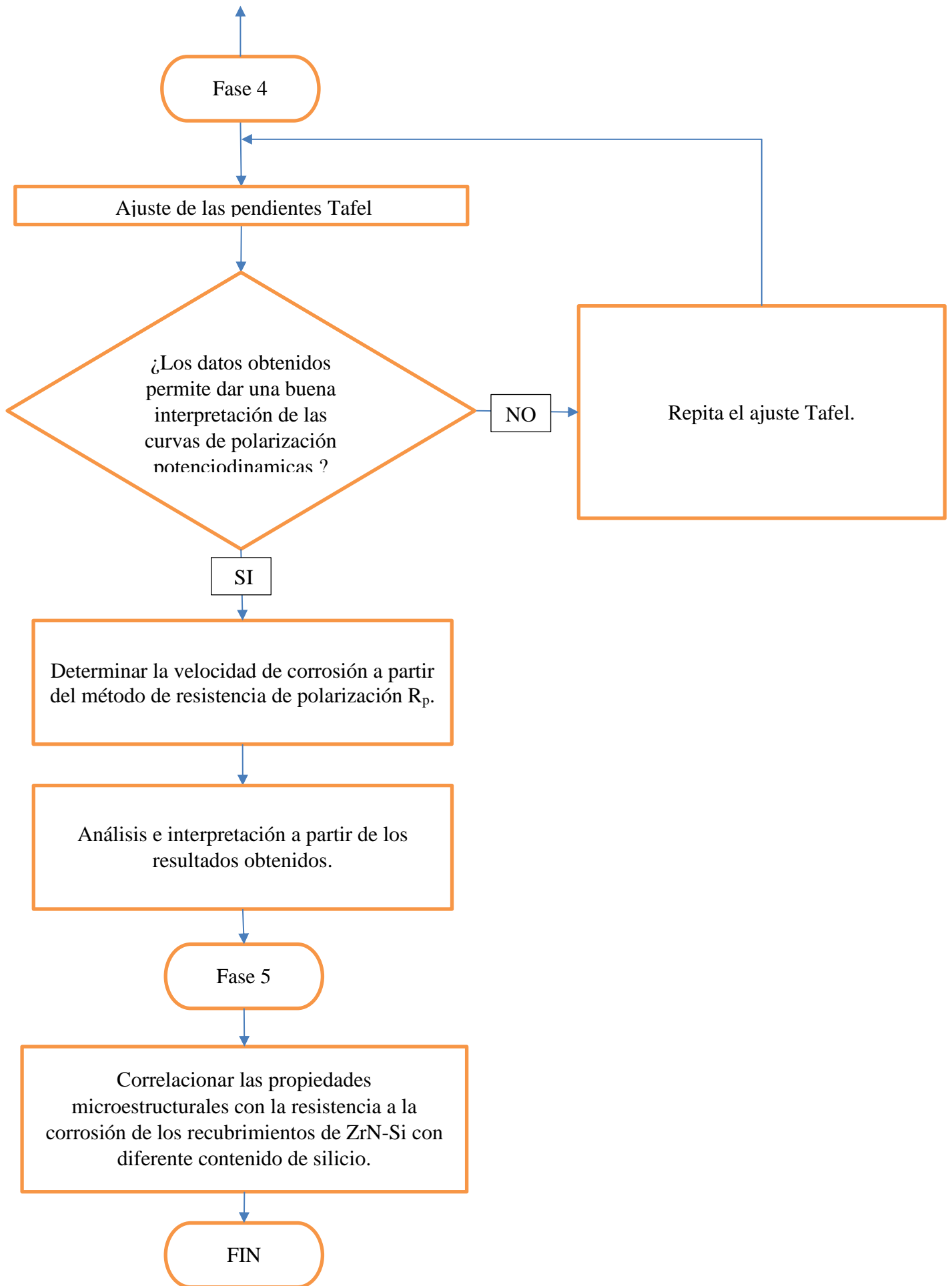
- **Fase Inicial:** obtención de habilidades en el manejo del software especializado y recopilación de información relacionada con el tema del proyecto (recubrimientos de nitruros con metales de transición tales como ZrN) y posterior verificación de la información obtenida.
- **Fase 1:** identificación de las posibles fases cristalinas que se presentan en el difractograma obtenido por DRX y caracterización de la microestructura.
- **Fase 2:** realización del análisis de las gráficas de Nyquist y Bode (magnitud de la impedancia y ángulo de desfase) de las muestras: SS316L, SS316L-ZrN, SS316L-ZrN(6% Si), SS316L-ZrN(11% Si), SS316L-ZrN(21% Si), para lo cual se va hacer uso del programa Echem Analyst de Gamry.
- **Fase 3:** realización del ajuste de los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica mediante método de circuito eléctrico equivalente (circuito compuesto de

elementos pasivos tales como resistencias, capacitancias, inductores, e impedancias) usando el Software Echem Analyst para graficar los resultados de EIS. Haciendo uso de este mismo Software se realizó un modelo del circuito eléctrico equivalente para el posterior análisis de los resultados de EIS donde se le asignan valores a los elementos del circuito estos elementos constan de constantes de tiempo y resistencias con los cual se buscó obtener el mejor ajuste posible, esto permitió evaluar el comportamiento a la corrosión del sustrato desnudo o con los recubrimientos (ZrN-Si) con diferente contenido de Si en un medio salino los valores antes mencionados se limitaron entre un rango en los cuales se espera que se encuentren los elementos constantes de tiempo y resistencias esto permitió obtener un adecuado análisis del comportamiento a la corrosión del sustrato desnudo así como con sus recubrimientos (ZrN-Si).

- **Fase 4:** determinación de las pendientes Tafel del ramal anódico y catódico, densidad de corriente de corrosión y potencial de corrosión. Posteriormente, se determinó la velocidad de corrosión del material con lo cual se pudo emplear las siguientes técnicas Polarización Lineal (LP), Extrapolación de Tafel y resistencia a la polarización (R_p), siendo esta última la que se empleó para determinar la velocidad a la corrosión.
- **Fase 5:** con los datos obtenidos y verificados se procede a asociar la estructura cristalina con el desempeño del recubrimiento.







5. Caracterización química y microestructural de los recubrimientos de ZrN-Si

5.1 Caracterización química de los recubrimientos de ZrN-Si

Para determinar la composición química de los recubrimientos depositados sobre el sustrato SS 316 L, se utilizó la técnica de espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés). En dichos recubrimientos se identificaron los porcentajes atómicos de los diferentes elementos químicos presentes en cada una de las muestras. Los resultados obtenidos por EDS se observan en las figuras 12, 13, 14 y 15 para los recubrimientos de ZrN, ZrN-1Si, ZrN-2Si y ZrN-3Si, respectivamente.

El porcentaje atómico de los elementos presentes en las muestras estudiadas se reportó en la tabla 3. Para la muestra de ZrN, se observó la presencia de dos picos, el primero relacionados al nitrógeno (N) en la posición de 0,392 keV y el segundo para el zirconio (Zr) en 2,042 keV, de acuerdo con la referencia [33]. Con la incorporación de Si a la matriz de ZrN, observamos la presencia de tres picos relacionados al nitrógeno (N) en 0,392 keV, silicio (Si) en 1,740 keV y zirconio (Zr) en 2,042 keV. Estos tres picos están presentes para las muestras con diferentes contenidos de silicio (ZrN-1Si, ZrN-2Si y ZrN-3Si).

Los resultados presentes en la tabla 3, muestran que, a medida que aumentó el número de pastillas de Si sobre la superficie del blanco de Zr, el contenido atómico de Si aumentó, mientras el contenido de Zr disminuyó. Este resultado indica que la presencia de pastillas de Si sobre la superficie del blanco disminuye el área de pulverización. Por lo tanto, con más pastillas de Si menos área de pulverización de Zr se tendrá disponible. Este resultado está de acuerdo con los reportados por Vanegas et al. [33], donde ellos encontraron que las pastillas de Si sobre la superficie del blanco de Zr disminuir el área de pulverización del Zr, aumentando el contenido de Si en los recubrimientos. Por otro lado, el contenido atómico de nitrógeno permaneció relativamente constante en todos los recubrimientos depositados, mientras que el contenido atómico de Zr y Si fue cambiando. Lo anterior, sugiere la formación de nitruros en los recubrimientos, tales como ZrN o ZrSiN o Si₃N₄.

El porcentaje atómico de Si en los recubrimientos permite clasificarlos de la siguiente forma: recubrimientos nanocristalinos con un contenido de Si menor a 3 at.%, recubrimientos nanocompuestos con un contenido de Si entre 3 y 10 at.% y recubrimientos amorfos con un contenido de Si superior a 10 at. % [33].

Figura 12: *Espectro EDS de recubrimiento ZrN*

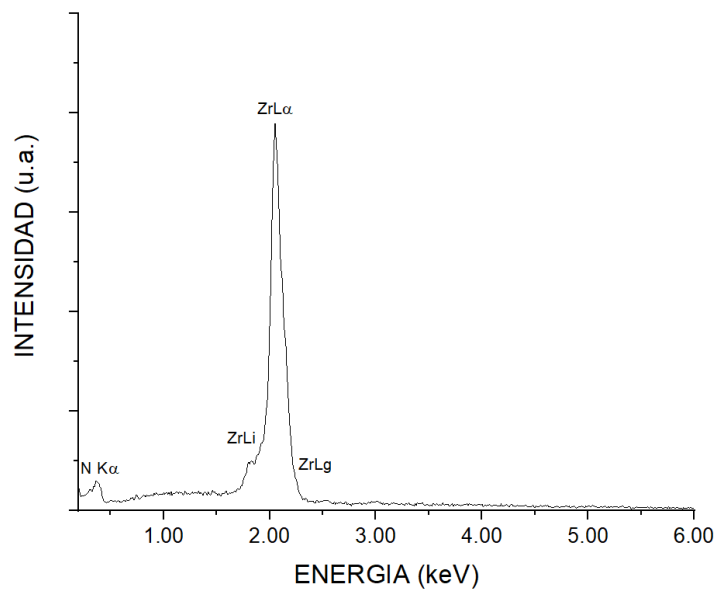


Figura 13: *Espectro EDS de recubrimiento ZrN-1Si*

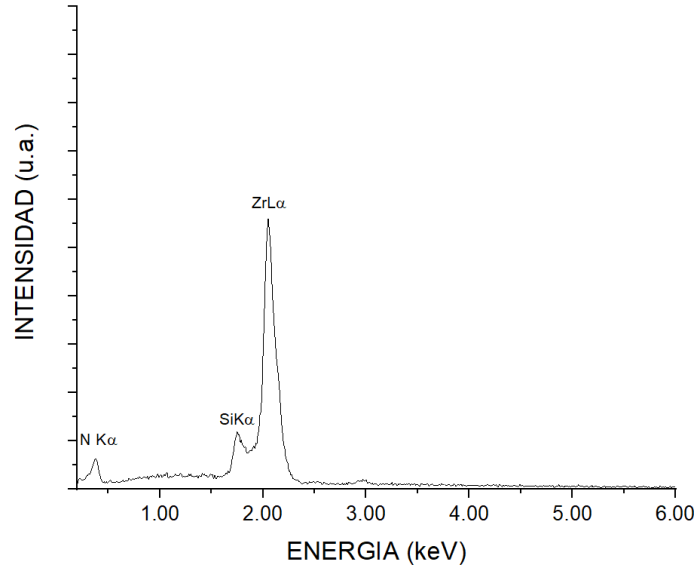


Figura 14: *Espectro EDS de recubrimiento ZrN-2Si*

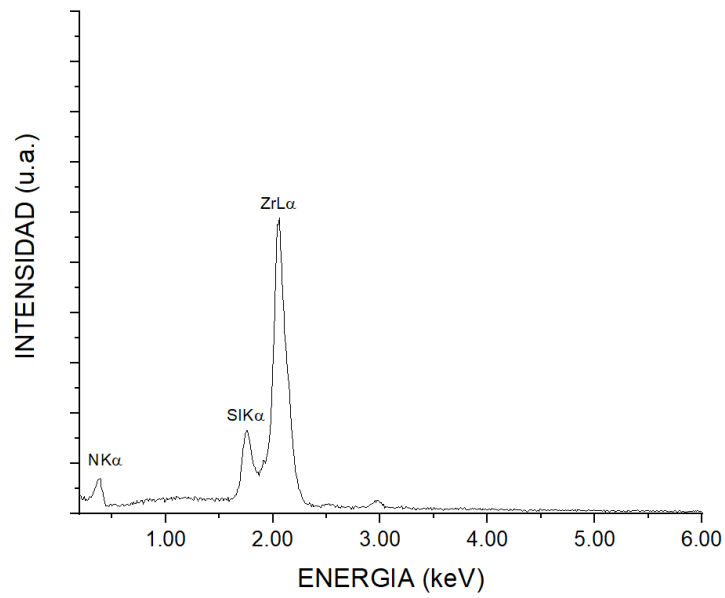


Figura 15: Espectro EDS de recubrimiento ZrN-3Si

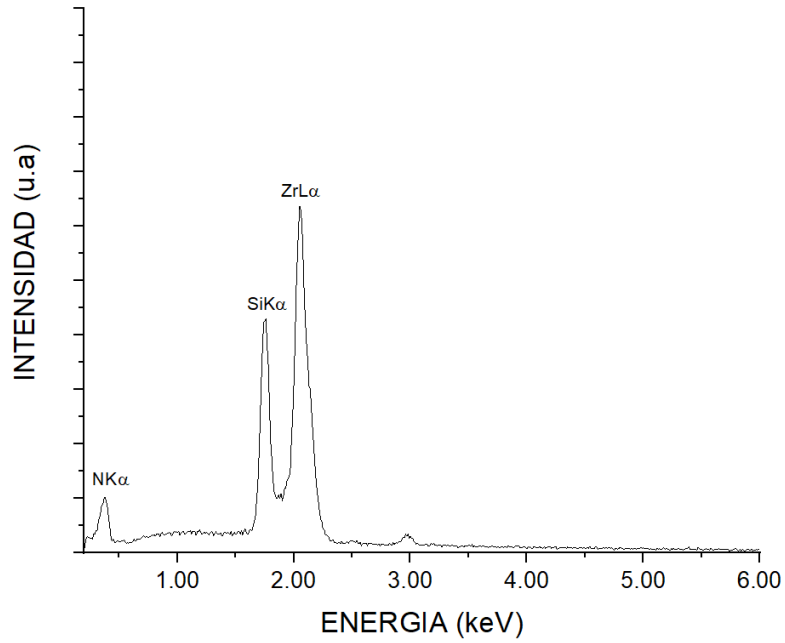


Tabla 3: Porcentajes atómicos de los elementos presentes en las muestras

Elemento	Porcentaje atómico (at %) Zr	Porcentaje atómico (at %) N	Porcentaje atómico (at %) Si
ZrN	54	46	0
ZrN-1Si	45	49	6
ZrN-2Si	39	50	11
ZrN-3Si	29	50	21

