

UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE Ti-Zr-Si-N

Leydi Julieta Cardenas Flechas

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica
Bogotá D.C., Colombia

2018

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE Ti-Zr-Si-N

Leydi Julieta Cardenas Flechas

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería Mecánica

Director:

PhD Jhon Jairo Olaya Florez

Línea de Investigación:

Ingeniería de Superficies y Corrosión

Grupo de Investigación:

Análisis de Falla Integridad de Superficies (AFIS)

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica

Bogotá D.C., Colombia

2018

DEDICATORIA

A Dios, por seguirme bendiciendo con personas y cosas buenas.

El Señor es mi pastor, nada me faltará.

A José y Julieta, mis padres; a mi hermana Elizabeth. Por todo su apoyo y fe en mí.

Agradecimientos

A Dios por todas las bendiciones que me ha regalado. Por ser mi guía y darme fuerza en todo momento.

Al profesor PhD. Jhon Jairo Olaya Florez por todo su apoyo, amistad y confianza para finalizar con éxito este proyecto. Muchas gracias.

A la Universidad Nacional de Colombia por brindarme un espacio confortable donde desarrollar mis capacidades en la maestría, por la colaboración brindada con la convocatoria de movilidad internacional con la que pude participar en una conferencia de carácter mundial. (2MAE2018); y a los profesores que hicieron parte de esta hermosa formación.

A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia y a los profesores María Luisa Pinto y Edgar Torres, por sus sabios consejos y apoyo incondicional en la formación como investigadora, además a todos los integrantes del grupo de investigación en Energía y Nuevas Tecnologías-GENTE por permitirme formar parte del mismo como joven investigadora Uptc 2017-2018.

A mi familia por su apoyo constante, mi motivación.

A mis compañeros de estudio y amigos Fabito, Hugo, Manuel, Giovanny, Felipe Mahecha, Samir, Julian García, Julian Villate, Omar, Karla, Adrianna, Carlos, Santiago, Gabriel, Claudia Mejía, Claudia España, Estrella.

Resumen

Esta investigación tiene como objetivo la síntesis y caracterización de recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr-Si-N producidos mediante la técnica de co-sputtering sobre sustratos de acero inoxidable AISI/SAE 316L y la aleación de Ti6Al4V y la posterior evaluación de la resistencia frente a la corrosión a altas temperaturas por medio de la técnica de pérdida de masa de termogravimetría. La caracterización morfológica y estructuras de las películas obtenidas se evaluaron por medio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de láser confocal, interferometría. Los resultados obtenidos en los ensayos indicaron una adecuada protección frente al mecanismo de corrosión hasta los 100 ciclos, después de este tiempo las películas depositados mostraron fracturas, delaminación y la protección del sustrato finalizó.

Palabras clave: recubrimientos nanoestructurados, Ti-Zr-Si-N, oxidación cíclica, acero 316L, Ti6Al4V, barreras térmicas.

Abstract

The objective of this research is the synthesis and characterization of nanostructured coatings of Ti-Zr-Si-N produced by the co-sputtering technique on substrates of stainless steel AISI / SAE 316L and the alloy of Ti6Al4V and the subsequent evaluation of the resistance against to corrosion at high temperatures by means of the technique of mass loss of thermogravimetry. The morphological characterization and structures of the obtained films were evaluated by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), confocal laser microscopy, interferometry. The results obtained in the tests indicated an adequate protection against the corrosion mechanism up to 100 cycles, after this time the deposited films showed fractures, delamination and the protection of the substrate finished.

Keywords: nanostructured coatings, Ti-Zr-Si-N, cyclic oxidation, 316L steel, Ti6Al4V, thermal barriers.

Contenido

	Pág.
Contenido	
1 Antecedentes	23
1.1 Locales	23
1.2 Internacionales	26
1.2.1 Recubrimientos de Zr-Ti-Si-N	26
1.2.2 Recubrimientos de Zr-Si-N	32
1.2.3 Oxidación cíclica	34
2 Marco teórico	37
2.1 Formación de recubrimientos nanocristalinos y de nanocompuestos	37
2.2 Propiedades únicas de los nanocompuestos	42
2.2.1 Dureza mejorada	43
2.2.2 Nanoestructura de películas con dureza mejorada	45
2.2.3 Microestructura de películas producidas en regiones de transición	47
2.3 Comportamiento a alta temperatura de nanocompuestos duros	48
2.3.1 Estabilidad térmica de las propiedades de la película	48
2.4 Nitruros metálicos de transición	50
2.4.1 Nitruro de Titanio	50
2.4.2 Nitruro de Silicio	55
2.4.3 Nitruro de Zirconio	56
2.4.4 Nitruro de titanio silicio (TiSiN)	57
2.5 Descomposición espinoidal	58
2.6 Deposición física de vapor	60
2.6.1 Fundamentos de Sputtering	61
2.6.2 Sputtering reactivo	63
2.6.3 Sputtering DC Pulsado	65
2.6.4 Sputtering RF	66
2.6.5 Co-sputtering	67
2.7 Mecanismos de nucleación de películas delgadas	71
2.7.1 Crecimiento continuo de película delgada	72
2.8 Crecimiento de películas delgadas	75
2.9 Fundamentos de corrosión	76
2.9.1 Mecanismo de corrosión	76
2.9.2 Tipos de corrosión	76
2.9.3 Energía libre de Gibbs	78
2.9.4 Corrosión a altas temperaturas	79
2.9.5 Termodinámica de la oxidación	81
2.9.6 Cinética de la oxidación	84
2.10 Técnicas utilizadas en el depósito de películas y comportamiento de oxidación	86
2.10.1 Oxidación cíclica	86
2.10.2 Termogravimetría	87
2.10.3 Ensayo de Adherencia o Scratch	88
2.10.4 Microscopía electrónica de barrido	91
2.10.5 Difracción de rayos X	92

2.10.6 Interferometría	94
2.10.7 Microscopía de láser confocal.....	95
2.10.1 Espectroscopía Mössbauer.....	96
3 Desarrollo experimental.....	98
3.1 Sistema de Co-Sputtering	99
3.2 Sustratos y preparación de muestras	101
3.2.1 Sustratos AISI SAE 316L.....	101
3.2.2 Sustratos Ti6Al4V	101
3.2.3 Sustratos de vidrio	102
3.2.4 Sustratos de silicio.....	102
3.3 Depósito del recubrimiento	102
3.4 Caracterización de los recubrimientos.....	104
3.4.1 Difracción de rayos X.....	104
3.4.2 Espesor	104
3.4.3 Adherencia	104
3.4.4 Microscopía electrónica de barrido	105
3.4.5 Microscopía de láser confocal.....	105
3.4.6 Interferometría	105
3.4.7 Oxidación cíclica.....	106
3.5 Diseño de experimentos.....	107
3.5.1 Diseño de experimentos 1 para determinar la mejor condición en función de la adherencia (prueba de scratch).....	107
3.5.2 Diseño de experimentos 2 para encontrar la variación de masa en ensayos de oxidación cíclica	108
4 Resultados y discusión	112
4.1 Caracterización de los sustratos.....	112
4.2 Pruebas preliminares	114
4.3 Evaluación del comportamiento a la oxidación de los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N	
4.4 Pruebas Finales: Efecto de las condiciones de fabricación, sobre la microestructura y composición química de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N.....	118
4.4.1 Espesor de las películas de Ti-Zr-Si-N.....	118
4.4.2 Microestructura de las películas de Ti-Zr-Si-N	120
4.4.3 Rugosidad del recubrimiento	135
4.4.4 Prueba de adherencia.....	137
4.5 Oxidación cíclica	150
4.5.1 Rugosidad y morfología superficial	152
4.5.2 Mecanismo de oxidación a alta temperatura.....	168
4.6 Espectroscopía Mossbauer	169
5 Conclusiones y recomendaciones.....	172
5.1 Conclusiones.....	172

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1. Patrón XRD para los recubrimientos duros de Ti-Si-N sintetizados por Magnetron Sputtering. [14].....	24
Figura 1-2. Un fragmento de patrón de difracción para el revestimiento de Zr-Si-N depositado por el método de arco de vacío con estimulación de HF. [17]	27
Figura 1-3. Patrones XRD de $(\text{Ti, Zr})_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$ películas con diferente contenido de Si. Las películas se sintetizaron a la temperatura de deposición $T_s = 270^\circ\text{C}$. [8].....	28
Figura 1-4. (a) DRX de las películas con un bajo contenido de titanio. (b) DRX de las películas de la tercera serie con un gran contenido de titanio y separación del haz. [21]29	
Figura 1-5. Fotografía de la estructura de recubrimiento tomada por el método de microscopía electrónica de la sección transversal del sistema de recubrimiento-sustrato. [12].....	30
Figura 1-6. Recubrimientos de Ti-Zr-Si-N con estructura columnar: (a) sección transversal del recubrimiento; (b) topografía de la superficie del recubrimiento. [23].....	31
Figura 1-7. (a) El porcentaje atómico de la película de Zr-Si-N sputtering con blanco compuesto. (b) Diagramas de XRD de las películas de Zr-Si-N con diferentes contenidos de Si. [26].....	33
Figura 1-8. Resultados de DRX para los recubrimientos de BixTiyOz sometidos a	34
Figura 1-9. productos de corrosión térmica a 600°C durante 60 ciclos del	35
Figura 1-10. Proceso de oxidación de muestras recubiertas con Al y con Al-Hf en ensayo de oxidación cíclica a 650°C . [35]	35
Figura 1-11. Micrografía de la superficie de los recubrimientos Al y Al-Hf depositados sobre el acero HCM-12A después de 500 ciclos de 2h a 6500C . a)recubierta con Al y b) recubierta con Al-Hf. [35]	36
Figura 2-1. Modelo de zona estructural de Thornton extendido en la región de sputtering de baja presión, una forma de producir nuevos materiales avanzados a bajas temperaturas de deposición T_s . [93]	38
Figura 2-2. Ilustración esquemática del desarrollo de los patrones de difracción de rayos X de aleación de dos fases A_{1-x}B_x o nitruro de aleación $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{N}$ con relación creciente $x = \text{B}/(\text{A} + \text{B})$, desde $x=0$ (elemento puro A ó de nitruro binario AN) hasta $x=1$ (elemento puro B o nitruro binario BN).Adaptado de [93].....	40
Figura 2-3. Comparación de los modelos de zona estructural (SZM) Barna y Adamik con experimento. (a) SZM para películas de dos fases y (b) la sección de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de Zr-Cu-N con un contenido bajo (1,2%) y alto (20%) de cobre , respectivamente, preparado a una relación $T_s/T_m=0.18$. [93].....	41
Figura 2-4. Esquema de dureza vs. tamaño de grano. Adaptado de [9]	44
Figura 2-5. Nanoestructura de películas con dureza mejorada. [12].....	46

Figura 2-6. Esquema de las regiones de transición de los compuestos $A_{1-x}B_xN$: (a) Transición de la fase amorfa a cristalina, (b) transición entre los granos del mismo material con dos orientaciones cristalográficas preferidas diferentes. [9]	48
Figura 2-7. Contacto entre la atmósfera externa y el sustrato a través del filtro protector.[12]	49
Figura 2-8. Principio de mejora de la resistencia a la oxidación de recubrimientos duros de nanocompuestos [13]	49
Figura 2-9. Clasificación en la formación de Nitruros [131].	50
Figura 2-10. Estructura del Nitruro de titanio. [48].....	51
Figura 2-11. Diagrama de fases del sistema binario titanio- nitrógeno. Adaptado de [47].	52
Figura 2-12. Diferentes estructuras del sistema Ti-N. Adaptado de [50].	54
Figura 2-13. Enlaces covalentes formados en el sistema Ti-N [50].....	55
Figura 2-14. Nitruro de silicio a) estructura tetragonal b) estructura cubica (FCC). [51] .	56
Figura 2-15. Estructuras Cúbicas del Nitruro de Zirconio a) Cúbica Centrada en Caras (fcc) y b) estructura Tetragonal. [52].....	57
Figura 2-16. Diagrama de fase del sistema binario Zirconio–nitrógeno (Zr-N). Adaptado de[52]	57
Figura 2-17. Tipos de estructuras para TiSiN (a) TiN-FCC para el nc-TiN/a-Si ₃ N ₄ (b) TiSiN 21% Si, de forma intersticial. (c) TiSiN 21% Si, forma sustitucional. [51]	58
Figura 2-18. Variación del químico y coherente espinodal con composición. [40].....	60
Figura 2-19. Pulverización física. Adaptado de [54]	61
Figura 2-20. Proceso de sputtering. [58]	62
Figura 2-21. Proceso de sputtering reactivo. [62].....	64
Figura 2-22. señal DC-pulsada con diversos ciclos de trabajo. [58]	65
Figura 2-23. (a) Señal RF aplicada, (b) representación sputtering RF [58]	66
Figura 2-24. Esquema del sistema co-sputtering.	68
Figura 2-25. Disposición de pulverización catódica reactiva de magnetrón dual de media frecuencia. [65].....	69
Figura 2-26. Diseño geométrico del cátodo en relación con el sustrato para la sputtering confocal. [65].....	69
Figura 2-27. % de no uniformidad (y) a través del diámetro de un sustrato (x). [65]	71
Figura 2-28. Etapas de crecimiento de los recubrimientos. [58]	72
Figura 2-29. Esquema de algunos daños por corrosión. [72]	78
Figura 2-30. Diagrama de Ellingham y Richardson[100]	83
Figura 2-31. Esquema de la cinética de oxidación. [78]	85
Figura 2-32. Agrietamiento y desprendimiento de una capa de óxido. [135]	87
Figura 2-33. Esquema prueba de rayado [132].....	88
Figura 2-34. Clasificación grietas durante ensayo de rayado. Adaptado de [132]	90
Figura 2-35. Esquema modo de fallo en función de las dureza de la película (Hc) y el sustrato (Hs)[38].....	90
Figura 2-36. Microscopio electrónico de barrido. [82].....	91

Figura 2-37. Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido. [36]	93
Figura 2-38. Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal. [88]	95
Figura 2-39. Isotopos dónde se ha observado el efecto Mössbauer. [87,89]	98
Figura 4-1. Patrón difracción rayos X para sustrato AISI 316L	113
Figura 4-2. Patrón difracción rayos X para sustrato de Ti6Al4V	113
Figura 4-3. Análisis DRX para recubrimientos preliminares (a) 50, (b)100, (c) 200, (d) 300 ciclos	115
Figura 4-4. Imágenes SEM de pruebas preliminares de oxidación a altas temperaturas. (a) 50 (b) 100 (c) 150 (d) 200 (e) 300 (f) acercamiento 300 ciclos	116
Figura 4-5. Cálculo de rugosidad en los recubrimientos sometidos a corrosión térmica (a) 50 (b) 100 (c)150 (d)200 (c) 250 (f)300 ciclos de corrosión térmica	117
Figura 4-6. Probetas de Ti6Al4V y 316L con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N	118
Figura 4-7. Diagrama de perfilometría de recubrimiento de Ti-Zr-Si-N con potencia 170W 60V.	119
Figura 4-8. Espesor de los recubrimientos de acuerdo con las condiciones de depósito (a) 170W, (b) 150W, (c) 130W	120
Figura 4-9. Difractograma de rayos X Ti-Zr-Si-N en sustratos de 316L, para diferentes temperaturas. (a) 130W, (b) 150W, (c)170W	123
Figura 4-10. Difractograma de rayos X Ti-Zr-Si-N en sustratos de Ti6Al4V, para diferentes temperaturas. (a) 130W, (b) 150W, (c)170W	125
Figura 4-11. Patrones DRX del recubrimiento Ti-Zr-Si-N con calentamiento del sustrato hasta los 1100°C, con variación de temperatura cada100°C	129
Figura 4-12. Imagen por microscopia electrónica de barrido SEM y Composición química por EDS para diferentes potencias y temperaturas de descarga	133
Figura 4-13. Micrografías SEM de la sección transversal de la microestructura de la película de Ti-Zr-Si-N en función de la potencia RF de descarga y temperatura. (a) 170W 260°, (b) 170W 130°, (c) 150W, 130°, (d) 130W, Tamb	134
Figura 4-14. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N para sustrato de 316L con potencia RF de (a) 170W (b)150W (c) 130W	136
Figura 4-15. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N para sustrato de Ti6Al4V con potencia RF de (a) 170W (b)150W (c) 130W	137
Figura 4-16. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C.	138
Figura 4-17. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total	138
Figura 4-18. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=ambiente	139
Figura 4-19. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=ambiente. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total	139
Figura 4-20. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C	139

Figura 4-21. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total.....	140
Figura 4-22. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C.....	140
Figura 4-23. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=amb. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total.....	141
Figura 4-24. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C.....	141
Figura 4-25. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total.....	142
Figura 4-26. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=130°C.....	142
Figura 4-27. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=130°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total.....	143
Figura 4-28. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total.....	143
Figura 4-29. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra potencia fuente RF.	144
Figura 4-30. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la temperatura de depósito.....	145
Figura 4-31. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la potencia de la fuente RF.....	146
Figura 4-32. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la temperatura de depósito.....	147
Figura 4-33. Diagrama de caja de la variación de masa contra la presencia de recubrimiento.....	148
Figura 4-34. Diagrama de caja de la variación de masa contra la cantidad de ciclos térmicos.....	148
Figura 4-35. Perfil de profundidad para recubrimientos de 316L.....	150
Figura 4-36. Resultados de la variación de la masa durante 300 ciclos térmico sin recubrimiento de Ti-Zr-Si-N.....	151
Figura 4-37. Resultados de la variación de la masa durante 300 ciclos térmico con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N.....	152
Figura 4-38. Comportamiento del recubrimiento sobre sustrato de 316L sometido a oxidación cíclica: (a) 50 (b) 100 (c) 200 ciclos (d) 300 ciclos.....	153
Figura 4-39. Comportamiento del recubrimiento sobre sustrato de Ti6Al4V sometido a oxidación cíclica.....	155
Figura 4-40. Gráfica de rugosidad para acero 316L y Ti6Al4V.....	157
Figura 4-41. Difractogramas de oxidación cíclica de recubrimiento sobre sustrato de 316L.....	159
Figura 4-42. Difractograma de oxidación cíclica de recubrimiento sobre sustrato de Ti6Al4V.....	160

Figura 4-43. Análisis SEM para sustratos de acero 316L sometidos a oxidación cíclica	162
Figura 4-44. Representación esquemática del agrietamiento y delaminación del recubrimiento causada por oxidación a altas temperaturas.	163
Figura 4-45. Análisis SEM para sustratos de acero Ti6Al4V sometidos a oxidación cíclica	164
Figura 4-46. Formación de productos de corrosión para recubrimientos de Ti-Zr-Si-N sobre sustratos de Ti6Al4V.	165
Figura 4-47. Análisis SEM de productos de corrosión formados en la aleación de Ti6Al4V. Ciclos iniciales.	167
Figura 4-48. Análisis SEM de productos de corrosión formados en la aleación de Ti6Al4V. Ciclos finales.	167
Figura 4-49. Análisis Mössbauer para productos de oxidación cíclica para recubrimiento de TiZrSiN depositado sobre sustrato de Ti6Al4V.	171

Lista de tablas

Pág.

Tabla 3-1. Componentes del sistema de magnetrón reactivo	100
Tabla 3-2. Composición general del acero 316L	101
Tabla 3-3. Composición general de aleación Ti6Al4V	102
Tabla 3-4. Parámetros de depósito utilizados.....	103
Tabla 3-5. Diseño de experimentos para determinar la mejor condición de adherencia	108
Tabla 3-6. Diseño de experimentos para tratamiento realizado en ensayo de oxidación cíclica	110
Tabla 4-1. Composición acero inoxidable AISI 316L	112
Tabla 4-2. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Potencia:130W	124
Tabla 4-3. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Potencia:150W	124
Tabla 4-4. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Potencia:170W	124
Tabla 4-5. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: Ti6Al4V, Potencia:130W	126
Tabla 4-6. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: Ti6Al4V, Potencia:150W	127
Tabla 4-7. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: Ti6Al4V, Potencia:170W	127
Tabla 4-8. Óxidos formados de acuerdo a patrón DRX figura 4-11.	129
Tabla 4-9. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Temperatura variable.....	130
Tabla 4-10. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo en función de la temperatura y la potencia en la fuente RF.	144
Tabla 4-11. Análisis de varianza de dos factores de la respuesta de adherencia con una sola muestra por grupo en función de la temperatura y la potencia en la fuente RF.	146
Tabla 4-12. Análisis de varianza de dos factores de la respuesta de variación de masa con una sola muestra por grupo en función de la presencia de recubrimiento y tiempo de ciclo térmico.	147
Tabla 4-13. Rugosidad en de los recubrimientos después de oxidación cíclica.....	157
Tabla 4-14. Planos y estructuras cristalinas obtenidas en la oxidación de los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados en sustratos de Ti6Al4V.	161
Tabla 4-15. Energía libre de Gibbs para óxidos obtenidos a 25°C [127]	166
Tabla 4-16. Energías libres de formación para varios óxidos a 800°C [128].....	166

Introducción

Los recubrimientos de protección contra la corrosión deben tener una barrera física efectiva que impida que sustancias agresivas accedan a la interfase metálica en especial cuando las estructuras se encuentran en ambientes hostiles y agresivos [1]. La oxidación a elevadas temperaturas es uno de los tipos más importantes de corrosión o degradación de materiales e implica la reacción directa del metal o aleación con el oxígeno u otros medios agresivos; este tipo de oxidación se encuentra en industrias como: la aeroespacial, petroquímica, la industria del papel y las plantas de generación de energía entre otras. Por tanto, se requiere la utilización de materiales con una alta resistencia a la fluencia en caliente a elevadas temperaturas y una alta resistencia a la oxidación [2]. Para ello una alternativa eficiente y económica se logra mediante la fabricación de recubrimientos duros y superduros nanoestructurados sobre superficies metálicas con aplicaciones a alta temperatura.