5.2 Caracterización microestructural de los recubrimientos de ZrN-Si

La Figura 16 presenta el espectro de difracción para el SS 316L sin recubrimiento. Se observan 3 picos característicos al SS 316L en: 43.58° (111), 50.65° (200), 74.55° (220), que corresponden a la fase cristalina de Fe γ fcc [34] y un pico en 44.20° no identificado para el SS 316L denominado “ α ”. De acuerdo con el artículo “caracterización microestructural y mecánica de una soldadura disímil de aceros inoxidable 316L/al-6xn” [35] los aceros inoxidable austeníticos, formarán ferrita δ cuando se someten a temperaturas cercanas de la temperatura a la cual se cristaliza el último sólido presente en la muestra. El grado de formación de ferrita δ es bajo gracias a que la transformación de austenita a ferrita es relativamente lenta.

Figura 16: *Difractograma de DRX de 316L*

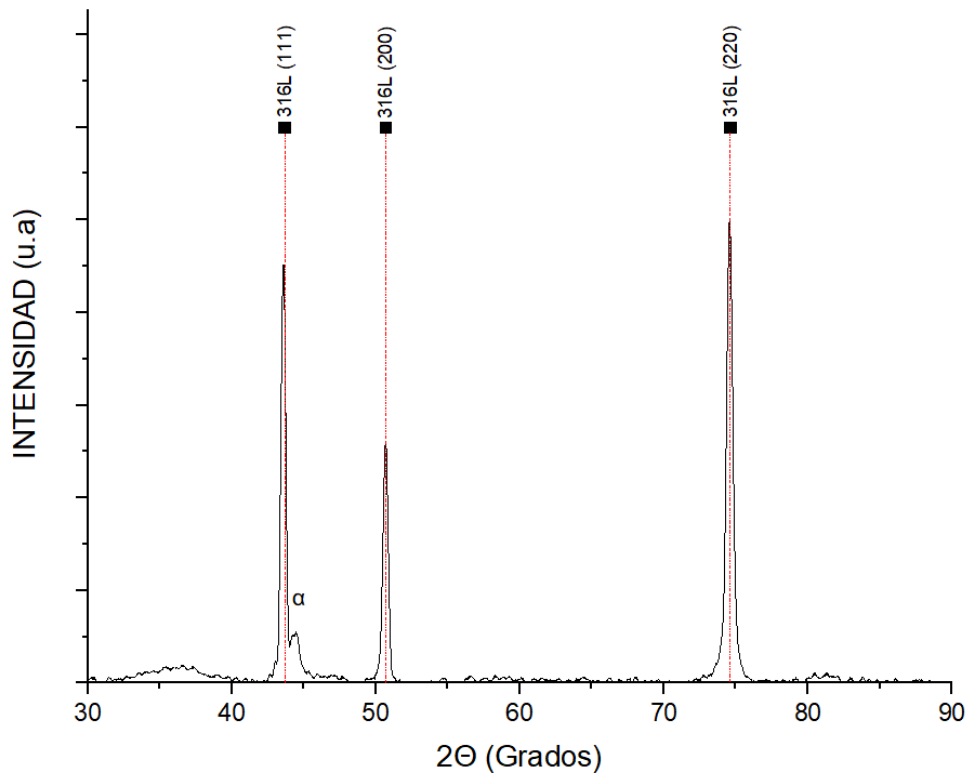
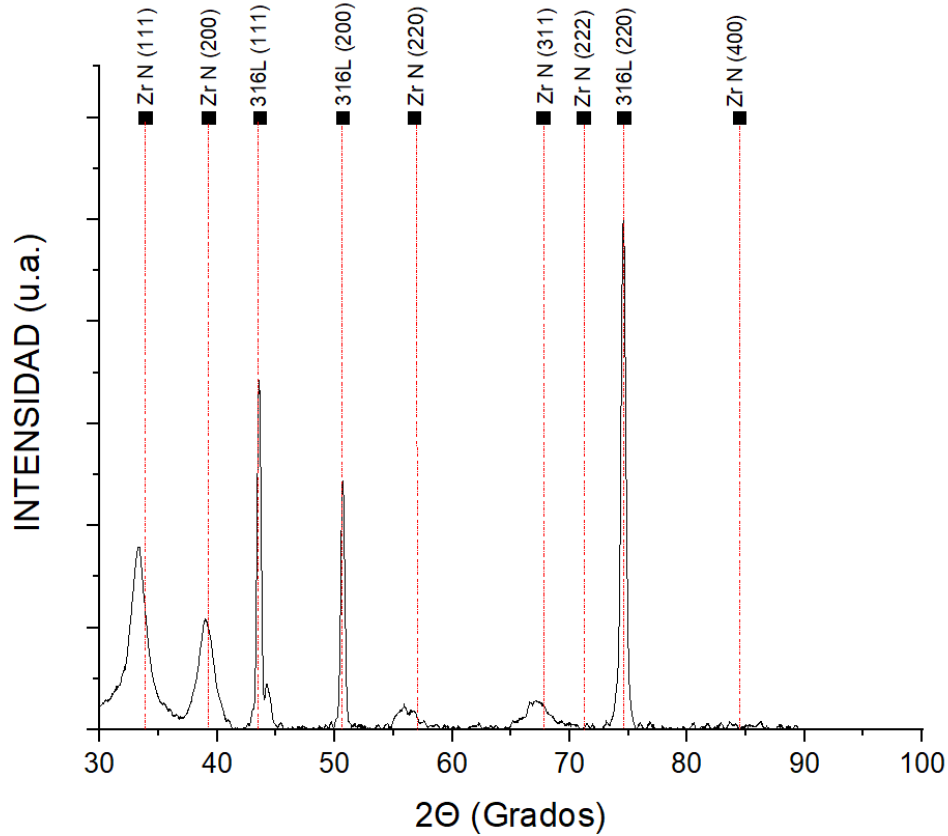


Figura 17: Difractograma DRX de 316L-ZrN



El difractograma de rayos X para el recubrimiento de ZrN se muestra en la Figura 17. El recubrimiento muestra picos de difracción correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) de una estructura fcc para el ZrN, de acuerdo con la carta cristalográfica 01-078-1420. Sin embargo, los picos de difracción correspondientes a los planos (111) y (200) son anchos y de baja intensidad, lo cual puede estar relacionado con la formación de nanocristales de ZrN o con la presencia de otras fases tales como (ZrO_2) u ZrO_2N_2 , como ha sido reportado por otros autores [36]. El parámetro de red para el recubrimiento de ZrN fue determinado usando la ecuación 1.

Este parámetro de red fue de 0.461 nm , el cual es similar al reportado en la literatura para el nitruro de zirconio. Con la incorporación de silicio, en las figuras 18, 19, 20, los picos de difracción

tienden hacer más anchos y de baja intensidad, debido a la formación de nanocristales de ZrN. Sin embargo, cuando el contenido atómico de silicio supero el 6 at. %, los recubrimientos fueron amorfos. Estos recubrimientos fueron estudiados por Vanegas et al [33], donde se investigó su microestructura por la técnica de microscopia de electrones de transmisión de alta resolución. Los resultados reportados por los autores muestran que, la incorporación de Si frena el crecimiento del grano de ZrN por la formación de una fase amorfa de Si_3N_4 . Sin embargo, la investigación realizada no permitió observar la formación de un recubrimiento de tipo nanocompuesto. Además, los autores reportaron que los recubrimientos de ZrN-Si tienen la presencia de una fase nanocristalina de ZrO_2 , la cual es posible debido a las entalpias de formación. No se determinó el tamaño de cristalito para los recubrimientos obtenidos debido a su baja cristalinidad.

Figura 18: *Difractograma DRX de 316L- ZrN-1Si*

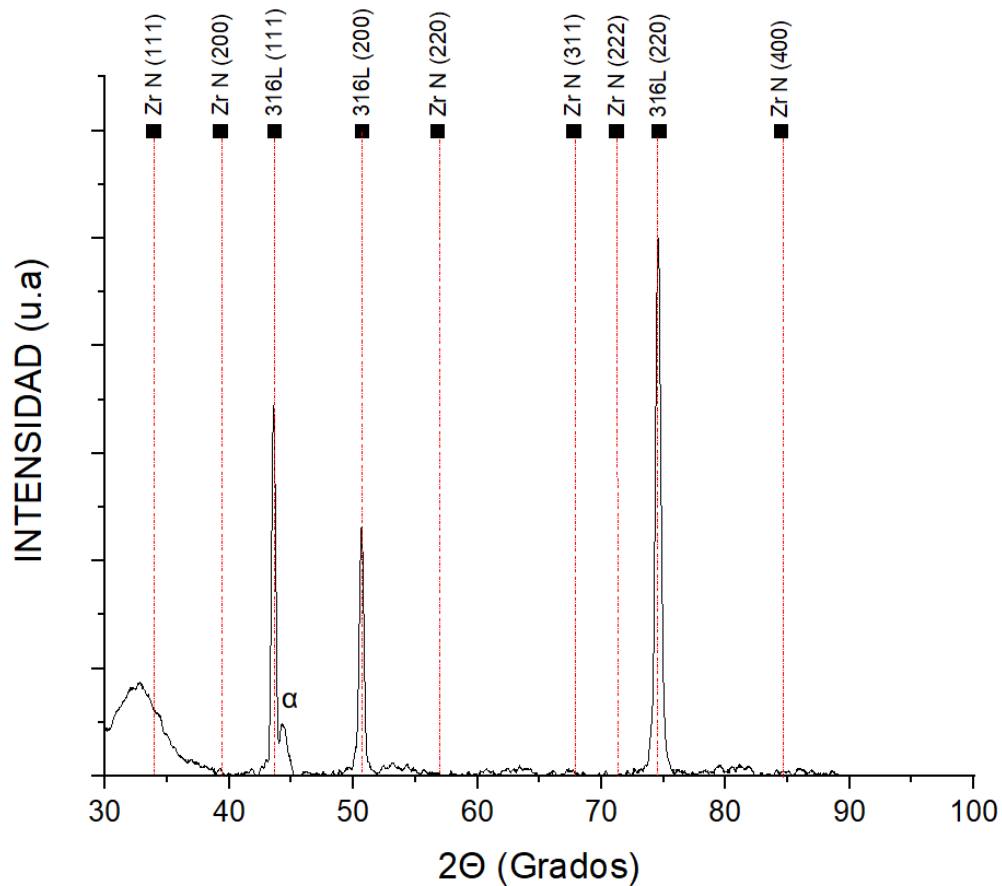


Figura 19: Difractograma de DRX de 316L- ZrN-2Si

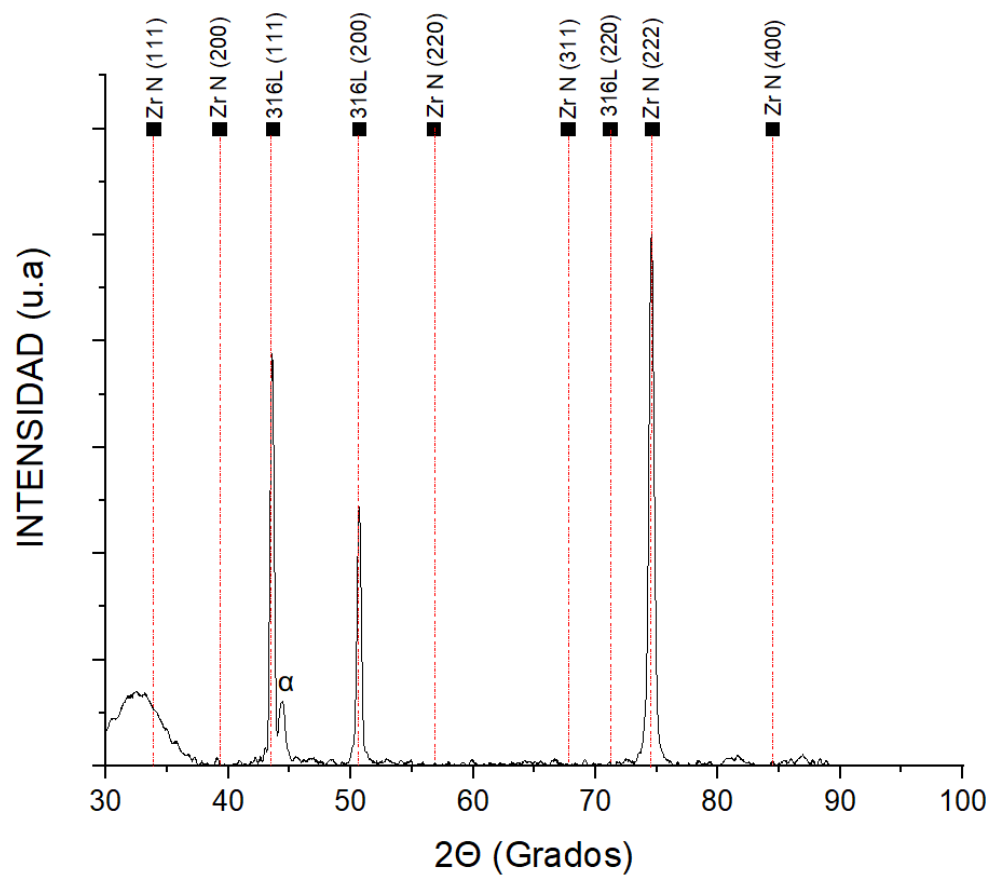


Figura 20: Difractograma de DRX de 316L- ZrN-3Si

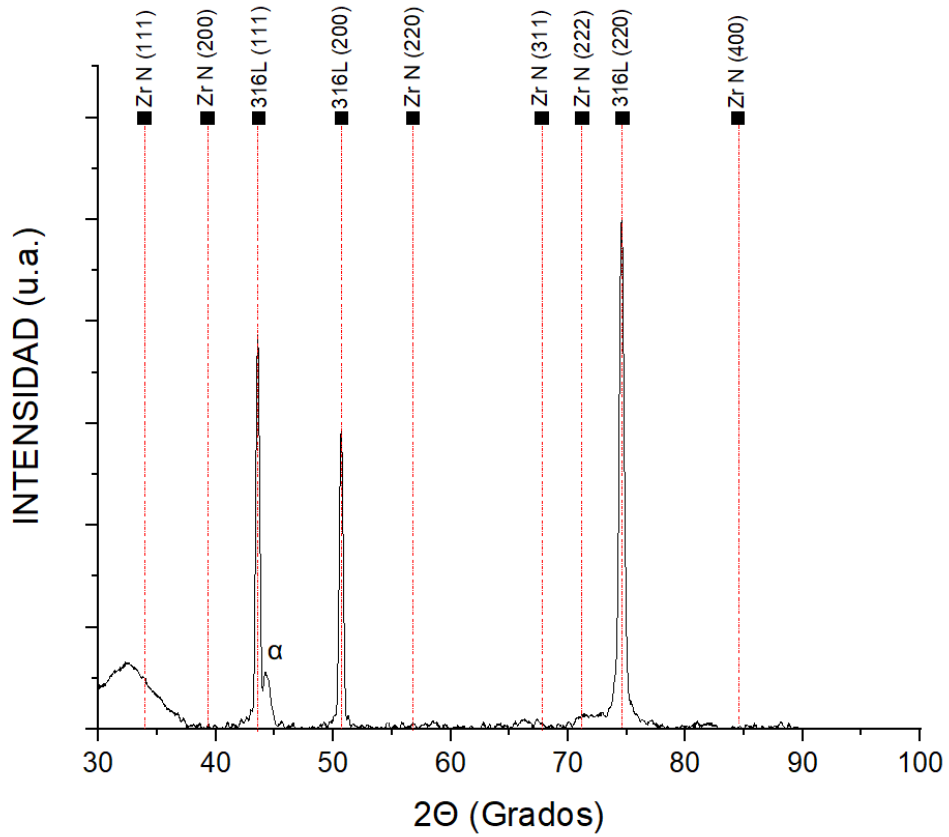


Tabla 4: Datos para el cálculo del parámetro de red para la muestra 316L-ZrN

2θ	38.99°
plano (hkl)	(200)
λ	0.154056 [nm]

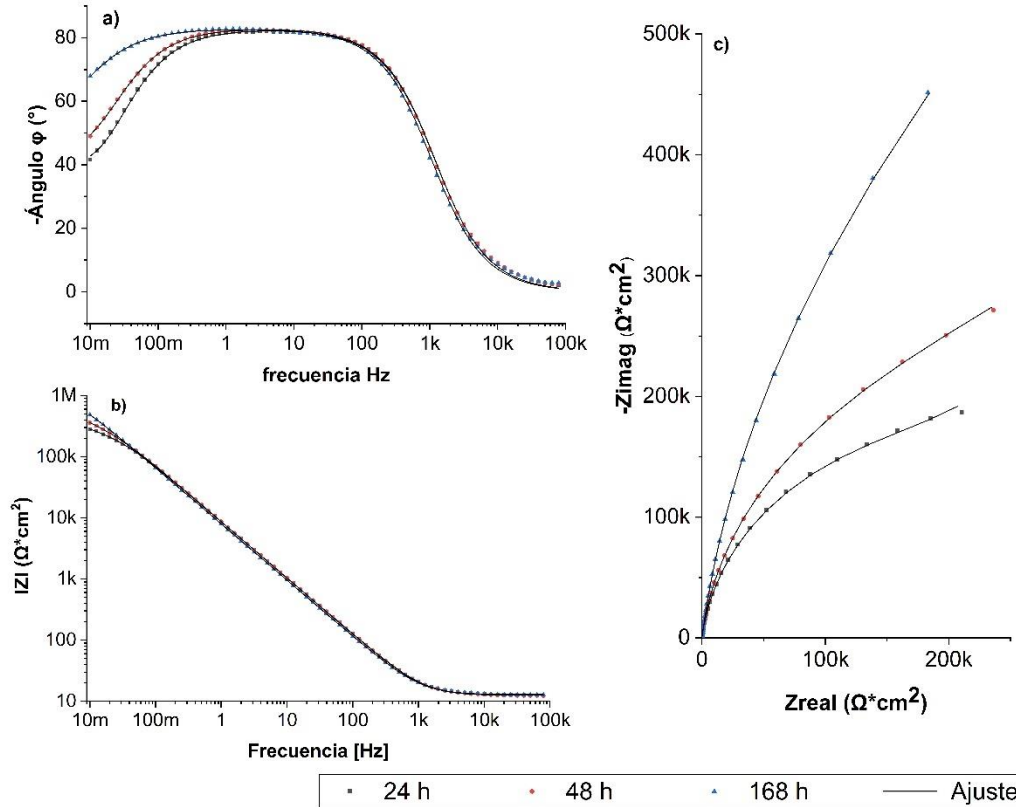
6. Propiedades Electroquímicas

EL recubrimiento de Nitruro de zirconio (ZrN) con diferentes porcentajes de Silicio (1Si=(6% Si), (2Si=(15% Si)),(3Si=(21% Si))), depositados sobre acero inoxidable 316L (SS 316L) fue evaluado por la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, usando una solución de NaCl al 3,5% at, a tiempos de inmersión de hasta 7 días. Los resultados de esta prueba se presentan en los diagramas de Nyquist y Bode.

A continuación, la Figura 21 presenta el resultado obtenido por EIS para el SS 316L. En la Figura 21a) Se observa un comportamiento capacitivo para el sustrato sin recubrimiento, el cual es mayor a frecuencias intermedias alcanzando un valor del ángulo de desfase ligeramente superior a 80° en el rango de 100 Hz a 1 Hz, con una posterior disminución a bajas frecuencias. En este caso, se presenta una tendencia similar en el ángulo de desfase a los diferentes tiempos de inmersión a frecuencia media y alta, excepto a frecuencias bajas donde se observa un aumento en el ángulo de desfase con respecto al tiempo de inmersión (ver Figura 21a). Lo anterior coincide con la Figura 21b) donde se evidencia un aumento en la impedancia del SS 316L, principalmente en el rango de frecuencia de 1 kHz a 0,01 Hz, presentando un ligero aumento en la impedancia a baja frecuencia con el tiempo de inmersión, pasando de $280 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ en el caso de 24 h a un valor de aprox. $500 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, luego de 168 h de inmersión.

La Figura 21c) (Diagrama de Nyquist) permite apreciar el incremento en la impedancia a baja frecuencia con el tiempo de inmersión, ya que a mayor tiempo de inmersión el semicírculo va aumentando, lo que a su vez se relaciona con el aumento en el ángulo de desfase (Figura 21a)). Lo anterior se asocia a la formación del producto de corrosión sobre la superficie del acero inoxidable, la cual genera un aumento en el comportamiento a la corrosión del acero, restringiendo el ataque posterior debido posiblemente a un aumento del espesor y/o una disminución de defectos existentes en la capa de productos de corrosión, lo cual no es posible precisar con los datos existentes. [34]

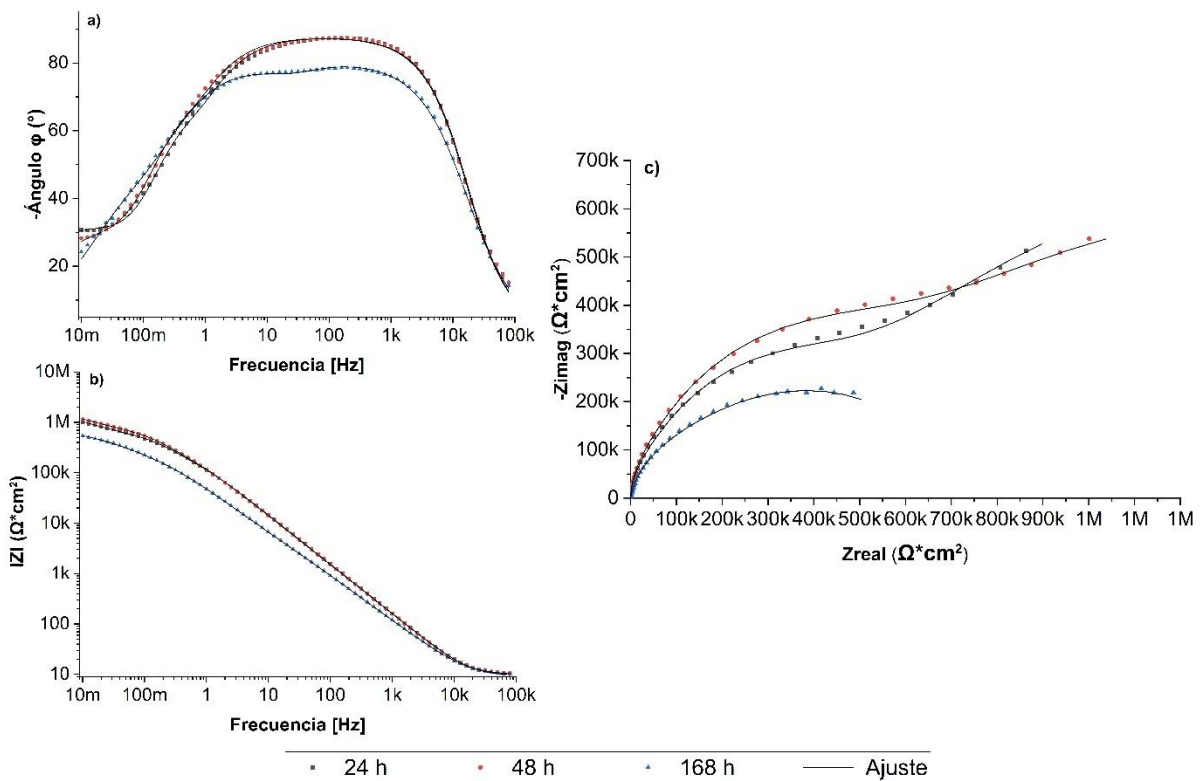
Figura 21: Resultado de impedancia electroquímica del SS 316L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist



La Figura 22 presenta el resultado obtenido para el recubrimiento de ZrN depositado sobre SS 316L. Los tiempos de inmersión de 24 y 48 horas es similar el comportamiento del recubrimiento de ZrN sobre el acero inoxidable como lo evidencia el resultado de impedancia en el rango de frecuencia evaluado, mientras que a 168 horas se presenta una variación en la respuesta de la impedancia a frecuencia inferiores a 10 kHz. La Figura 22a) evidencia un comportamiento capacitivo del recubrimiento a frecuencias intermedias llegando a alcanzar un valor de ángulo de desfase cercano a 86° en las primeras 48 horas de inmersión, mientras que a 168 horas alcanza un valor aproximado de 76° , lo que indica un comportamiento ligeramente menos capacitivo del recubrimiento con el tiempo de inmersión. Lo anterior coincide con la Figura 22b), observando los rangos de frecuencia desde 100 mHz hasta 1 kHz se notó que en las primeras 48 horas de inmersión la tendencia es muy aproximada, aunque para el tiempo de 168 horas disminuye el valor de

magnitud de impedancia ligeramente en casi todo el rango de frecuencia en comparación con las primeras 48 horas. La Figura 22c) permite ver de forma más detallado el comportamiento de la impedancia a bajas frecuencias, logrando observar que el valor de impedancia es muy similar para los tiempos de 24 a 48 horas de inmersión, caso contrario con lo que se logra ver en el tiempo de 168 horas donde disminuye la impedancia, lo que a su vez es coherente con lo observado en las Figuras 22a) y 22b). A pesar del comportamiento del recubrimiento de ZrN que presenta luego de 168 horas, donde evidencia una disminución de la impedancia y el ángulo de desfase a este tiempo de inmersión, se puede apreciar que el valor de la impedancia incrementa casi en un orden de magnitud en relación con el sustrato, alcanzando un valor de aprox. $1M\Omega\cdot cm^2$.