Los recubrimientos duros nanocompuestos muestran propiedades físicas y funcionales únicas que los hacen ideales en ambientes con alto flujo de calor en ambientes corrosivos. Algunos de ellos son recubrimientos a base de circona, que son utilizados para proteger sustratos metálicos de los efectos nocivos causados por su exposición a alta temperatura y son conocidos como “barreras térmicas”, los cuales se caracterizan principalmente por tener una capa cerámica con una baja conductividad térmica, estabilidad química, una elevada resistencia al choque térmico y el coeficiente de dilatación térmica del sustrato y recubrimiento es similar [1,2].

Investigaciones establecen que la composición de revestimientos resistentes al desgaste basados en nitruros influye en el rendimiento de las herramientas y resistencia a la

corrosión, estos recubrimientos mejoran significativamente en cuanto a un mayor esfuerzo de compresión residual, mayor dureza, elasticidad y mayor resistencia adhesiva. Estas propiedades reducen la formación de grietas y desgaste en elementos o herramientas. [3]. Muchas tecnologías modernas permiten la condensación de recubrimientos para lograr una estructura nanocristalina en la superficie y aumentar la resistencia de la superficie, la dureza y la resistencia a la fractura. [4]

Los recubrimientos de nitruros de metales de transición con espesores no mayores a $1\ \mu\text{m}$ y obtenidos por técnicas de deposición física presentan excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas, y al poseer dichas propiedades los convierten en una excelente opción para proteger al acero inoxidable ante el fenómeno de corrosión. [5]

En los últimos años se han desarrollado nuevos recubrimientos, que son considerados duros como $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ que tienen gran resistencia a la oxidación y a la abrasión que los hacen ideales en aplicaciones con condiciones extremas [6], o superduros como el Si_3N_4 , TiAlZrN , TiAlCrYN , SiAlN , ZrSiN , WSiN , MoSiN , TaSiN , SiBCN , que han permitido una mayor resistencia a la oxidación a altas temperaturas generando mayores posibilidades para aumentar la durabilidad de los componentes utilizados en procesos industriales [7].

Estos materiales basados en sistemas de nitruro ternario y cuaternario también se caracterizan por tener alta resistencia al desgaste a temperaturas y durezas elevadas. [8]. Entre los diversos carburos, nitruros, boruros y siliciuros, se observaron los valores máximos de dureza para los nitruros, que ahora se consideran los materiales más prometedores para la investigación básica y las aplicaciones. [9]

El nitruro de titanio se ha considerado como un material superduro de los revestimientos protectores. Sus propiedades electrónicas también han sido estudiadas puesto que tienen gran importancia en aplicaciones como barreras de difusión en dispositivos microelectrónicos, recubrimientos decorativos contactos óhmicos en semiconductores.

TiN en forma de películas delgadas ha tenido alta relevancia en cuanto a estudio de sus características debido a una excelente resistencia al desgaste, dureza, propiedades

ópticas y químicas [20], éstas son usadas ampliamente, en los transistores de efecto de campo (MOSFET), recubrimiento óptico en las células solares y como capas de protección, además tiene gran compatibilidad con la tecnología CMOS, debido a su alta movilidad de electrones. La presencia de enlaces covalente, iónico y metálico le confieren las propiedades de los cerámicos (dureza) y las propiedades de las aleaciones metálicas (ductilidad y conducción eléctrica relativamente buena), de ahí su principal uso como barrera de difusión y en aplicaciones decorativas por su color dorado. También en la industria metalmeccánica se emplea para elevar la vida útil de cuchillas de corte con diferentes geometrías, con un elevado punto de fusión alrededor de 3000 °C. [22]

Los recubrimientos de nitruros de metal de transición se usan ampliamente como barreras de difusión en microelectrónica, revestimientos resistentes al desgaste en herramientas de corte o como capas resistentes a la corrosión y a la abrasión en componentes ópticos y mecánicos. Entre los diferentes nitruros de metales de transición (TiN, CrN, HfN, TaN, etc.) el nitruro de Zirconio es un material atractivo debido a sus excelentes propiedades químicas y físicas. Es un compuesto refractario con alta estabilidad química y térmica [57], alta dureza, baja resistividad eléctrica ($13.6\mu\Omega$ cm a 300 K).

El nitruro de zirconio es un compuesto de nitruro transmetálico, es un material protector que posee excelente estabilidad química. En la actualidad los investigadores se centran en el estudio de este material como reflectante teniendo en cuenta sus propiedades ópticas. A su vez tiene aplicaciones en componentes mecánicos como películas de recubrimiento duro resistentes al desgaste. [26]

Tanto el TiN como ZrN cristalizan en el rellano de una esferera cúbica mas densa estructura TiZrN. Los estudios acerca de este compuesto mostraron buena adhesion y dureza. Esta mayor dureza mostrada por los recubrimientos TiZrN se debe probablemente a un mecanismo de fortalecimiento de solución sólida que proporciona una barrera energética para el movimiento de las dislocaciones a través de los cristales, mediante la distorsión en el parámetro de red. Los estudios preliminares sobre los efectos de la implantación de zirconio han demostrado una mejor resistencia al desgaste de los recubrimientos de TiN. [107]

Se ha encontrado que los recubrimientos a base de Zr-Ti-Si-N tienen un gran potencial para ser aplicados como barrera anticorrosiva y alta estabilidad térmica. La adición de Si en estas películas es importante para aumentar la dureza y la estabilidad a la radiación [10].

El presente trabajo se ha centrado en la correlación de la microestructura y composición química con la resistencia a la corrosión a altas temperaturas usando la técnica de oxidación cíclica en recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr-Si-N producidos con el proceso de co-sputtering, analizando los resultados obtenidos por medio de técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, un análisis cualitativo por medio de microsonda de dispersión de energía EDS, microscopía de láser confocal.

Objetivos

General

Producir y caracterizar la microestructura, composición química y evaluar la resistencia a la corrosión a altas temperaturas de recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr- Si-N producidos con la técnica de co-sputtering.

Específicos

1. Estudiar el efecto de las condiciones de fabricación, sobre la microestructura y composición química de recubrimientos nanoestructurados de Ti-Zr- Si-N producidos con el proceso de co-sputtering.
2. Correlacionar la microestructura y composición química con la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y oxidación cíclica en los recubrimientos producidos.

1 Antecedentes

Recubrimientos basados en nitruros de titanio y zirconio han encontrado numerosas aplicaciones prácticas. Además, la adición de silicio, que es un fuerte agente de amorforización para las aleaciones de titanio [11], ejerce una influencia considerable sobre el tamaño de los granos de la fase nanocristalina de un recubrimiento y, como resultado, aumenta su dureza y resistencia al desgaste [12]. De los compuestos refractarios que demuestran altas características funcionales se encuentran los compuestos nanocristalinos producidos como soluciones sólidas intersticiales, tal como aquellos basados en nitruros de titanio, circonio, hafnio, silicio, etc. [13]. En este capítulo se muestran los antecedentes de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N y sus diferentes características.

1.1 Locales

En la actualidad, a nivel nacional no se han desarrollado estudios de magnetron sputtering que involucren los elementos del presente trabajo Ti-Zr-Si-N, y su posterior evaluación de corrosión a altas temperaturas, sin embargo, se han llevado a cabo investigaciones entre las que cabe destacar recubrimientos de nitruro de titanio TiN, nitruro de zirconio ZrN, nitruro de titanio circonio TiZrN, nitruro de titanio silicio TiSiN, que involucran aspectos referentes a la técnica para el depósito, caracterización, propiedades físico-químicas y aplicaciones, a través de la técnica de deposición física de vapor por sputtering.

J.L. Guerra [14] realizó la producción y caracterización de recubrimientos de TiSiN por la técnica de magnetron sputtering reactivo sobre diferentes sustratos, variando el flujo de Nitrógeno con el fin de analizar el efecto en propiedades estructurales superficiales, mecánicas, tribológicas y de corrosión. Los resultados DRX indicaron picos que corresponden a cristalitas de TiN en la matriz amorfa de SiN tal como se indica en la figura 1-1.

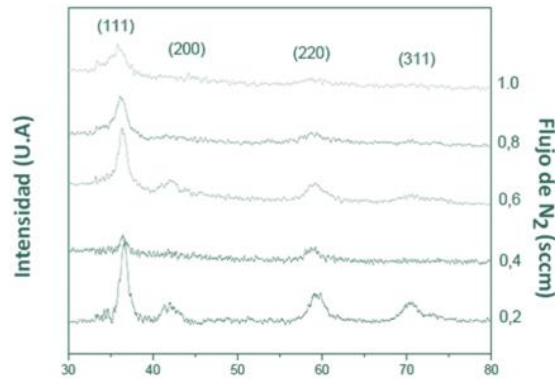


Figura 1-1. Patrón XRD para los recubrimientos duros de Ti-Si-N sintetizados por Magnetron Sputtering. [14]

De acuerdo con los resultados obtenidos la resistencia a la corrosión se evaluó a través de curvas potenciodinámicas y resistencia de polarización lineal. Una alta adhesión, así como resistencia al desgaste se vio influenciada con flujos de nitrógeno entre 0.2 y 0.8sccm. A través de nanoindentación se determinó el valor de dureza del revestimiento que se encuentra en 23GPa, así como una rugosidad promedio de 24nm.

D Gomez y colaboradores [15] analizaron la resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruro de Titanio (TiN, TiN/Ti) y nitruro de circonio (TiZrN) sobre aceros AISI 304 y 316L por medio de la técnica de magnetrón sputtering DC con el objeto de evaluar la resistencia a la corrosión, propiedades superficiales y mecánicas. De acuerdo con los resultados de DRX los materiales analizados cristalizaron en una estructura FCC con orientación (111), el recubrimiento TiZrN indica estrés a la compresión por inclusión de átomos de Zr en la estructura TiN. La rugosidad obtenida indica valores de Ra inferiores a 100nm, típicos de capas delgadas sintetizadas por el método, con espesores que van desde 354nm hasta 580nm, con valores de dureza de 17,307GPa.

A. Ruden y colaboradores [16] realizaron el análisis de corrosión de capas delgadas metálicas de titanio (Ti) y aleación de titanio zirconio (TiZr), depositadas por DC magnetrón sputtering no reactivo sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304 dónde determinaron el potencial de corrosión y picadura junto a las capas delgadas con uso de solución electrolítica de NaCl 3,5% utilizando electrodo de Hg/KCl saturado a temperatura de 37°C, dónde se concluyó que los recubrimientos incrementaron el potencial por picadura y la vida útil del sustrato.

L. Velasco [16] en su trabajo produjo recubrimientos nanoestructurados de $Nb_xSi_yN_z$ sobre acero inoxidable AISI 304 mediante la técnica UBM, donde realizó la variación del contenido de silicio y evaluó la resistencia a la corrosión a través de la técnica de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica en una solución al 3% de NaCl, analizando la microestructura por medio de SEM, XRD, XRF. Como resultado en la adición de silicio a la base de NbN se produjo un cambio microestructural para contenidos superiores al 5% de Silicio mediante la transición del recubrimiento cristalino a amorfo. La dureza de los recubrimientos incremento desde 18GPa hasta 29GPa con el aumento de Silicio. La investigación concluye que para altos contenidos de silicio en los recubrimientos, se presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión, ejerciendo un efecto de barrera de protección de los recubrimientos con respecto al acero.