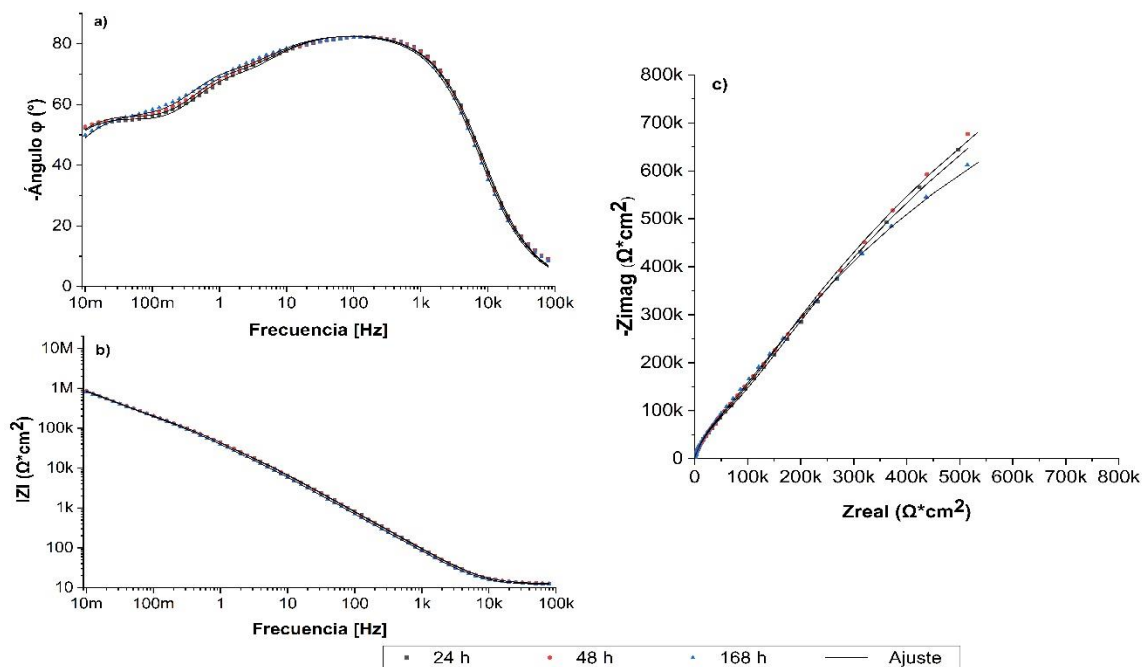
Figura 22: Resultado de impedancia electroquímica del Nitruro de Circonio depositado en SS 316 L. Diagrama de Bode: a) ángulo de desfase, b) magnitud de impedancia; c) Nyquist



La Figura 23 presenta el resultado obtenido para el recubrimiento de 1Si con ZrN depositada sobre SS 316L. La Figura 23a) evidencia un comportamiento capacitivo en todos los tiempos de inmersión, el cual es mayor a frecuencias en un rango de 1 kHz a 10 Hz, alcanzando un valor de ángulo de desfase aprox. de 81° . Los valores obtenidos de la impedancia a baja frecuencia presentan un ángulo de desfase con valores aproximados a 55° evidenciando un descenso del mismo, dicho valor es aproximado para todos los tiempos de inmersión.

Lo anterior coincide con la Figura 23b) donde se evidencia en todos los tiempos valores de impedancia muy similares entre sí, independientemente del rango de frecuencia en el que se encuentre la muestra, alcanzando un valor cercano a $1 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ a la frecuencia de 10 mHz. La Figura 23c) permite ver con más detalle el comportamiento de la impedancia, observando para las primeras 48 horas, con un mínimo aumento en la impedancia, seguido de un leve descenso para el tiempo de 168 horas; sin embargo, no permite observar una variación en la impedancia con el tiempo de inmersión, ya que los valores están muy aproximados entre sí, lo cual sugiere que el recubrimiento de ZrN-8%Si presenta un comportamiento constante durante las 168 h de inmersión.

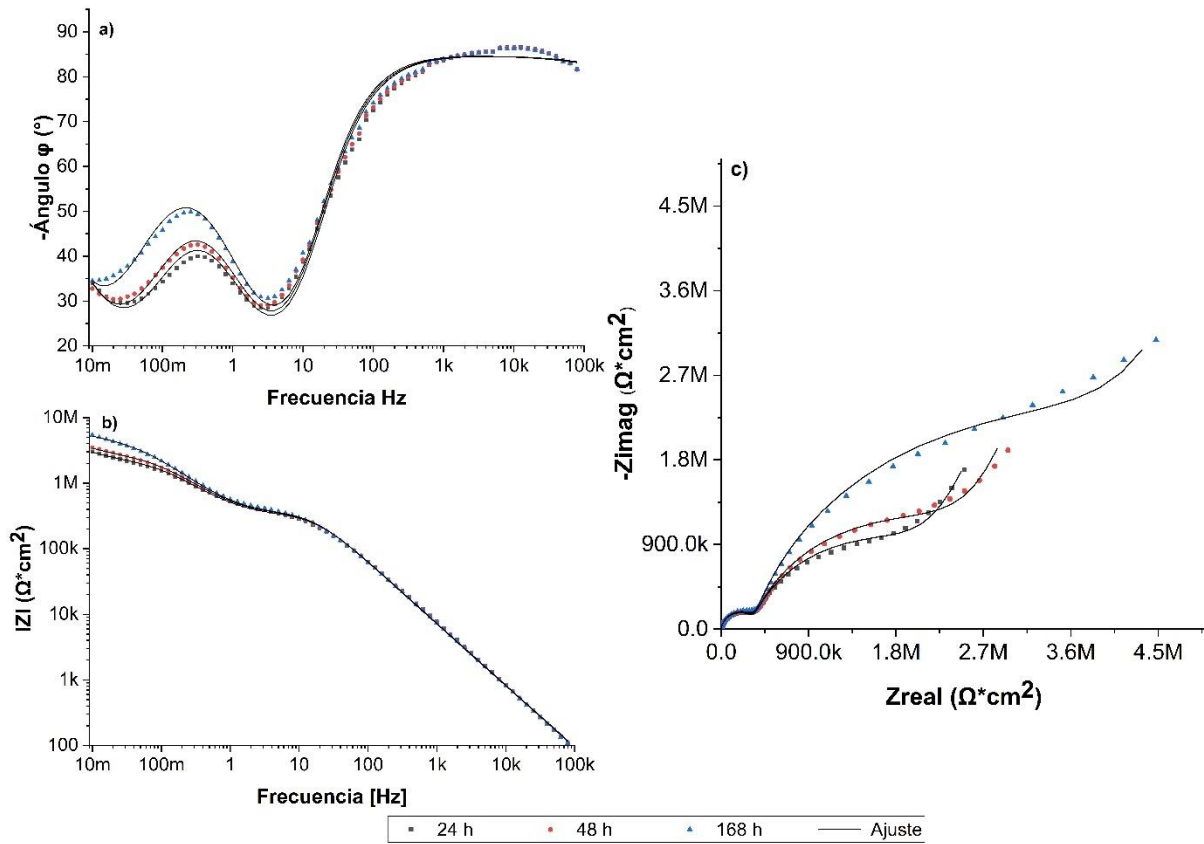
Figura 23: Resultado de impedancia electroquímica para la película de 1Si depositado en SS 316 L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist.



La Figura 24 presenta el resultado obtenido para el recubrimiento de 2Si con ZrN depositado en SS 316L. En la Figura 24 a) que reporta los valores para 2Si se evidencian cambios con respecto a 1Si, ya que el comportamiento que se obtiene para la película de 2Si fue diferente, los principales cambios ocurren en su ángulo de desfase y la magnitud de la impedancia. La Figura 24a) muestra una tendencia similar del ángulo de desfase del recubrimiento con el tiempo de inmersión, principalmente en el rango de frecuencias de 10 Hz a 100 kHz. Ahora se observa que a mayor frecuencia en el rango de 1 kHz a 100 kHz es donde presenta un aumento en el valor de ángulo de desfase con respecto a los demás rangos de frecuencia, siendo este valor aproximadamente 86, presentando así un comportamiento capacitivo, en cuanto a 1Si se nota que la principal diferencia con respecto a 2Si fue en el aumento del ángulo de desfase, ya que para la que para 1Si ocurre en el rango de frecuencia de 10 Hz a 1 kHz mientras que para 2Si este aumento sucede desde 1 kHz a 100 kHz.

En el rango de frecuencia de 10 mHz a 200 Hz se hace evidente la presencia de elementos de constantes de tiempo. La Figura 24b) muestra el mismo comportamiento de la tendencia en sus diferentes tiempos de inmersión en el rango de frecuencias 500 mHz a 100 kHz, se observó que a baja frecuencia 2Si tuvo un ligero aumento en magnitud de impedancia, mientras que para 1Si los valores se mantuvieron constantes. También se logró observar un aumento en la magnitud de impedancia en relación con 1Si, aunque en el mismo orden de magnitud. La Figura 24c) permite ver de manera más detallada el comportamiento de la impedancia con el tiempo de inmersión; se observa un aumento en la impedancia 2Si con respecto a 1Si, la cual es más visible para el tiempo de 168 h mientras que en las primeras 48 horas de inmersión se presentó un ligero incremento.

Figura 24: Resultado de impedancia electroquímica para la película de 2Si depositado en SS 316 L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist



En la Figura 25 se presentan los resultados obtenidos para el recubrimiento de 3Si con ZrN depositado en SS 316L. Se observa un comportamiento capacitivo el cual es mayor a frecuencias de 30 a 100 kHz, alcanzando un valor ligeramente superior a 80° , en cuanto al rango de frecuencia de 10 mHz a 10 Hz observó una similitud con 2Si (ver Figura 24a)), ya que ambas parecen tener una tendencia parecida solo que para 3Si dicha tendencia está más desplazada así la izquierda y su ángulo de desfase cambia, en cuanto lo observado a baja frecuencia 3Si presenta un ángulo de desfase mayor que el de 2Si y ligeramente similar al de 1Si, Se observó que en el rango de frecuencias de 100 mHz a 10 Hz 3Si presentó la mayor disminución en el ángulo de desfase siendo aproximadamente inferior a 45° , regresando al rango de frecuencias de 10 mHz a 10 Hz se evidencia la presencia de elementos de constantes de tiempo. Lo anterior, coincide con la Figura 25b) donde se observa una tendencia similar en todo el rango de frecuencias con respecto al tiempo

de inmersión, se evidenció dos cambios en la pendiente de la gráfica en el rango de frecuencia de 100 mHz a 1 Hz, el valor de magnitud de impedancia aumento con respecto a lo observado en 1Si y 2Si, se observó, además, que 3Si como 1Si siguen la misma tendencias durante todo el rango de frecuencia con el tiempo de inmersión caso contrario con lo que se observa en 2Si, que a baja frecuencia se evidencia un ligero aumento en la impedancia. La Figura 25c) muestra de forma más detallada el comportamiento de la impedancia, se aprecia un ligero aumento en la impedancia, aunque los valores están muy aproximados entre sí, se observó, además, que 3Si y 2Si durante el tiempo de inmersión presentaron aumentos en el valor de la impedancia caso contrario con lo visto en 1Si que a las 168h disminuyó el valor de su impedancia.

Figura 25: Resultado de impedancia electroquímica para la película de 3Si depositado en SS 316 L: a) Bode Fase, b) Bode magnitud de impedancia y c) Nyquist

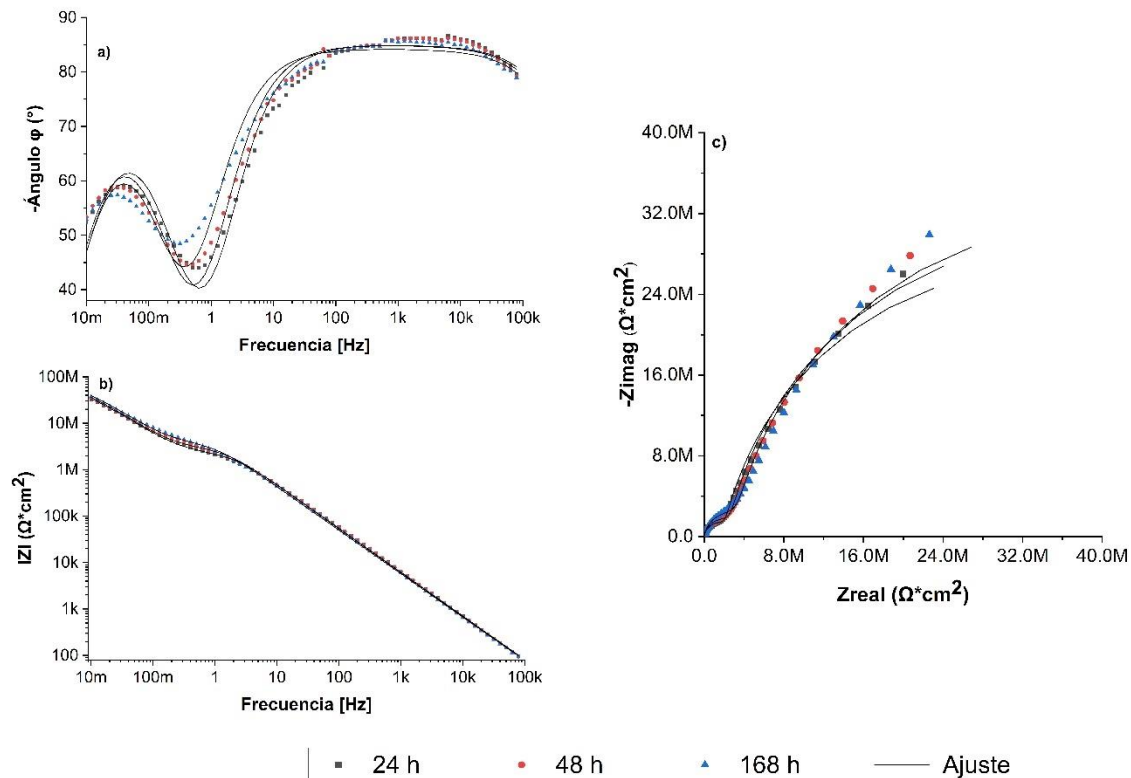
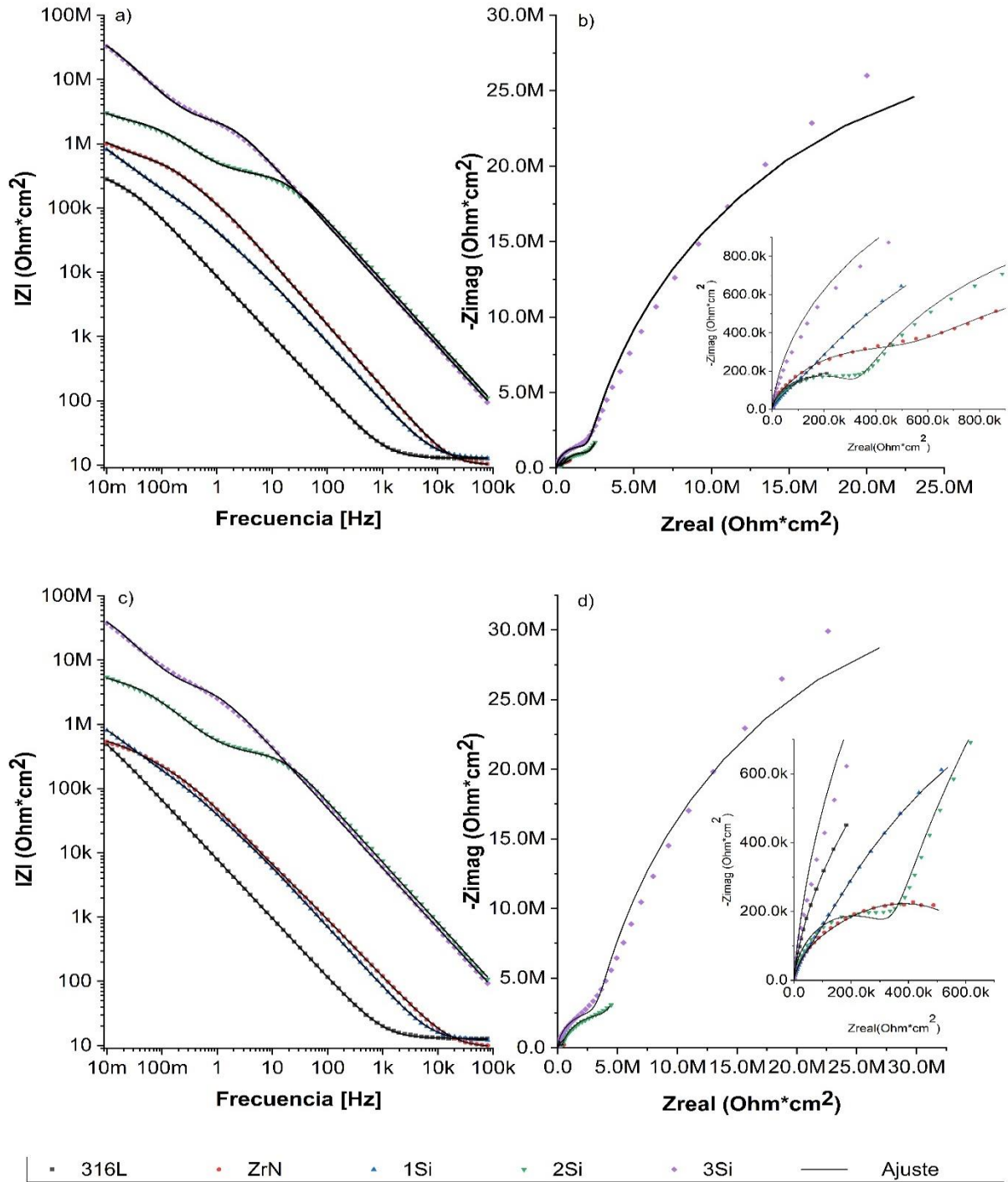


Figura 26: Diagrama de Bode - magnitud de impedancia a: a) 24 h y c) 168 h, y diagrama de Nyquist a: b) 24 h y d) 168 h de la impedancia del sustrato con y sin los recubrimientos de (ZrN, 1Si, 2Si y 3Si)



En los diagramas de Bode y Nyquist que se observan en la Figura 26 están graficados los valores experimentales y del ajuste, tanto para el sustrato desnudo como con sus diferentes recubrimientos (ZrN-Si). La Figura 26a) y c) muestra los resultados de magnitud de impedancia para las diferentes muestras, donde se aprecia que a alta frecuencia (1 kHz a 100 kHz) el acero inoxidable 316L presenta la menor impedancia, seguido del recubrimiento ZrN y ZrN-1Si que presentan valores muy similares en cuanto a la magnitud de la impedancia, también se evidencia que a medida que se agregó ZrN-Si al sustrato las pendientes de las diferentes muestras se van desplazando hacia la derecha y su valor de magnitud de impedancia aumenta lo que indica la capacitancia del recubrimiento en el sistema, este aumento se hace más evidente en los recubrimientos de ZrN con 2Si y 3Si.

Se evidenció también que la magnitud de impedancia a alta frecuencia principalmente en las muestras de SS 316L, ZrN y 1Si no presenta cambios con respecto a la frecuencia lo cual se relaciona a un comportamiento de resistencia completo [44], a baja frecuencia se observó que la magnitud de impedancia de la Figura 26a) con respecto a la Figura 26c), presenta un ligero cambio, siendo más evidente en las muestras ZrN y 1Si, ya que a 24h parece predominar ligeramente ZrN, pero al pasar a 168 h este valor de magnitud de impedancia decrece con respecto a 1Si aunque el comportamiento en cuanto a la tendencia de estas dos muestras no difiere significativamente manteniendo valores muy similares entre sí.

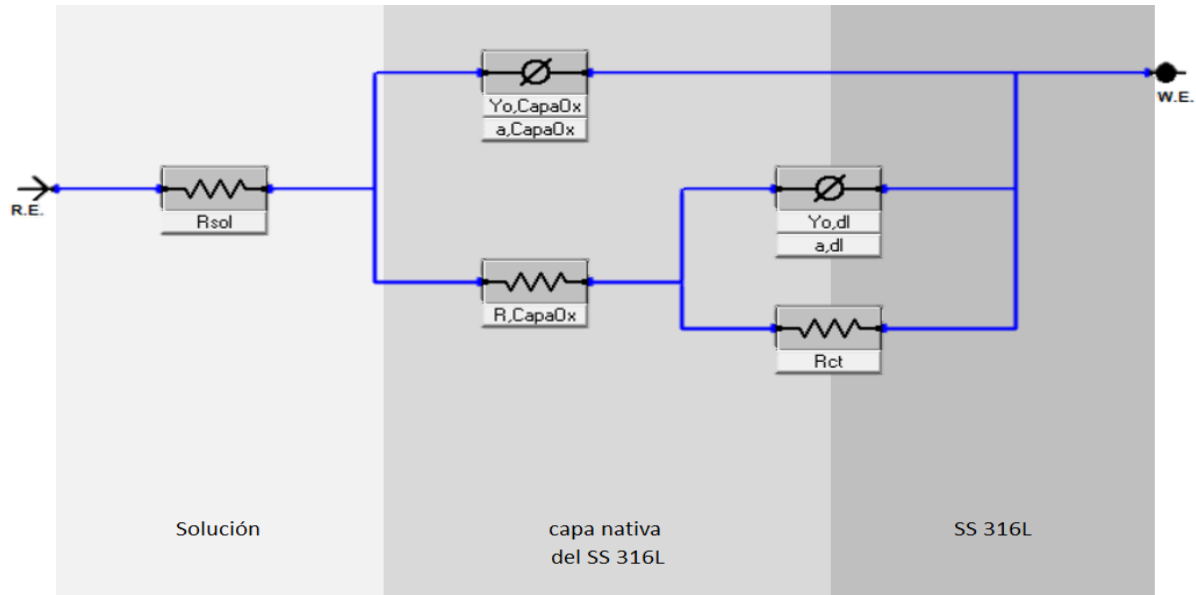
Por otro lado, se observó en la muestra 2Si y 3Si, una tendencia similar en la impedancia en el rango de frecuencia media y alta de 10 Hz a 100 kHz, mientras que a baja frecuencia 2Si disminuye significativamente su valor de magnitud de impedancia con respecto a 3Si, se logra evidenciar para 1Si, 2Si y 3Si cambios en la pendiente en el rango de frecuencia de 10 mHz a 20 Hz lo que permite evidenciar de manera más clara las constantes de tiempo, siendo más evidente para 2Si y 3Si.

De las 5 muestras evaluadas, la que presenta el menor valor de magnitud de impedancia a baja frecuencia fue la muestra de SS 316L, aunque se logró apreciar que conforme pasa el tiempo de inmersión dicha muestra tiende a elevar el valor de magnitud de impedancia, logrando alcanzar valores similares a la muestra de ZrN. La Figura 26b) y d) permite apreciar de forma más clara el comportamiento que tiene la impedancia con respecto al tiempo de inmersión y las muestras

evaluadas, se observa en la Figura 26b) un aumento en la magnitud de la impedancia de los sistemas evaluados, siguiendo el orden ascendente: $316L < ZrN-1Si \approx ZrN < ZrN-2Si < ZrN-3Si$, lo cual coincide con lo que se observó en la Figura 26a). Para el tiempo de inmersión de 168h (ver Figura 26d) la impedancia incrementa en el siguiente orden: $316L \approx ZrN < ZrN-1Si < ZrN-2Si < ZrN-3Si$ Finalmente, si se comparan los resultados obtenidos entre la Figura 26b) y la Figura 26d) se observa que al aumentar el tiempo de inmersión se presenta un ligero aumento, sin presentarse un mayor cambio en el desempeño de los recubrimientos, como se pudo evidenciar en la Figura 26d). Este resultado coincide con lo observado en las Figuras 26a) y c), lo cual indica que el aumento del contenido de Si en el recubrimiento de ZrN, mejora la resistencia a la corrosión en un medio salino acuoso.

7. Simulación de circuito eléctrico equivalente

Figura 27: Modelo físico y circuitos equivalentes utilizados para ajustar el espectro de impedancia del sustrato desnudo SS 316L



7.1 Interpretación física del circuito de 2 constantes de tiempo

La Figura 27 representa el circuito eléctrico equivalente empleado para realizar el ajuste de los espectros de impedancia electroquímica del acero inoxidable 316L en solución 3,5% de NaCl, que permitió ajustar los resultados de manera adecuada. Este modelo de circuito se conoce como circuito en cascada debido a la configuración de los elementos, el cual contiene dos constantes de tiempo (se denomina así ya que depende del efecto de dos capacitancias). Para ello, hace uso de elementos de fase constante CPE en lugar de condensadores, debido a que estos últimos están limitados por su respuesta ideal, para determinar la pseudocapacitancia, donde la pseudocapacitancia (C) asociada con el CPE se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$C = \frac{(Y_o * R)^{1/a}}{R}$$

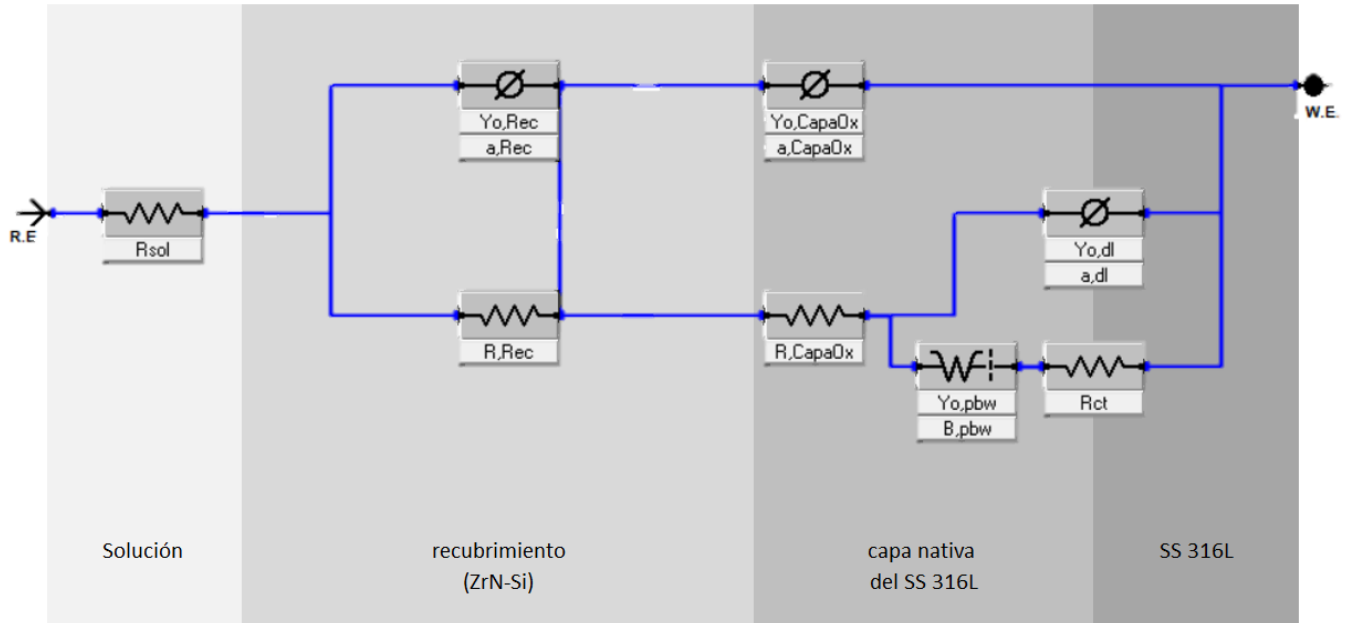
Ecuación 21: Pseudocapacitancia (C) asociada con el CPE

Donde Y_0 es una constante con unidades de $S \cdot s^a / \text{cm}^2$, R es la resistencia eléctrica en paralelo con el CPE, a es el potencial del CPE con valores entre el rango de $-1 < a < 1$, donde a puede representar una inductancia cuando ($a = -1$), una resistencia ($a = 0$), una impedancia de Warburg ($a = 0,5$), o una capacitancia ($a = 1$). Sin embargo, el factor a suele estar entre 0,5 y 1 la cual suele estar relacionada a una superficie rugosa o porosa. [38]

R_{sol} es la resistencia asociada a la solución que se ve en altas frecuencias, CPE_{CapaOx} es el elemento de fase constante relacionado con la capa nativa comúnmente llamada película de óxido, R_{CapaOx} es la resistencia asociada a la capa nativa, el primer elemento de constante de tiempo $R_{CapaOx} - CPE_{CapaOx}$ está asociado al proceso ocurrido a frecuencias intermedias.