F. Osorio [17] desarrolló un recubrimiento biocompatible tipo multicapa-película delgada(S/TiN/Ti/Zr) como tratamiento superficial de sustratos biomédicos empleados en implantes quirúrgicos por medio de la técnica de magnetron sputtering; que actualmente se encuentra patentado, donde realizó el análisis de propiedades superficiales, mecánicas, tribológicas y de corrosión del recubrimiento multicapa de TiN/Ti/TiZr comparado frente a capas delgadas protectoras de Ti, TiN/Ti, TiZr, TiN. Para la síntesis utilizaron blancos de Ti y TiZr de alta pureza, y se definieron variables fijas en el proceso tal como voltaje de polarización a -100V y presión de 5.1×10^{-6} mtorr, obteniendo un espesor de capa de recubrimiento de 570nm, una rugosidad entre 75 y 64nm, un módulo de elasticidad entre 154 y 222 GPa.

Este recubrimiento cumple con los requerimientos en cuanto a propiedades mecánicas (resistencia a la corrosión y al desgaste) y biocompatibles (alta proliferación de células, baja genotoxicidad y citotoxicidad y alta oseointegración) requeridas para aplicaciones biomédicas en los que se requiere un elevado crecimiento y proliferación celular.

J. Solis y colaboradores [18] realizaron la caracterización mecánica, tribológica y corrosiva de recubrimientos de TiN, Zr, y multicapas de (TiN/ZrN) depositados por magnetron sputtering reactivo, variando el número de capas de nitruro de titanio y nitruro de zirconio

depositadas sobre sustratos de silicio (111) y acero AISI SAE 8620 en ambiente de nitrógeno y argón, que les permitió evaluar cambios en la dureza, módulo de elasticidad y resistencia a la deformación. Determinaron modos vibracionales a través de espectroscopía Raman, y se analizó la morfología y propiedades superficiales a través de SEM y perfilometría. Adicional realizaron ensayos de nanoindentación, tafel y pin on disc. Los resultados del trabajo permiten concluir que los recubrimientos multicapa depositados por PVD mostraron una disminución en la rugosidad al aumentar el número de bicapas de TiN/ZrN con respecto a las monocapas. La rugosidad está influenciada por diversos factores entre ellos el proceso de deposición y el acabado superficial.

J. Bautista [19] en su trabajo realizó la caracterización anticorrosiva y biocompatibilidad en recubrimientos de sistemas ternarios de Silicio - titanio y zirconio sobre sustratos de 316L por medio de otra técnica, sol gel. A través de curvas potenciodinámicas de polarización evaluó la respuesta anticorrosiva en una solución fisiológica. Adicional estudio la biocompatibilidad celular de osteoblastos así como la adhesión sustrato-recubrimiento, topografía superficial, espesor y rugosidad. El recubrimiento tiene potencial como barrera anticorrosiva en función del sistema ternario.

1.2 Internacionales

1.2.1 Recubrimientos de Zr-Ti-Si-N

Pogrebnyak et al y Kirik et al [17,18] generaron recubrimientos superduros de Zr-Ti-Si-N con espesor de 2.8 a 3.5 μ m utilizando una fuente de arco de vacío con estimulación de alta frecuencia, recocidos en vacío y en aire a 1180°C, donde concluyeron que las películas con alto contenido de Zr y Ti eran térmicamente estables hasta 1180°C, a su vez se encontró una capa delgada de óxido de 180nm y 240nm en la superficie que protegió la muestra.

Por debajo de 1000°C se presentó un cambio de la composición de fase con aparición de cristalitas de (β -Si₃N₄) y formación de cristalitas de ZrO₂. El tamaño de grano de una solución sólida de (Zr,Ti)N varió de 10 a 25nm y la concentración de Ti en la solución aumentó. La dureza también se incrementó de 39.6 a 56.3GPa. En la figura 1-2 se indican los picos obtenidos de acuerdo con la composición de fase de los recubrimientos donde no se observa cambio a temperaturas por debajo de 1000°C, se puede apreciar que la

composición de fase del revestimiento se mantuvo prácticamente sin cambios, y las líneas de difracción modificadas se relacionaron con el aumento del tamaño de los cristalitas y la microdeformación disminuida en el depósito.

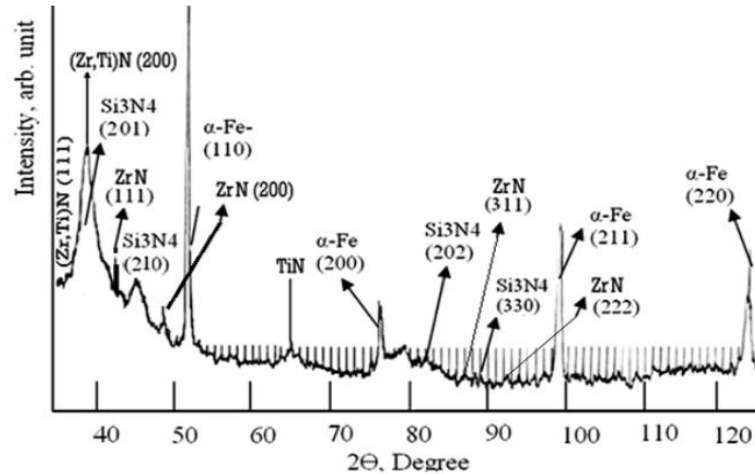


Figura 1-2. Un fragmento de patrón de difracción para el revestimiento de Zr-Si-N depositado por el método de arco de vacío con estimulación de HF. [17]

Saladukhin et al [8] analizaron la estructura y dureza de películas delgadas cuaternarias de TiZrSiN depositadas por magnetrón reactivo. De acuerdo a la investigación, la adición de silicio a las películas de (Ti,Zr)N mejoran la dureza así como la resistencia a la oxidación y al desgaste. Se investiga la influencia del contenido de silicio, así como la temperatura de deposición que se encuentra entre 270°C y 600°C sobre las propiedades estructurales y mecánicas de las películas de TiZrSiN.

De acuerdo con el contenido de silicio así como la temperatura de deposición se formaron estados como: solución sólida monofásica cubica (Ti,Zr)N; nanocompuesto bifásico consistente en nanogranos de solución sólida c-(Ti,Zr)N rodeada por una fase amorfa de SiN_x. Una temperatura de deposición superior a 600°C promueve la formación de la estructura del nanocompuesto y reduce el esfuerzo de compresión intrínseco. Para contenidos de silicio entre $0.07 \leq x \leq 0.15$ los valores de dureza máximo se encuentran en el rango de 26 a 29GPa. En la figura 1-3 se muestra el patrón de difracción para el recubrimiento depositado, dónde para el:

Tipo I describe una estructura monofásica basada en la solución sólida c-(Ti,Zr)N cúbica. Para $x=0$ la orientación preferida es (111), la cual es típica para películas de nitruro bajo condiciones específicas. La incorporación de Si en TiZrN conduce a un refinamiento del tamaño de grano de la solución sólida cúbica, que se manifiesta por la reducción de la intensidad y la ampliación máxima. Se puede notar un ligero desplazamiento de las líneas de XRD (111) y (200) c- (Ti, Zr) N a ángulos más bajos con un aumento del contenido de Si de hasta 0,07. Esto podría explicarse por el desarrollo de tensiones de compresión debidas a la segregación preferencial de átomos de Si en los límites de grano de los granos c- (Ti, Zr)N.

Tipo II, la estructura de nanocompuestos de doble fase. El pico (111) de la solución sólida prácticamente desaparece y el pico (200) se vuelve dominante, esto se puede relacionar con la adición de silicio a la película.

Tipo III la estructura es amorfa. La adición de Si a las películas puede evitar que los granos de nitruro de titanio crezcan y conduce a la formación de una fase de TiZrSiN con un mayor contenido de Silicio. Adicional a esto la movilidad reducida con menor contenido de nitrógeno puede contribuir a la amorfización de películas.

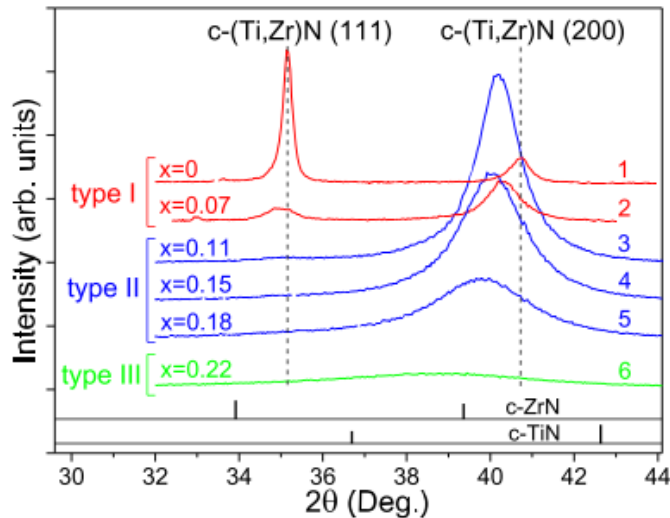


Figura 1-3. Patrones XRD de $(\text{Ti, Zr})_{1-x}\text{Si}_x\text{N}_y$ películas con diferente contenido de Si. Las películas se sintetizaron a la temperatura de deposición $T_s = 270^\circ \text{C}$. [8]

Sobol et al [21] estudiaron el efecto de las condiciones de preparación en la composición de fase, estructuras y características mecánicas de recubrimientos de Zr–Ti–Si–N producidos por arco vacío, tomando blancos con composiciones Zr 92.0% en peso, Ti 3.9% Si 4.1% y Zr 64.2% en peso, Ti 32.1% en peso, Si 3.7% a una presión de trabajo de la atmósfera de nitrógeno de 0.1-0.8Pa con un potencial en el sustrato de -100 y -200 V, se ha establecido la formación de un estado cristalino de fase única de los recubrimientos (nitruro de la solución sólida de los componentes del objetivo). El tamaño de los cristalitas está en el rango nanométrico (25-85 nm).

Las gráficas de DRX mostradas en la figura 1-4 (a) y (b) revelan un estado cristalino con conjunto de picos de difracción característicos de la red fcc. La detección del nitruro de silicio como una fase separada no se observa, aparentemente debido a una disminución significativa en el contenido de silicio en los revestimientos en comparación con el blanco. También se puede suponer que, aunque en condiciones de equilibrio, el silicio es prácticamente insoluble en nitruro de titanio y nitruro de zirconio, bajo las condiciones de no equilibrio de la deposición de recubrimientos de arco de vacío, parte de los átomos de silicio pueden permanecer en la subestructura metálica de la solución sólida, formando un (Zr, Ti, Si) N solución sólida. En este caso, su concentración en el enrejado es pequeña y no conduce a la amorfización del estado estructural e incluso no impide la formación de una textura de crecimiento [111].