La segunda constante de tiempo $R_{ct} - CPE_{dl}$ está asociado a la capacitancia de doble capa y al proceso de transferencia de carga el cual tiene lugar a bajas frecuencias. CPE_{dl} está asociado al comportamiento capacitivo no ideal de la doble capa, mientras que R_{ct} está asociada a la resistencia de transferencia de carga.

Figura 28: Modelo físico y circuitos equivalentes utilizados para ajustar el espectro de impedancia del SS 316L con recubrimiento de ZrN y diferentes contenidos porcentuales de Si



7.2 Interpretación física del circuito de 3 constantes de tiempo

La Figura 28 representa el circuito eléctrico equivalente implementado para la simulación de los diferentes recubrimientos depositados sobre SS 316L (ZrN-Si). La implementación de estos elementos en el circuito eléctrico equivalente permitió obtener un buen ajuste de los datos experimentales, este circuito presenta 3 constantes de tiempos las cuales consta de R en paralelo con CPE.

Este circuito es una modificación del empleado para ajustar los resultados del sustrato (ver Figura 27) ya que se añade 3 nuevos elementos los cuales son: Un elemento de constante de tiempo R_{Rec} - CPE_{Rec} y un elemento de difusión conocido como límite poroso Warburg, los primeros dos elementos están conectados en serie entre R_{sol} y los demás elementos del circuito y el elemento de difusión de Warburg se encuentra conectado en serie con R_{ct} . Los elementos R_{Rec} - CPE_{Rec} están asociados a la película del recubrimiento que se observa inicialmente en el barrido de alta

frecuencia a baja frecuencia. Para determinar los parámetros del elemento de difusión de Warburg se hace uso de las siguientes ecuaciones:[32]

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_O \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right)$$

Ecuación 22: Coeficiente de Warburg.

donde D_O es el coeficiente de difusión de la especie oxidante (cm^2/s), D_R es el coeficiente de difusión de la especie reductora (cm^2/s), A área superficial del electrodo (cm^2), n es el número de electrones transferidos, C es la concentración aparente de las especies que se difunden (moles/cm^3), R es la constante de gas molar, T es la temperatura absoluta y F es la constante de faraday.

$$Y_0 = 1/(\sqrt{2} * \sigma)$$

Ecuación 23: se emplea para determinar el parámetro Y_0 en $\text{siemens} * \text{s}^{1/2}$.

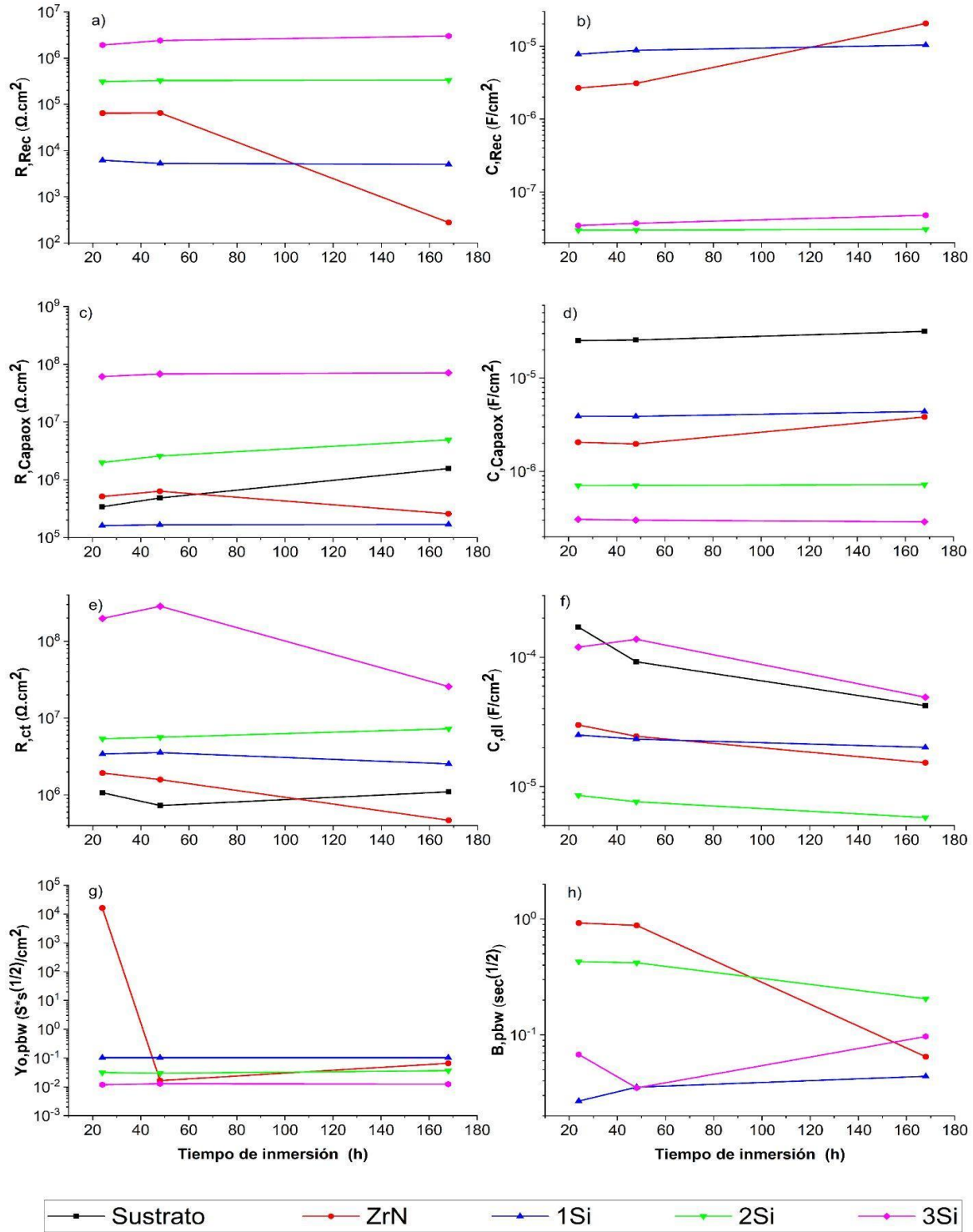
$$B = \delta / D^{1/2}$$

Ecuación 24: se emplea para calcular el parámetro B en $\text{s}^{1/2}$.

δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst (cm) y D es el valor medio de los coeficientes de difusión de las especies difusoras (cm^2). [32]

El cálculo de estos parámetros se emplea para determinar los límites con el cual se realizará la simulación. Siendo estos límites los siguientes: para $Y_0, \text{pbw}.1 = 2.06\text{e-}3$ y $Y_0, \text{pbw}.2 = 1.85\text{e-}2$ para el parámetro $B, \text{pbw}1=2.033$ y $B, \text{pbw}2= 20.33\text{e-}3$.

Figura 29: Parámetro EIS del SS 316L con recubrimiento (ZrN-Si) obtenidos por simulación con el circuito eléctrico



En la Figura 29 se reportan los valores obtenidos del ajuste de los resultados de impedancia por medio del circuito eléctrico equivalente (ver Figuras 27 y 28). Los datos de R_{sol} no fueron reportados en la figura, debido a que el valor está relacionado con la resistencia de la solución; sin embargo, los valores obtenidos en el ajuste tienen un comportamiento casi constante, con valores cercanos a $20 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Los valores de R_{Rec} que es la resistencia del recubrimiento (ZrN-Si) aumenta con el contenido de silicio presentando el mayor valor para el caso del ZrN-3Si, mientras presenta un valor casi constante con el tiempo de inmersión. En el caso del recubrimiento de ZrN (sin presencia de Si) presenta valores casi constantes durante las primeras 48h, pero pasadas las 168h disminuye la resistencia de manera apreciable, lo cual puede indicar que el recubrimiento de ZrN no presenta un adecuado desempeño en el medio salino. Por su parte, la capacitancia del recubrimiento permanece casi constante con el tiempo de inmersión lo cual se observa para los recubrimientos ZrN-1Si, ZrN-2Si y ZrN-3Si; mientras que para ZrN se observa un aumento en la capacitancia luego de 48 h lo que coincide con la disminución de la resistencia del recubrimiento R_{Rec} .

Los valores de R_{CapaOx} que es la resistencia de la película de productos de corrosión formada sobre el sustrato (nativa) aumenta en el caso del SS 316L sin recubrimiento con el tiempo de inmersión, asociado a la interacción del material al estar en contacto directo con la solución e indicando que la película nativa forma una capa protectora. En el caso de ZrN el valor de R_{CapaOx} presenta una disminución con el tiempo de inmersión mostrando una tendencia similar a la observada en la resistencia del recubrimiento, asociado a la disminución de la impedancia con el tiempo de inmersión (ver Figura 22). Por su parte, los recubrimientos de ZrN-Si presentan un valor de R_{CapaOx} casi constante durante 168 h de inmersión. En el caso de la capacitancia de la película nativa presenta valores constantes con el tiempo de inmersión tanto en el sustrato sin recubrimiento como en los sistemas ZrN-1Si, ZrN-2Si y ZrN-3Si; mientras que la capacitancia del recubrimiento ZrN aumenta con el tiempo de inmersión luego de 48 horas, acorde a las tendencias observada para la R_{CapaOx} .

El valor de la resistencia a la transferencia de carga permanece casi constante con el tiempo de inmersión, a excepción de ZrN que disminuye su valor con el tiempo de inmersión. En cuanto a la

capacitancia de doble capa, los valores obtenidos para cada muestra a través del tiempo de inmersión presentan valores aproximados al valor comúnmente aceptado para la transferencia de carga sobre una aleación metálica (entre $10\mu\text{F}/\text{cm}^2$ y $50\mu\text{F}/\text{cm}^2$) [26]. El valor para $Y_{o,Pbw}$ permanece casi constante en la mayoría de las muestras exceptuando la de ZrN, aunque esto solo es para el primer tiempo de inmersión, esto es de esperar, ya que el coeficiente de difusión es constante. El valor de $B_{,Pbw}$ disminuye con el tiempo de inmersión, esto puede deberse al aumento en el espesor de las películas internas, otros artículos también reportaron procesos de difusión [39] lo cual indica que el aumento del contenido de Si en el recubrimiento de ZrN, mejora resistencia a la corrosión en un medio salino acuoso.

8. Velocidad de corrosión según el porcentaje atómico de Si a través de curvas de polarización potenciodinámica

La Figura 30 muestra las curvas de polarización potenciodinámica del sustrato de SS 316L y los recubrimientos de ZrN-Si con diferentes contenidos de Si. La Resistencia a la polarización (R_p) y la densidad de la corriente de corrosión (I_{corr}) se representan en orden en la Tabla 5 para el sustrato y los recubrimientos depositados. Las curvas potenciodinámica y los resultados del ajuste tafel reportados en la Tabla 5 evidencian una disminución en I_{corr} y aun aumento en R_p . EL recubrimiento 3Si fue el que presentó el menor valor de I_{corr} siendo este de $0,778 \text{ (nA/cm}^2\text{)}$, se determinó R_p a través de la siguiente ecuación: [45]

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)$$

$$I_{corr} = \left(\frac{b_a * b_c}{2.303(b_a * b_c)} \right) * \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) = \left(\frac{B}{R_p} \right)$$

Ecuación 25

$$B = \left(\frac{b_a * b_c}{2.303(b_a * b_c)} \right)$$

Ecuación 26

Donde R_p es la resistencia a la polarización, B es la constante de proporcionalidad y b_a y b_c son las pendientes anódica y catódica.

Se evidenció que el comportamiento de la densidad de corriente de corrosión, al depositar los recubrimientos de ZrN-Si con diferente contenido de Si sobre el sustrato, presento valores de I_{corr} siempre menores que la del sustrato desnudo siendo I_{corr} un indicador de la cinética de disolución del sistema recubrimiento-sustrato tomando valores de $3,52 \text{ nA/cm}^2$, $1,33 \text{ nA/cm}^2$ y $0,78 \text{ nA/cm}^2$, para 1Si, 2Si y 3Si, respectivamente. Este resultado muestra un marcada disminución en relación con el valor obtenido en el sustrato $19,14 \text{ nA/cm}^2$ mientras que el resultado obtenido para el recubrimiento de ZrN fue de $18,67 \text{ nA/cm}^2$, presenta un valor cercano al del sustrato esto puede que coincida con lo observado en las pruebas EIS (ver Figura 29), ya que tanto en la densidad de corriente como en la resistencia a la polarización se logró observar un valor aproximados al del

sustrato, lo cual puede indicar que el recubrimiento de ZrN no presenta un adecuado desempeño en el recubrimiento para medio salino acuoso. En concordancia, se evidenció que al aumentar el porcentaje de Si al recubrimiento aumenta la resistencia a la polarización y disminuye la densidad de corriente. Teniendo en cuenta que la velocidad de corrosión es proporcional a I_{corr} e inversamente proporcional a R_p [41], indica una mejor resistencia a la corrosión, como se logra evidenciar en la Tabla 5. El resultado obtenido concuerda con el resultado presentado por Vanegas et al, quién reportó que una incorporación de Si a los recubrimientos promueve la supresión del potencial de ruptura, lo que indica una mejora en la protección contra la corrosión por picadura. [36]

Lo evidenciado en estos resultados concuerda con lo observado en el ajuste por circuito eléctrico, ya que se evidenció una mejora en la protección del sustrato a medida que se añadía Si al recubrimiento.