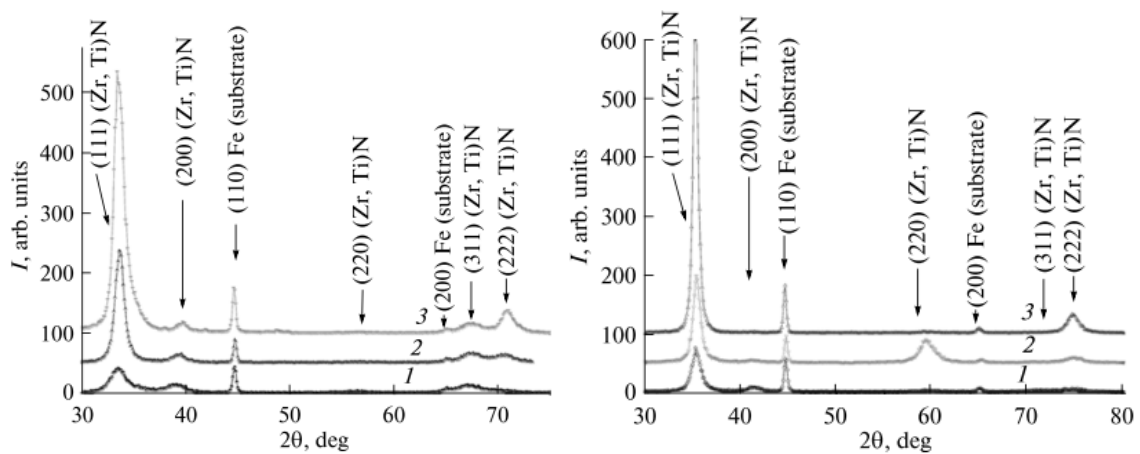


Figura 1-4. (a) DRX de las películas con un bajo contenido de titanio. (b) DRX de las películas de la tercera serie con un gran contenido de titanio y separación del haz. [21]

Komarov et al [12] establecieron la influencia de las condiciones empleadas en la aplicación de recubrimientos nanoestructurados Ti-Zr-Si-N sobre su composición, estructura y propiedades tribomecánicas, el sustrato empleado fue acero inoxidable y se realizó la descarga por medio de sputtering con magnetrón reactivo con blancos compuestos con Ti-Zr-Si.

A medida que aumenta el contenido de nitrógeno en el plasma de descarga del magnetrón, el tamaño de los granos de la fase nanocrystalina disminuye sustancialmente. La imagen de la estructura de revestimiento característica obtenida por microscopía electrónica de barrido de su sección transversal se muestra en la figura 1-5.

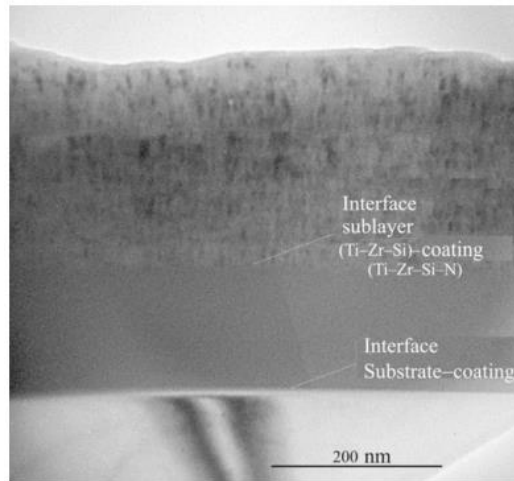


Figura 1-5. Fotografía de la estructura de recubrimiento tomada por el método de microscopía electrónica de la sección transversal del sistema de recubrimiento-sustrato. [12]

Beresnev et al [23] analizan las propiedades de triboingeniería de recubrimientos nanocompuestos Ti-Zr-Si-N depositados por el método del plasma de iones donde estudian las características mecánicas y de triboingeniería de los recubrimientos nanocompuestos Ti-Zr-Si-N y Ti-Si-N y se determina la fuerza de adhesión de los recubrimientos. Se muestra que los recubrimientos de Zr-Ti-Si-N poseen una mayor resistencia al desgaste y un menor coeficiente de fricción a 500 C en comparación con los revestimientos de TiN y Ti-Si-N, puesto que las nuevas capas superficiales tienen una estructura capaz de autoorganización, optimizando la superficie de acuerdo con los criterios de alta resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción.

Las mediciones de difracción de rayos X revelaron que el recubrimiento Ti-Zr-Si-N tiene una estructura cristalina de solución sólida (Zr, Ti) N [24]. En el nitruro de silicio no se observa como una fase separada, aparentemente debido a la reducción significativa de silicio en el recubrimiento bajo el efecto del plasma de arco y debido a la formación de una capa de plasma en la superficie del cátodo.

La estructura de los recubrimientos Ti-Si-N y Ti-Zr-Si-N se caracteriza por un mayor nivel de microdeformaciones reticulares. Las microdeformaciones de red más grandes prueban ante todo que la composición tiene baja homogeneidad química en cada fase de recubrimiento. En la figura 1-6 se observan las islas 3D en la superficie de las películas con la estructura columnar son los puntos donde las caras finales de los granos individuales aparecen en la superficie.

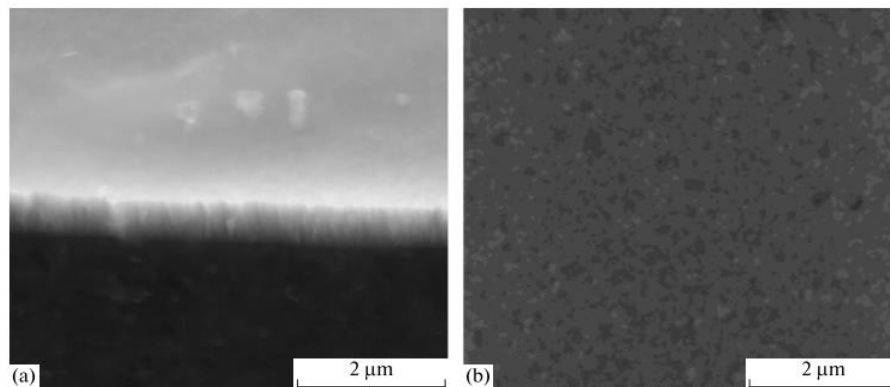


Figura 1-6. Recubrimientos de Ti-Zr-Si-N con estructura columnar: (a) sección transversal del recubrimiento; (b) topografía de la superficie del recubrimiento. [23]

Recubrimientos basados en nitruros de titanio y zirconio han encontrado numerosas aplicaciones prácticas, en el TiN una alta dureza, resistencia al desgaste, adherencia en aceros, bajo coeficiente de fricción, en el ZrN buen comportamiento mecánico, buena resistencia a la corrosión, en especial en deposición con espesores pequeños.. Además, la adición de silicio, que es un fuerte agente de amorforización para las aleaciones de titanio [12]

1.2.2 Recubrimientos de Zr-Si-N

Martin et al [25] depositaron recubrimientos de Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N depositados por deposición de arco al vacío. La cantidad de silicio en las películas se varió de 0 a 19%, con lo que se concluyó que al aumentar el contenido de silicio se encontró que las películas de Ti-Si-N, Ti-Al-V-Si-N y Zr-Si-N aumentaban en dureza, siendo el valor máximo registrado de 42 GPa. Las películas de Ti-Al-Si-N mostraron un ligero aumento o disminución en la dureza con contenido de silicio.

Los estudios estructurales mostraron que el aumento de la dureza fue acompañado por una reducción en el tamaño del grano, en el caso de Ti-Al-V-Si-N, de 24 a 7.7 nm.

Los estudios de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) indicaron la presencia de Si_3N_4 y también pequeñas cantidades de carburo que pueden ser amorfas y posiblemente ubicadas en los límites del grano.

Cui et al [26] estudiaron la influencia del contenido de silicio sobre la biocompatibilidad y resistencia a la corrosión de Zr-Si-N, por medio de XRD, EDS y XPS, Los resultados indican que las películas están compuestas por ZrN y Si_3N_4 y sus estructuras son amorfas. En solución fisiológica, la resistencia a la corrosión de las películas primero aumenta, luego disminuye junto con la adición de Si. Cuando el contenido de Si alcanza el 8.32% at, la película tiene la resistencia a la corrosión óptima y una buena biocompatibilidad.

De acuerdo con la figura 1-7(a) los resultados EDS indican que el contenido de silicio en las películas aumenta con el número de pastillas de silicio en el objetivo compuesto de Zr-Si.

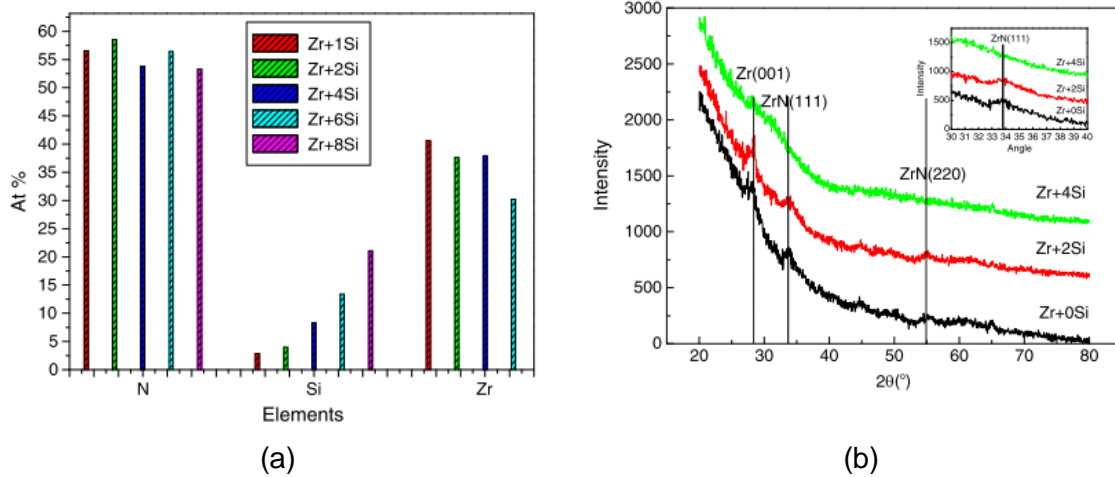


Figura 1-7. (a) El porcentaje atómico de la película de Zr-Si-N sputtering con blanco compuesto. (b) Diagramas de XRD de las películas de Zr-Si-N con diferentes contenidos de Si. [26]

En la figura 1-7(b) muestra los resultados XRD de Zr-Si-N con diferentes contenidos de Si. Indica que el pico del compuesto Si_3N_4 no aparece y la película de ZrN presenta una orientación preferencial (111) y (220), lo que significa que existe en la estructura del cubica de NaCl. Con la adición del elemento Si, la fuerza de los picos ZrN (111) y (200) tiene una tendencia a la disminución gradual. Cuando el contenido de Si es bajo, el pico de ZrN (111) se amplía con la adición de Si.

Choi et al [27] analizaron el efecto de la adición de Si sobre la microestructura, las propiedades mecánicas y las propiedades tribológicas de los recubrimientos de Zr-Si-N nanocompuesto depositados por un sistema de recubrimiento híbrido que combina iones de arco D.C. y técnica de pulverización por magnetrón. Los resultados mostraron que a medida que el contenido de Si aumentaba de 0 a 5.8%, los revestimientos se transformaron de una estructura columnar de ZrN a nanocompuesto con cristalitas de ZrN de tamaño nanométrico incrustados en una matriz de Si_3N_4 amorfo y aumentos adicionales del contenido de Si conducen a recubrimientos amorfos. Con una dureza máxima de 33GPa el módulo de Young (E) de 265 GPa. El recubrimiento con el menor coeficiente de fricción y la mejor resistencia al desgaste se obtuvo con un contenido de Si de 5,8%.

1.2.3 Oxidación cíclica

Parra Sua [75] evaluó la resistencia a la corrosión a altas temperaturas de recubrimientos de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ depositadas sobre acero inoxidable obtenidas por la técnica PVD sputtering RF. Sometiendo los revestimientos a corrosión en un horno con ciclos consistentes en 1 hora de enfriamiento y 1 hora de calentamiento evaluando cada 10 ciclos, con un total de 100 ciclos a temperaturas de 400° y 600° , analizando morfológica y superficialmente el comportamiento del recubrimiento a través de técnicas como SEM, XRD, AFM AES, las conclusiones indican que los recubrimientos a 400°C señalan una alta resistencia a la corrosión térmica, mientras que a 600°C después de 60 ciclos el recubrimiento se fracturo y la protección del sustrato se perdió.

Los productos de corrosión formados después del ensayo de oxidación cíclica fueron CrO , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 y $\text{Cr}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ los cuales aumentan su intensidad a medida que aumenta el tiempo de corrosión. En la matriz resultante se evidencia que a 600°C hubo una reorganización del recubrimiento formando la fase $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y Bi_2O_3

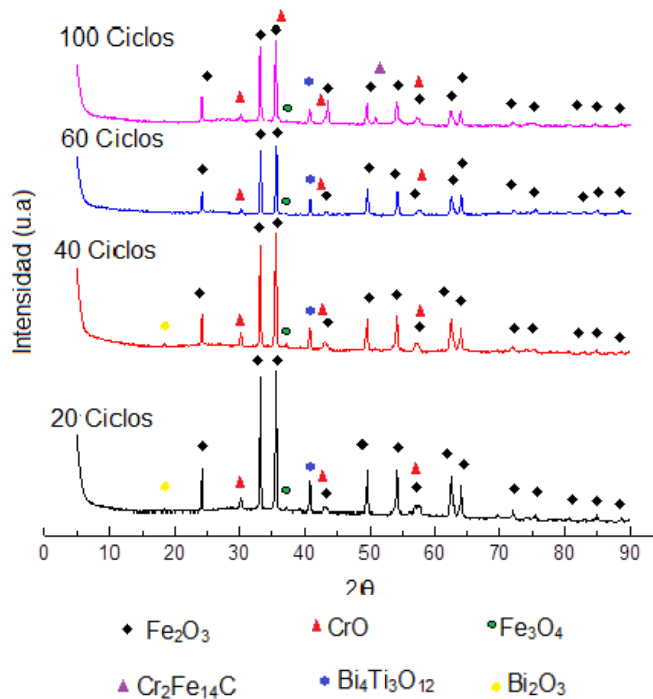


Figura 1-8. Resultados de DRX para los recubrimientos de $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ sometidos a corrosión cíclica a 600°C , durante 20, 40, 60 y 100 ciclos. [34]

En la figura 1-9 se muestran los productos de corrosión térmica a 600°C durante 60 ciclos, donde se puede ver que el recubrimiento se decapó de la superficie del sustrato lo cual pudo ser causado por los choques térmicos y por la diferencia de coeficientes de dilatación térmica.

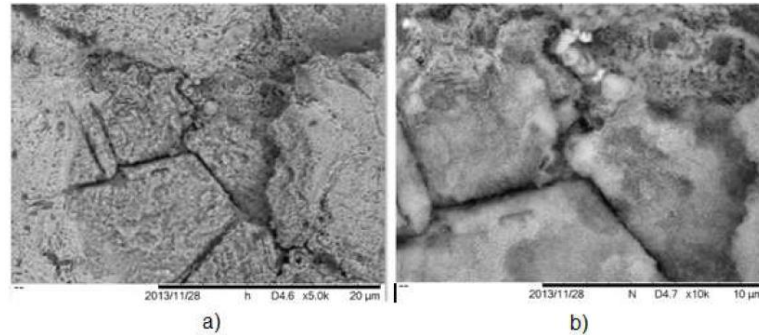


Figura 1-9. Productos de corrosión térmica a 600°C durante 60 ciclos del experimento. [75]

F. Bolivar [35] en su trabajo desarrollo recubrimientos protectores a base de Al, Al-Si, Al-Hf y Si por deposición química en fase vapor en lecho fluidizado y la evaluación del comportamiento de los recubrimientos obtenidos en condiciones de oxidación en vapor a una temperatura de 650°C, y a través de ensayos de oxidación cíclica se evaluó el deterioro mecánico y químicos sufrido por los recubrimientos sometidos a ciclos térmicos a una temperatura de 650°C, dónde concluye que la deposición de dichos recubrimientos tienen un efecto beneficioso en la protección de los aceros P-91 y HCM-12A frente a la oxidación cíclica en aire frente a una temperatura tan elevada. También describe la formación de una fina capa de óxido de aluminio que protege el acero de la oxidación tal como se indica en la figura 1-10.

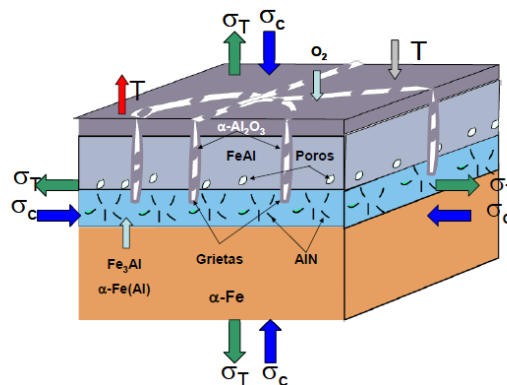


Figura 1-10. Proceso de oxidación de muestras recubiertas con Al y con Al-Hf en ensayo de oxidación cíclica a 650°C. [35]

En las siguientes figuras se examinaron las muestras por medio de SEM/EDS dónde se muestra la formación de una capa de óxido de Al sobre la superficie de los aceros recubiertos con Al y Al-Hf. Se observan las grietas generadas como consecuencia de las tensiones generadas tanto en la capa como en el recubrimiento, por el proceso de oxidación a las que han estado expuestas las muestras.

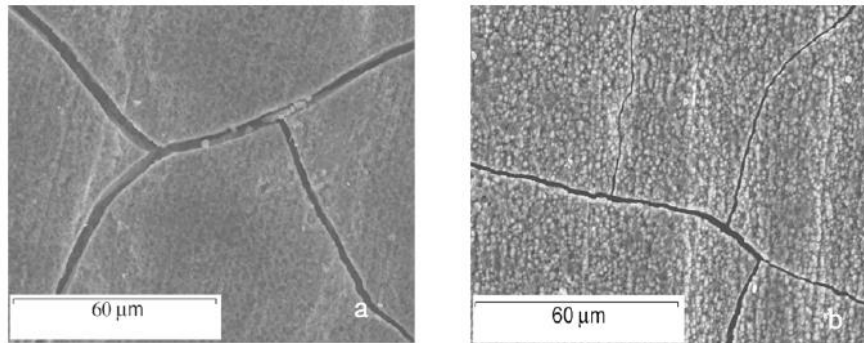


Figura 1-11. Micrografía de la superficie de los recubrimientos Al y Al-Hf depositados sobre el acero HCM-12A después de 500 ciclos de 2h a 6500C. a) Recubierta con Al y b) recubierta con Al-Hf. [35]

El estudio realizado permite concluir que en los recubrimientos de Si, el mejor comportamiento presentado por los aceros recubiertos está asociado a la formación de una fina capa de óxido de Si en medio de la capa de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y la capa de óxido de Cr. La formación de esta capa de Si evita la difusión de Fe y Cr hacia el exterior y la del vapor de agua hacia el interior. Por tanto, se favorece la formación de la capa de una mezcla de óxidos de Fe-Cr del tipo $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ que reducen de forma significativa la cinética de crecimiento de la capa de óxido en estos aceros. [35]

2 Marco teórico

En este capítulo se muestran los aspectos teóricos de los recubrimientos nanoestructurados de Titanio, Zirconio, Silicio, Nitrógeno por la técnica de co-sputtering así como las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo.

2.1 Formación de recubrimientos nanocristalinos y de nanocompuestos

Una parte importante en el desarrollo de nanocompuestos es dominar la preparación de películas con estructura nanocristalina. Actualmente, se utilizan dos procesos básicos para controlar el tamaño y la orientación cristalográfica de los granos de la película en crecimiento: (1) un bombardeo de iones de baja energía y (2) un proceso de mezcla basado en la incorporación de elementos adicionales en un material de base.

- **BOMBARDEO CON IONES DE BAJA ENERGÍA**

El bombardeo de iones es un proceso en el que los iones transfieren su energía cinética a la película en crecimiento y la calientan a un nivel atómico. Por lo tanto, este proceso se llama calentamiento a escala atómica (*Atomic Scale Heating-ASH*). El bombardeo iónico difiere significativamente del calentamiento convencional porque la energía cinética de los iones bombarderos se transfiere a áreas muy pequeñas de dimensiones atómicas y se acompaña de un enfriamiento extremadamente rápido (alrededor de 10^{14} K/s). [93]

Además, es necesario tener en cuenta que la energía suministrada a la película en crecimiento por el calentamiento convencional (T_s / T_m) y el bombardeo de partículas (E_{bi})

no es físicamente equivalente; aquí, T_s es la temperatura del sustrato y T_m es el punto de fusión del material de la película. A pesar de este hecho, el proceso ASH permite producir películas densas con propiedades extraordinarias, que corresponden a una zona T en el modelo de zona estructural (*Structural Zone Model-SZM*) de Thornton [93], si el proceso de sputtering se lleva a cabo a bajas presiones de aproximadamente 0,1 Pa e inferiores como se indica en la figura 2-1.