Figura 30: Curvas de polarización potenciodinámica del sustrato de acero inoxidable 316L (SS 316L) y recubrimientos ZrN-Si con diferentes contenidos de Si

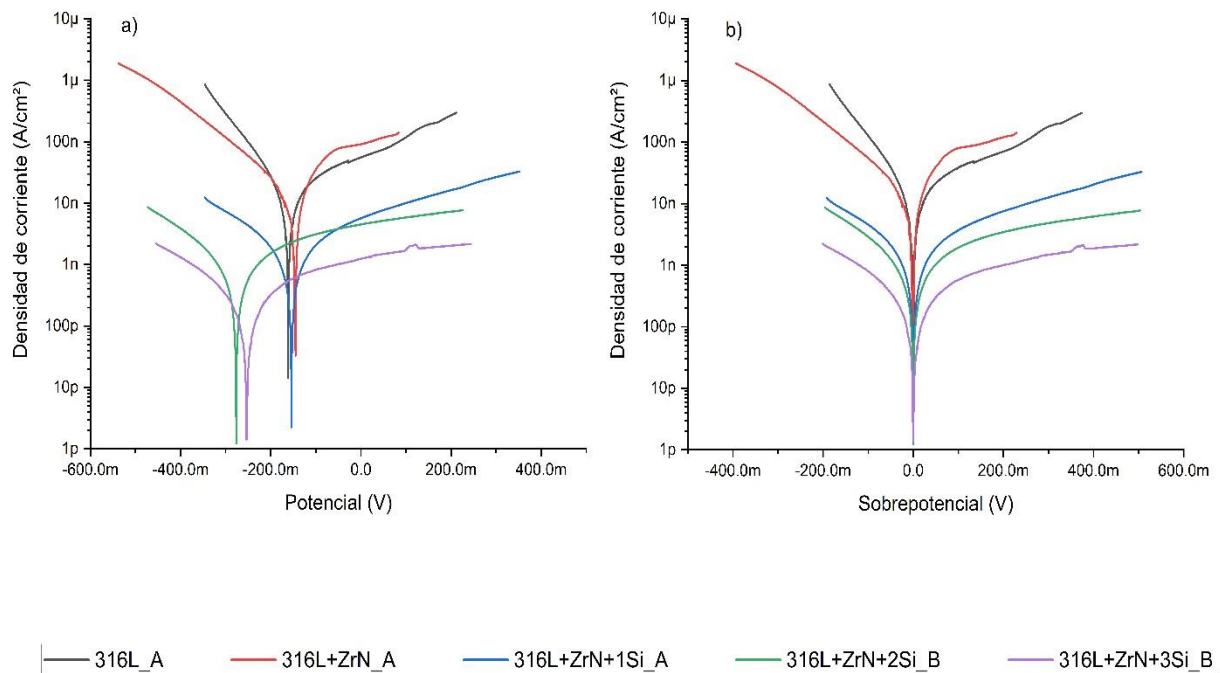


Tabla 5: Pendientes de Tafel, coeficiente B y valores de tasa de corrosión determinados para el acero 316L con recubrimiento ZrN+Si

Muestra	Porcentaje de silicio.	Icorr (nA/cm²)	Bc (mV/dec)	Ba (mV/dec)	Parámetro B (mV/dec)	Rp MΩ*cm²
316L	0	19,14	114,6	311,7	36,38	1,901
316L+ZrN	0	18,67	179,9	150,9	35,63	1,908
316L+ZrN+1Si	6%	3,522	344,9	526,5	90,49	25,69
316L+ZrN+2Si	15%	1,331	340,6	1080	112,43	84,45
316L+ZrN+3Si	21%	0,778	374,9	1005	118,56	152,37

Los resultados obtenidos en Tafel y EIS evidencian un aumento en el valor de R_p y $|Z|$ conforme aumenta el contenido de silicio en el recubrimiento ZrN, En adición se determinó que el valor de esta variable permanece casi constante con el tiempo de inmersión, lo cual se pudo observar tanto en los datos experimentales como en el ajuste por circuito eléctrico equivalente, además de que también se logró apreciar una disminución en la pseudocapacitancia conforme aumentaba la impedancia. Se destaca que el 3Si presenta el más alto incremento de la impedancia con respecto tiempo de inmersión.

Por otro lado, los datos obtenidos en el ajuste Tafel muestran un incremento en la resistencia a la polarización, siendo los valores de los recubrimientos a los que se les añadió silicio los que presentan un ceñido incremento, en especial para la muestra de 3Si se obtuvo un valor de 152,37 $M\Omega \cdot cm^2$, este implica que el aumento en el contenido de silicio podría presentar una mejora en el desempeño del sustrato con respecto a un ambiente corrosivo en un medio salino acuoso.

Por otro lado los resultados generales indicaron que el valor de la resistencia de polarización así como los de la impedancia aumentaron a medida que aumentaba el contenido de silicio y la estructura del recubrimiento cambio de cristalina a amorfa; según Velasco y Olaya, la resistencia

a la corrosión podría aumentar debido a la desaparición de los límites de grano, ya que al aumentar el contenido de silicio en el recubrimiento ZrN cambia la estructura volviéndose amorfa.

Puesto que los recubrimientos amorfos pueden limitar las vías de difusión del electrolito, mejorando el desempeño del sustrato con recubrimiento frente a un medio salino [42] lo que a su vez pude explicar el comportamiento presentado en el ajuste de EIS como en los diagramas de Nyquist y Bode (ángulo de fase magnitud de impedancia), debido a que se observó que la impedancia del recubrimiento ZrN no aumentaba con el tiempo de inmersión, de hecho disminuyo a las 168 h lo que podría indicar que el recubrimiento no presenta un buen desempeño en un medio salino acuoso.

Esto podría ser debido a que ZrN presenta una microestructura cristalina siendo esta FCC como se logró evidenciar en los índices de Miller, lo cual podría permitir la difusión del electrolito entre los límites del grano, esto explicaria por qué el desempeño de ZrN disminuye con el tiempo de inmersión.

9. Conclusiones

- A partir de las resistencias y pseudocapacitancias en el circuito eléctrico equivalente se observó que las muestras con contenido de silicio presentan mejor desempeño a la corrosión respecto al sustrato con y sin recubrimiento de (ZrN). Gracias a esto se puede afirmar que el incremento en el contenido de silicio sobre las muestras presentara una mejor resistencia a la corrosión.
- Conforme se aumenta el contenido atómico de Si en las muestras, la impedancia electroquímica incrementa lo que sugiere mejoras del desempeño del recubrimiento, con base en esto se afirma que el aumento en el contenido de silicio representa un alto desempeño electroquímico dando como resultado un aumento en resistencia a la corrosión del material.
- Se determino la velocidad de corrosión para cada muestra y se observó que a mayor contenido de silicio se presenta una mayor resistencia a la corrosión, gracias a esto se puede afirmar que a mayor cantidad de silicio el material tendrá un proceso de corrosión más lento.
- El nitrógeno en todas las muestras presento un comportamiento estable afirmando la creación de nitruros, la adición de silicio en el recubrimiento dio como resultado fases amorfas, con base en esto se afirma que los recubrimientos de (ZrN+Si) no son recubrimientos nanocristalinos.
- Con base en las mejoras observadas en la muestra con contenido de Si al 21 at. % y teniendo en cuenta el comportamiento de las fases con estos contenidos de Si se concluye que los recubrimientos amorfos incorporan mejores prestaciones en los materiales respecto a su resistencia a la corrosión.

10. Referencias Bibliográficas

1. Echeverria, M. I., Núñez Solís, E., & Huerta Ibáñez, J. M. (Marzo 2010). Manual ACEROS INOXIDABLES. INDURA S.A.
2. ASM International (Ed.). (1990). ASM Metals Handbook Volume 1 - Properties and Selection Iron (1st ed., Vol. 1). ASM International. https://www.asminternational.org/home//journal_content/56/10192/06181G/PUBLICATION
3. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. Surf Coatings Technol. 2012; 207:50–65.
4. Bonnet artículos y suministros. (1967). clasificación de aceros. aceros inoxidables.
5. NKS de México, N. (2021). aceros inoxidables 316 y 316L. NKS.COM.
6. Cotton, F. A, Wilkinson, G. y Murillo, C. A. (1999). Advanced Inorganic Chemistry (6th ed.). New York: Wiley. ISBN 0-471-19957-5
7. Daniel R, Musil J. Novel Nanocomposite Coatings: Advances and Industrial Applications. 1st edit. Pan Stanford Publishing; 2013. p. 310.
8. Vepřek S. The search for novel, superhard materials. J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film. 1999;17(5):2401–20.
9. Gao B, Li X, Ding K, Huang C, Li Q, Chu PK, et al. Recent progress in nanostructured transition metal nitrides for advanced electrochemical energy storage. J Mater Chem A. 2019;7(1):14–37.
10. Arias DF, Arango YC, Devia A. Study of TiN and ZrN thin films grown by cathodic arc technique. Appl Surf Sci. 2006;253(4):1683–90.
11. Toth, Louis. (1971). Transition Metals Carbides and Nitrides. In: Refractory materials A series of monographs. Volume 7. Academic Press. New York and London. https://books.google.com.co/books?hl=es&lr=&id=BPQgkOufPHIC&oi=fnd&pg=PP1&ots=6gTCsMjP5T&sig=tqYvJ08WjXM-m0nbD6WsmKGOULM&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false
12. Chou W-J, Yu G-P, Huang J-H. Bias effect of ion-plated zirconium nitride film on Si (100). Thin Solid Films. 2002;405(1–2):162–9.

13. Veszelei M, Andersson K, Ribbing C-G, Järrendahl K, Arwin H. Optical constants and Drude analysis of sputtered zirconium nitride films. *Appl Opt.* 1994;33(10):1993
14. Klumdoung P, Buranawong A, Chaiyakun S, Limsuwan P. Variation of color in Zirconium nitride thin films prepared at high Ar flow rates with reactive dc magnetron sputtering. *Procedia Eng.* 2012;32:916–21.
15. Olaya Florez JJ, Chipatecua Godoy YL, Sandra Elizabeth RP. Resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruros metálicos depositados sobre acero AISI M2. *Ing Y Desarro.* 2012;30(1).
16. Signore MA, Valerini D, Tapfer L, Caretto G, Rizzo A. Zirconium nitride films deposited in (Ar+N₂ + H₂) sputtering atmosphere: Optical, structural, and electrical properties. *J Vac Sci Technol A Vacuum, Surfaces, Film.* 2011;29(6):061507.
17. Book C. (1998). *Suryanarayana Book X-Ray Diffraction_ A Practical Approach*-Springer US.
18. Signore MA, Sytchkova A, Dimaio D, Cappello A, Rizzo A. Deposition of silicon nitride thin films by RF magnetron sputtering: A material and growth process study. *Opt Mater (Amst).* 2012;34(4):632–8.
19. Kulczyk-Malecka J, Kelly PJ, West G, G.C.B. C, Ridealgh JA. Diffusion studies in magnetron sputter deposited silicon nitride films. *Surf Coatings Technol.* 2014;255:37–42.
20. Wu PH, Lin IK, Yan HY, Ou KS, Chen KS, Zhang X. Mechanical property characterization of sputtered and plasma enhanced chemical deposition (PECVD) silicon nitride films after rapid thermal annealing. *Sensors Actuators, A Phys.* 2011;168(1):117–26.
21. Veleva, L., Dzib-Pérez, L., González-Sánchez, J. y Pérez, T. (2007) “Etapas iniciales de corrosión atmosférica interior de metales de contacto de electrónica en clima tropical húmedo: estaño y níquel”, 2015.
22. SEGURA, B. Et al. (2016). Protótipo de potenciostato com aplicações em processos electroquímicos. *Entre Ciencia e Ingenieria* [online]. 2016, vol.10, n.19, pp.61-69. ISSN 1909-8367.
23. Gómez-Biedma, E. (2012). Análisis electroquímico S. Soria.