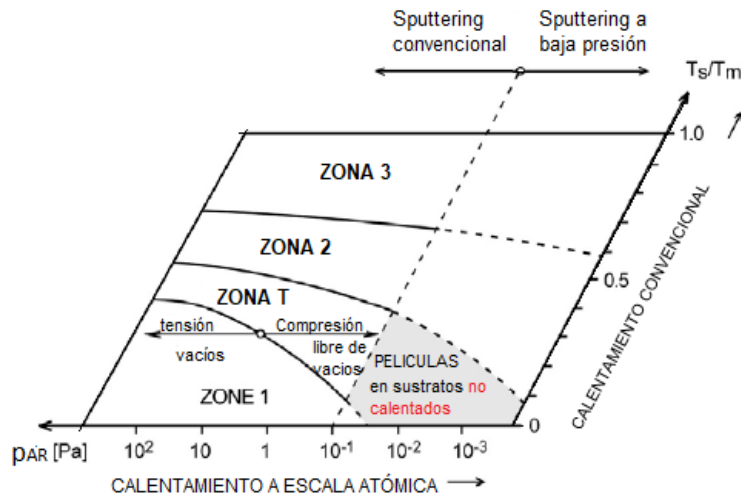


Figura 2-1. Modelo de zona estructural de Thornton extendido en la región de sputtering de baja presión, una forma de producir nuevos materiales avanzados a bajas temperaturas de deposición T_s . [93]

El sputtering a baja presión desplaza la zona de transición T a una región de valores bajos de la relación T_s / T_m , y así permite crear películas densas, correspondientes a la zona T, a bajas temperaturas de deposición T_s . Significa que el sputtering de baja presión reemplaza un sustrato equilibrado y una película calentada (T_s / T_m) por un calentamiento de escala atómica desequilibrado (E_p , esto es, por la energía suministrada a la película en crecimiento mediante la condensación y el bombardeo de partículas) [musil1998 vaccum]. El bombardeo iónico de la película en crecimiento puede restringir el crecimiento del grano. El tamaño y la orientación cristalográfica de los granos pueden controlarse mediante (1) la energía y el flujo de los iones de bombardeo y los átomos de condensación y (2) la tasa de deposición a_D de la película de sputtering. Sin embargo, este control de la estructura de la película está acompañado por el calentamiento de la película y no es conveniente para cada aplicación. [93]

- **PROCESO DE MEZCLA**

El proceso de mezcla consiste en la adición de uno o varios elementos a un material base. Este es un método conveniente para la producción de películas nanocristalinas y amorfas. Comparando el proceso de mezcla con el bombardeo iónico, no son necesarios la polarización del sustrato y el calentamiento para formar películas con estructura nanocristalina.

- **ESTRUCTURA DE LAS PELÍCULAS**

Los principales parámetros, que se pueden usar para controlar la estructura de la película, son: la temperatura del sustrato T_s , la energía entregada a la película en crecimiento mediante el bombardeo de iones y neutros rápidos, y la cantidad y el tipo de elementos añadidos. Los siguientes factores, sin embargo, también juegan un papel importante en la formación de películas nanocristalinas: (1) la miscibilidad mutua o inmiscibilidad de los elementos de la película, (2) la capacidad de los elementos para formar soluciones sólidas o compuestos intermetálicos y (3) la entalpía de la formación de la aleación.

Experimentos muestran que hay dos grupos de películas de aleación binarias: el primero (1) películas que se caracterizan por líneas de reflexión de rayos X relativamente estrechas ($\text{FWHM} \leq 1$ grado) y el segundo (2) películas compuestas de granos nanocristalinos muy finos caracterizados por reflexiones muy amplias de baja intensidad ($\text{FWHM} > 1$ grado). Esto significa que no todas las combinaciones de elementos diferentes pueden formar automáticamente películas de aleaciones con una estructura nanocristalina.

En realidad, hay al menos cuatro maneras posibles de formar películas nanocristalinas o amorfas: (1) enfriamiento rápido de la aleación desde un estado líquido; (2) adición de un metaloide, tal como Si, Pb, B, N, C, etc., a un material base de un elemento, por ejemplo Ti-Si, Ti-B, y Ti-C; (3) selección de una cantidad correcta de ambos elementos en la aleación, por ejemplo Ag-Ni, Ag-Y, y Al-Ti; y (4) adición de una cierta cantidad de nitrógeno a la aleación, es decir, para formar un nitruro de la aleación.

La formación de películas amorfas y / o nanocrystalinas usando los dos últimos procesos se muestra esquemáticamente en la figura 2-2. De esta figura se ve que para la aleación $A_{1-x}B_x$ ó el nitruro de aleación $A_{1-x}B_xN$ en una cierta estequiometría x hay una transición de A(B) a B(A) ó A(B)N a B(A)N soluciones sólidas respectivamente. En el intervalo x correspondiente a estas transiciones, se pueden crear películas nanocrystalinas y / o de rayos X monofásicas o bifásicas [93].

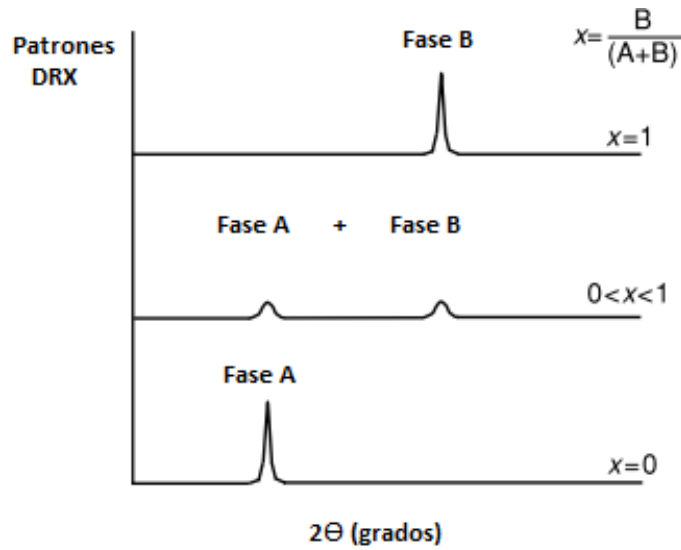


Figura 2-2. Ilustración esquemática del desarrollo de los patrones de difracción de rayos X de aleación de dos fases $A_{1-x}B_x$ o nitruro de aleación $A_{1-x}B_xN$ con relación creciente $x = B/(A + B)$, desde $x=0$ (elemento puro A ó de nitruro binario AN) hasta $x=1$ (elemento puro B o nitruro binario BN). Adaptado de [93]

▪ MICROESTRUCTURA DE RECUBRIMIENTOS DE NANOCOMPOSITOS

La microestructura de las películas monofásicas se describe cualitativamente bien por modelos de zona estructural (*Structural Zone Model-SZM*) desarrollados Movchan and Demchishin [93] y Thornton [120]. Estos modelos, sin embargo, cambian fuertemente si se incorporan impurezas o aditivos selectivos en la película. Las impurezas o los aditivos detienen el crecimiento del grano y estimulan la renucleación de los granos. Este fenómeno

da como resultado la formación de una estructura globular, que se expande en los SZM desde valores bajos a altos de T_s / T_m con un contenido creciente de impurezas o aditivos en la película; En la figura 2-3 se muestra el efecto de la variación de la relación T_s/T_m en el cambio de grano a través de diferentes zonas.

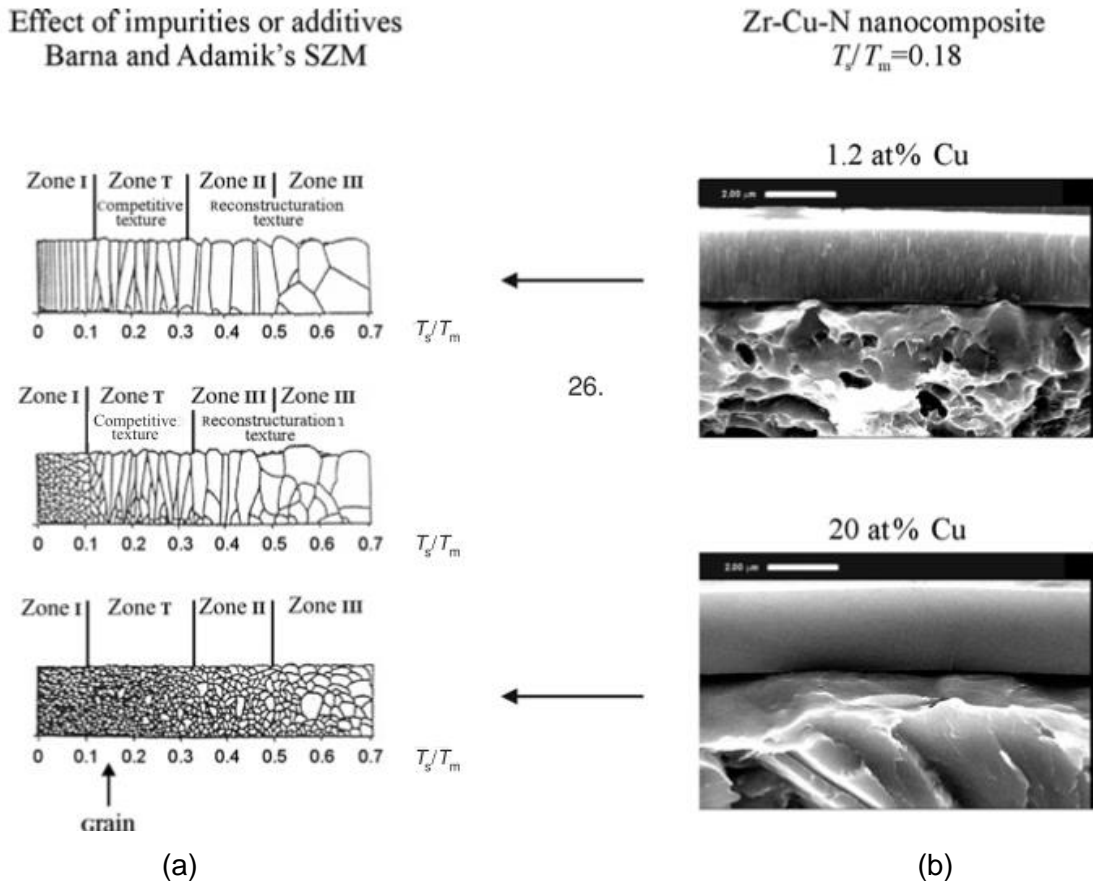


Figura 2-3. Comparación de los modelos de zona estructural (SZM) Barna y Adamik con experimento. (a) SZM para películas de dos fases y (b) la sección de microscopía electrónica de barrido (SEM) de las películas de Zr-Cu-N con un contenido bajo (1,2%) y alto (20%) de cobre , respectivamente, preparado a una relación $T_s/T_m=0.18$. [93]

Para contenido medio y alto de impurezas o aditivos la microestructura columnar desaparece por completo, dicha microestructura es típica principalmente para la zona I de los SZM de películas monofásicas. Este hecho describe un modelo que fue desarrollado por Barna y Adamik [39]. Los recubrimientos nanocompuestos de dos fases exhiben la microestructura idéntica a la predicha por el modelo de Barna y Adamik, como se muestra en la Figura 2-3.

Aquí se compara con este modelo la microestructura de las películas nanocompuestas de Zr-Cu-N con contenido bajo (1.2%) y alto (20%) de Cu. Debe mencionarse que con aproximadamente 7% de Cu es suficiente para formar las densas películas de Zr-Cu-N de grano fino sin una microestructura columnar [24].