24. Gonzalez, J. (2010). Técnicas y métodos de laboratorio clínico. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/book/9788445820292/tecnicas-y-metodos-de-laboratorio-clinico#book-info>
25. Rios, JF, Et al. (2013). Comportamiento electroquímico de los metales utilizados en los sistemas de distribución de agua potable: estudio de un electrodo de cilindro giratorio. Avances en Química, vol. 4, núm. 1, enero-abril, 2009, pp. 13-24 Universidad de los Andes Mérida, Venezuela.
26. Tribollet, B. (2008). ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY MARK E. ORAZEM University of Florida Universitt Pierre et Marie Curie.
27. S. T. Shih, Y. S. Zhang, X. M. Li, Mater. Sci. Eng. A120/121, 77-82, 1989.
28. Cubillos, G. (2013). Evaluación de la resistencia a la corrosión de recubrimientos de ZrOxNy sobre acero inoxidable y/o silicio mediante técnicas electroquímicas. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Ciencias, Departamento de Química Bogotá, Colombia.
29. Martínez, L. (2018). DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X. Recuperado de: <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/15651/Martinez%20Goye%20neche%20Lucia.pdf?sequence=1>
30. BLAKE, J., et al. (2009). Crystal structure analysis: principles and practice. Oxford University Press.
31. Orazem, M., & Tribollet, B. (2017). *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (2nd ed.). Wiley. Retrieved from <https://www.perlego.com/book/991672/electrochemical-impedance-spectroscopy-pdf> (Original work published 2017)
32. Gamry instruments. Diffusion. Recuperado 10 de febrero del 2022 de: <https://www.gamry.com/application-notes/EIS/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>
33. Vanegas. H. (2020). Influencia del silicio en la microestructura y las propiedades químicas de Recubrimientos nanoestructurados de ZrN-Si depositados mediante reactivos de CC pulsada pulverización catódica de magnetrón. Universidad Nacional de Colombia.

34. España Peña, C. (2021). *Resistencia a la corrosión y al desgaste de películas delgadas de aceros inoxidables con y sin plata para aplicaciones biomédicas*. Universidad Nacional de Colombia.
35. Flores, R. et al. (2013). CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE UNA SOLDADURA DISÍMIL DE ACEROS INOXIDABLES 316L/AL-6XN. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 32.
36. Vanegas, H. et al. (2019). Influence of silicon on the microstructure and the chemical properties of nanostructured ZrN-Si coatings deposited by means of pulsed-DC reactive magnetron sputtering. *Volumen: 481*.
37. A. Ebrahimi. Et al. (2019). Propiedades electroquímicas de Ti comercialmente puro con recubrimientos de TiB/TiB 2 en solución salina equilibrada. pp. 1456 - 1468, 10.1007/s11665-019-03930-6 Ver PDF Ver registro en ScopusGoogle Académico
38. Yeum, B.; *ZSimpWin Programme*, EChem Software (Technical Note 24 - Pseudocapacitance Associated with CPE), 2002
39. Badea, M. et al. (2017). Titanium implants' surface functionalization by pulsed laser deposition of TiN, ZrC and ZrN hard films, *Applied Surface Science*. *Volumen: 417*.
40. Kelly, R. G., Scully, J. R., Shoesmith, D., & Buchheit, R. G. (2002). *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*. CRC Press.
41. Gil, Linda, Jiménez, Lorena, Liscano, Sugehis, Le Bourhis, Eric, & Staia, Mariana. (2010). Efecto de la deposición de recubrimientos de TiN y ZrN sobre la resistencia a la corrosión de la aleación de aluminio AA7075T6. *Universidad, Ciencia y Tecnología*, 14(56), 157-164. Recuperado en 19 de mayo de 2022, de http://ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1316-48212010000300002&lng=es&tlng=es
42. Velasco, L., Olaya, J.J. & Rodil, S.E. Effect of Si addition on the structure and corrosion behavior of NbN thin films deposited by unbalanced magnetron sputtering. *Appl. Phys. A* **122**, 101 (2016). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9639-0>
43. Velásco, Felix. (2019). RECUBRIMIENTO TiSiN SOBRE ACERO INOXIDABLE AISI 316 L: COMPORTAMIENTO MECANICO, RESISTENCIA AL DESGASE Y RESISTENCIA A LA CORROSION. Universidad Nacional de Colombia.

- 44.** Ardila R. et al. (2014). Resistencia a la corrosión de recubrimientos de NbC sobre acero AISI 316L depositados por UMB. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, 22(3), 445-454. <https://dx.doi.org/10.4067/S0718-33052014000300015>
- 45.** L. Bouselmi, C. Fiaud, B. Tribollet, E. Triki, *Electrochim. Acta* 44, 24 (1999): p. 4357.

Anexo

Elementos Electroquímica y Física del circuito equivalente

Resistencia del electrolito

La resistencia de la solución suele ser un elemento importante en la impedancia electroquímica, la resistencia a la solución es compensada entre el contraelectrodo y el electrodo de referencia por un moderno potencióstato de tres electrodos, al modelar la celda se debe tener en cuenta cualquier resistencia de la solución entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. Existen factores a tener en cuenta de los cuales depende la resistencia de una solución iónica los cuales son: la geometría del área por donde pasa la corriente, la resistencia se define como.

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Ecuación 9: resistencia de la solución.

Donde A es un área acotada y l una longitud, por donde circula una corriente uniforme. Normalmente no se calcula la resistencia a la solución a partir de las conductancias iónicas. En cambio, lo calcula cuando ajusta los datos EIS experimentales a un modelo.

Capacitancia de doble capa

La capacitancia de doble capa eléctrica existe en la interfaz entre un electrodo y el electrolito que lo rodea, dicha capacitancia se forma cuando los iones de la solución son absorbidos en la superficie del electrodo, existe un espacio aislante que separa el electrodo cargado de los iones cargados, la capacitancia de doble capa a menudo se encuentra en el orden de angstroms, un capacitor se forma cuando las cargas están separadas por un aislante, por lo tanto un metal desnudo sumergido en un electrolito se tendrá como un capacitor, se estima que habrá de 20 a 60 μF de capacitancia por cada 1 cm^2 de área de electrodo. El valor de la capacitancia de doble capa depende muchos variables, las cuales son: la rugosidad del electrodo, la absorción de impurezas, las capas de óxido, la temperatura, las concentraciones iónicas, el potencial del electrodo, entre otros factores que pueden influir en la capacitancia de doble capa.

Inductor virtual

A la impedancia de la celda electroquímica en ocasiones puede parecer inductiva, se reportado que esto se atribuye a un comportamiento inductivo que se presenta al formarse una capa superficial, parecida a una capa pasiva o por presencia de impurezas, también se ha afirmado que este comportamiento inductivo puede ser el producto de errores cometidos en la medición, incluidas las no idealidades del potenciostato.

Difusión

En la difusión se puede presentar la creación de una impedancia llamada Warburg. La impedancia depende de la frecuencia del potencial de perturbación. A altas frecuencias, la impedancia de Warburg es pequeña ya que los reactivos que se difunden no tienen que moverse muy lejos. A bajas frecuencias, los reactivos tienen que difundirse más, aumentando la impedancia de Warburg, su ecuación se expresa a continuación.

$$z_w = \sigma(\omega)^{-\frac{1}{2}}(1 - j)$$

Ecuación 10: impedancia Warburg infinita.

La impedancia de Warburg se logra observar en el gráfico de Nyquist como una línea diagonal con una pendiente de 45° , mientras que, en el gráfico de Bode, la impedancia de Warburg exhibe un cambio de fase de 45° .

De la ecuación impedancia Warburg infinita, σ representa el coeficiente de Warburg.

Esta impedancia solo es posible si la capa de difusión tiene un espesor infinito; sin embargo, a menudo este no es el caso, ya que la capa de difusión está limitada por ejemplo como en una celda de capa delgada o muestras recubiertas, la impedancia a frecuencias más bajas ya no obedece a la ecuación anterior. Para ello se tiene la siguiente expresión:

$$Z_o = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}(1 - j) \tanh\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{\frac{1}{2}}\right)$$

Ecuación 11: impedancia Warburg finito.

Donde δ es el espesor de la capa de difusión de Nernst y D es algún valor promedio de los coeficientes de difusión de las especies que se difunden.

En ocasiones estas ecuaciones se escriben como en términos de un parámetro de admitancia, $Y_0 = 1/(\sigma\sqrt{2})$. Consulte la tabla 1.

Capacitancia del recubrimiento

Se entiende que un condensador está formado por dos placas conductoras que se encuentran separadas por un dieléctrico o un medio no conductor. El valor de la capacitancia depende del tamaño de las placas, la siguiente ecuación relaciona la distancia entre las placas y las propiedades del dieléctrico.

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

Ecuación 12: capacitancia del recubrimiento.

Donde ϵ_0 es la permitividad del vacío (NIST lo define como la constante eléctrica), ϵ_r es una constante dieléctrica conocida como la permisividad eléctrica relativa, A es la superficie de una placa y d es la distancia entre las placas.

Mientras que la permitividad del vacío es una constante física la constante dieléctrica depende del material.

Elemento de fase constante CPE

Los condensadores en los experimentos de EIS a menudo no se comportan de manera ideal. En su lugar, actúan como elementos de fase constante como se define a continuación. La impedancia de un condensador se puede expresar como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^{\alpha} Y_0}$$

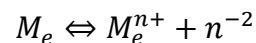
Ecuación 13: impedancia de un elemento de fase constante.

Donde Y_0 es igual a C la capacitancia y α es un exponente igual a 1 para un capacitor. α es menor que uno cuando es un elemento de fase constante, e capacitor de doble capa en las celdas reales a menudo se comporta como un elemento de fase constante, no como un capacitor. Si bien se han propuesto varias teorías (rugosidad de la superficie, capacitor con fugas, distribución de corriente no uniforme, etc.) para explicar el comportamiento no ideal de la doble capa, probablemente sea mejor tratar a α como una constante empírica sin verdadera base física.

Resistencia de transferencia de carga

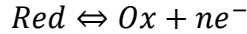
La resistencia de transferencia de carga se forma mediante una única reacción electroquímica controlada cinéticamente. Para este caso no tenemos un potencial mixto, sino una sola reacción en equilibrio.

Considere un sustrato de metal en contacto con un electrolito, el metal puede disolverse electrolíticamente en el electrolito, según.



Ecuación 14.

O más generalmente.



Ecuación 15.

En la reacción directa de la ecuación 15, los electrones entran en el metal y los iones metálicos se difunden en el electrolito. Se está transfiriendo carga, esta reacción tiene cierta velocidad. La Velocidad depende del tipo de la reacción, la temperatura, la concentración de los productos de la reacción y el potencial, por otro lado, la reacción general entre el potencial y la corriente (que está directamente relacionada con la cantidad de electrones y, por lo tanto, con la transferencia de carga a través de la ley de Faraday) es:

$$i = i_0 \left(\left(\frac{C_O}{C_O^*} \right)^{\left(\frac{anF\eta}{RT} \right)} - \left(\frac{C_R}{C_R^*} \right)^{\left(\frac{-(1-a)nF\eta}{RT} \right)} \right)$$

Ecuación 16: entre el potencial y la corriente.

Donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, C_O es la concentración del oxidante en la superficie del electrodo, C_O^* es la concentración del oxidante a granel, C_R es la concentración del reductor en la superficie del electrodo, η es el sobrepotencial ($E_{app} - E_{OC}$), F es la constante de Faraday, T es la temperatura, R es la constante de los gases, a es el orden de la reacción y n es el número de los electrones involucrados.

Cuando la concentración en la masa es la misma que en la superficie del electrodo, $C_O = C_O^*$ y $C_R = C_R^*$

Esto simplifica la ecuación anterior.

$$i = i_0 \left(\left(\frac{anF\eta}{RT} \right) - \left(\frac{-(1-a)nF\eta}{RT} \right) \right)$$

Ecuación 17: Bultler-Volmer.

Esta ecuación es aplicable cuando la polarización depende únicamente de la cinética de transferencia de carga, agitar la solución ayuda a disminuir el espesor de la capa de difusión esto permite minimizar la polarización de la concentración.

Cuando el sobrepotencial, η , es muy pequeño y el sistema electroquímico está en equilibrio, la expresión de la resistencia de transferencia de carga cambia a:

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0}$$

Ecuación 18: Resistencia de transferencia de carga.

Con esta ecuación se puede calcular la densidad de corriente de intercambio cuando se conoce R_{ct} .

Resistencia a la polarización

Se conoce como polarización del electrodo cuando el potencial de un electrodo es forzado fuera de su valor en circuito abierto, la corriente fluye a través de una reacción electroquímica cuando el electrodo está polarizado esto ocurre en la superficie del electrodo, la cantidad de corriente está controlada por la cinética de las reacciones y la difusión de los reactivos hacia y desde el electrodo.

En una celda donde un electrodo está sufriendo corrosión uniforme en circuito abierto, el potencial de circuito abierto está controlado por el equilibrio entre dos reacciones electroquímicas diferentes, en estas reacciones se generan corriente anódica y catódica, donde las corrientes anódica y catódica son iguales el potencial de circuito abierto se equilibra. Se conoce como potencial mixto, si el electrodo se está corroyendo activamente, el valor de la corriente para cualquiera de las reacciones se conoce como corriente de corrosión.

El control de potencial mixto también se presenta en las celdas donde el electrodo no se corroe. Cuando ocurren dos reacciones simples controladas cinéticamente, el potencial de celda se relaciona con la corriente mediante la siguiente ecuación.

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_a}} - e^{\frac{-2.303(E-E_{oc})}{\beta_c}} \right)$$

Ecuación 19: relaciona el potencial de la celda con la corriente.

Donde I es la corriente de celda medida en amperios, I_{corr} es la corriente de corrosión en amperios, E_{oc} es el potencial de circuito abierto en voltios, β_a es el coeficiente Beta anódico en voltios/década y β_c es el coeficiente Beta catódico en voltios/década.

Si aplicamos una aproximación de señal pequeña a la ecuación: relaciona el potencial de la celda con la corriente, obtenemos lo siguiente:

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} * \left(\frac{1}{R_p}\right)$$

Ecuación 20: relaciona I_{corr} con R_p .

Introduce un nuevo termino, R_p , que es la resistencia de polarización. Si se conocen los coeficientes Beta, también conocidos como constantes de Tafel, puede calcular la I_{corr} a partir de R_p utilizando la ecuación que relaciona I_{corr} con R_p , y a su vez I_{corr} puede utilizarse para calcular la tasa de corrosión.