Recientemente, una conversión similar de la microestructura columnar a una densa de grano fino también se encontró para las películas de TiN obtenidas por sputtering en las que se incorporaron átomos de Si, es decir, para las películas de Ti-Si-N [53]. Se demostró que mientras que las películas de Ti-Si-N con un bajo contenido de Si (≤ 5 en %) exhiben la microestructura columnar, aquellas con 11% de Si ya no muestran microestructura columnar y están compuestas de granos de TiN equiaxiales nanocristalinos [135]. Además, vale la pena señalar que (1) la transición de la microestructura equiaxial columnar a nanocristalina corresponde bien a la transición desde la fase cristalina a la amorfa en la aleación binaria de Ti-Si [136] y (2) la película de aleación de Ti-Si con aproximadamente 12% en Si presenta varios picos de difracción difusa. Esto significa que esta película está compuesta de una mezcla de granos de diferentes orientaciones cristalográficas.

Estos experimentos indican que la conversión de la microestructura columnar a una de grano fino denso podría tener lugar también en el caso en que el material de una fase se convierta en uno bifásico, por ejemplo, mediante una variación de su composición química. Los experimentos dados anteriormente indican que las películas con la microestructura de grano fino pueden producirse no solo por la incorporación de impurezas y / o aditivos, sino también por la selección de tales condiciones de deposición, que permiten formar películas compuestas de (1) una mezcla de granos nanocristalinos de diferentes materiales, diferentes orientaciones cristalográficas, y / o diferentes estructuras reticulares ó (2) granos con una fuerte orientación cristalográfica.

2.2 Propiedades únicas de los nanocompuestos

Los recubrimientos nanocompuestos representan una nueva generación de materiales, están compuestos de al menos dos fases separadas con una estructura nanocristalina y / o amorfa. Los materiales nanocompuestos, debido a granos muy pequeños (≤ 10 nm), de los que están compuestos, y un papel más significativo de las regiones límite que rodean a los granos individuales, se comportan de manera diferente en comparación con los

materiales convencionales con un tamaño de grano superior a 100 nm por tanto exhiben propiedades completamente nuevas con propiedades físicas y funcionales únicas de los recubrimientos nanocompuestos.

Actualmente, los recubrimientos de nanocompuestos se preparan utilizando diferentes métodos, particularmente mediante deposición química en fase de vapor asistida por plasma (PACVD) de una fase gaseosa, magnetrón desde un objetivo sólido, es decir, mediante el proceso de deposición física de vapor (PVD), y los procesos PVD y PACVD combinados, mediante evaporación de arco catódico y PACVD o magnetrón sputtering y ablación con láser, es decir, mediante el proceso híbrido llamado deposición electrónica de magnetrón y deposición de láser pulsado (MSPLD). Para la producción industrial de los recubrimientos de nanocompuestos, el método más adecuado es el sputtering de magnetrón. [92]

2.2.1 Dureza mejorada

Las películas de nanocomposición se componen de al menos dos fases separadas con estructura nanocristalina y/o amorfa, además, debido a su tamaño de grano pequeño ($\leq 10\text{nm}$) y un papel significativo de las regiones límite que rodean a los granos individuales, se comportan de una manera diferente en comparación con los materiales convencionales con granos de más de 100nm, y por lo tanto exhiben propiedades completamente nuevas. [9]

Las películas de nanocompuestos duros y superduros poseen una dureza $H \geq 20 \text{ GPa}$ y $H \geq 40 \text{ GPa}$, respectivamente. La magnitud de la dureza del material H depende de los procesos de deformación que dominan en un rango dado del tamaño d de los granos. Los principales factores responsables de la dureza aumentada H de las nanoestructuras son la deformación plástica con el papel principal de las dislocaciones, las fuerzas de cohesión que actúan entre los átomos y las macrofuerzas de compresión generados en el curso de la formación de la película. Los macrofuerzas son indeseables y se pueden evitar mediante un control estricto sobre el proceso de deposición de la película.

La dureza depende del tipo de proceso que domine en un rango de tamaño de grano dado como se puede ver en la figura 2-4. Hay un tamaño crítico característico de nanocristales, $d_c \approx 10$ nm, al que se puede lograr una dureza máxima (H_{max}). La existencia de un tamaño de nanocristalita tan característico que garantiza la máxima dureza de los recubrimientos o películas nanocompuestas se debe a la transición continua, a valores alrededor de d_c , desde los procesos microscópicos de nucleación y movimiento de la dislocación (para $d > d_c$) descritos por la ley de Hall-Petch $H \approx d^{-1/2}$ para materiales policristalinos convencionales hasta procesos intergranulares de deslizamiento local a lo largo de los límites de grano y fase (para $d < d_c$).

La figura 2-4 permite realizar el análisis en el que la dureza alcanza un máximo en el tamaño de grano $d \approx 10$ nm donde las regiones de límites de grano juegan un papel importante, además, la dureza disminuye con el tamaño de grano d disminuyendo por debajo de 10 nm cuando se forma material amorfo. La dureza mejorada causada por la nanoestructura depende del contenido y tamaño de los granos y de la forma de los cristalitas.

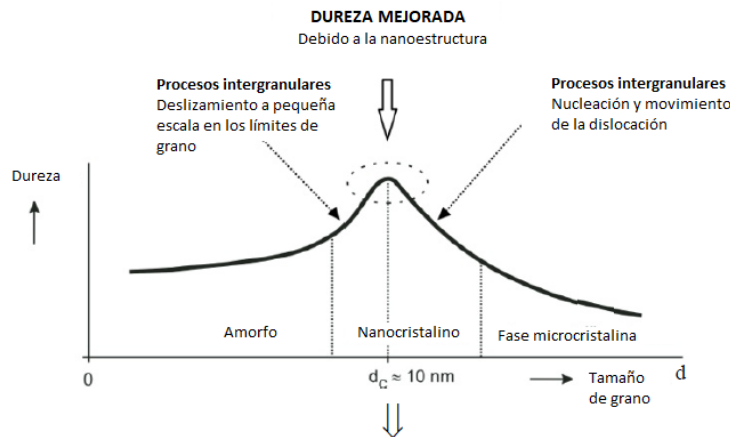


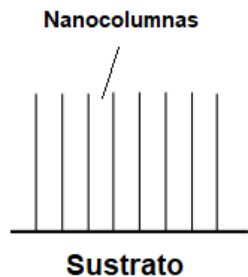
Figura 2-4. Esquema de dureza vs. tamaño de grano. Adaptado de [9]

Los mecanismos principales responsables de la dureza aumentada de las películas duras son:

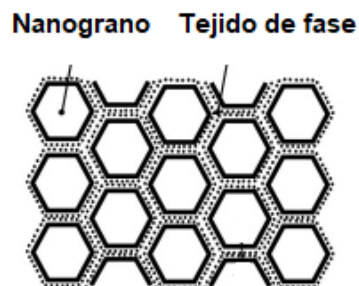
- (1) deformación plástica dominada por las dislocaciones
- (2) fuerzas de cohesión entre átomos
- (3) nanoestructura
- (4) resistencia a la compresión σ generada en la película durante su formación.

2.2.2 . Nanoestructura de películas con dureza mejorada

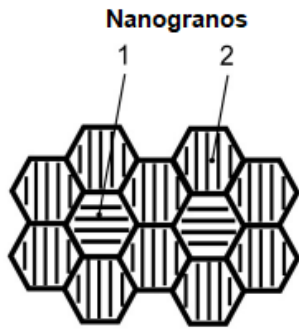
Los nanocompuestos con dureza mejorada pueden exhibir una microestructura muy diferente. Existen tres diferentes grupos en los que se pueden clasificar los nanocompuestos y son: en el primer grupo están compuestos de nc granos rodeados por una delgada fase de tejido y exhiben microestructura columnar producida en los bordes de la transición aguda. Esta microestructura columnar, en la cual las columnas son perpendiculares a la interfaz de la película de sustrato, también la exhiben los nanocompuestos del segundo y tercer grupo. Por el contrario, los nanocompuestos del segundo y tercer grupo producidos dentro de la "ventana" están compuestos por pequeños nanogranos y exhiben una microestructura globular densa. De acuerdo con la microestructura de la película, los nanocompuestos con dureza mejorada se pueden clasificar como se muestra en la figura 2-5:



- (a) Nanocompuestos con una nanoestructura columnar compuesta de granos ensamblados en nanocolumnas; en la que no hay suficiente cantidad de la segunda fase (de tejido) para cubrir todos los granos.



- (b) Nanogranos rodeados por una fase muy delgada: los nanocompuestos con una nanoestructura globular densa compuesta de nanogranos totalmente rodeados por una fase.



- (c) Los nanocompuestos con una nanoestructura globular densa compuesta por nanogranos de diferentes materiales (materiales bifásicos) o nanogranos de diferentes orientaciones cristalográficas y / o estructura reticular del mismo material (materiales monofásicos).

Figura 2-5. Nanoestructura de películas con dureza mejorada. [12]

Las columnas en la película son perpendiculares a la interfaz sustrato / película. Los nanocompuestos producidos en los bordes cristalinos de las transiciones también exhiben la nanoestructura columnar. Los nanocompuestos compuestos de nanogranos completamente rodeados por fase tisular se forman dentro de la transición de cristalino a amorfo. Los nanocompuestos compuestos de una mezcla de pequeños nanogranos de diferentes materiales o nanogranos de diferente orientación cristalográfica y / o estructura reticular del mismo material se forman en el interior entre dos fases cristalinas o dos orientaciones cristalográficas preferidas de los granos. [12]

Las nanoestructuras individuales se forman bajo diferentes condiciones usando una deposición secuencial de capas individuales en las bicapas de tamaño nanométrico o en regiones de transición donde la estructura de recubrimiento cambia de cristalina a nanocristalina y de nanocristalina a amorfa.

Las propiedades de una película delgada de un material determinado dependen de la estructura real de la película. La estructura real se define como el vínculo entre los parámetros de deposición de una película delgada y sus propiedades. [15]

Para facilitar la ingeniería de las propiedades de una película delgada mediante la manipulación de su estructura real, la formación de película delgada se revisa como un proceso que comienza con la nucleación seguida de coalescencia y posterior crecimiento de espesor, todas las etapas pueden verse influenciadas por los parámetros de deposición.

Las técnicas de caracterización son aquellos ensayos realizados sobre los materiales de los sustratos y de los recubrimientos, con los objetivos de poder realizar una descripción cualitativa y en lo posible cuantitativa de la geometría, topografía y microestructura de los materiales involucrados en los experimentos. Existen varios tipos de técnicas que de formas variadas analizan las características del recubrimiento, algunas de ellas se describen a continuación.

2.2.3 . Microestructura de películas producidas en regiones de transición

Las películas nanocristalinas se caracterizan por amplias reflexiones de rayos X y de baja intensidad. Tales películas se forman en las regiones de transición donde la estructura de la película (cristalinidad) cambia fuertemente. Hay tres grupos de transiciones: (1) transición de la fase cristalina a la amorfa, (2) transición entre dos fases de diferentes materiales y (3) transición entre dos orientaciones preferidas de granos del mismo material. La transición de la fase cristalina a la amorfa ocurre en el caso en que el segundo elemento B añadido al compuesto AN forma una fase amorfa B_xN_y en la película $A_{1-x}B_xN$.

Las películas $A_{1-x}B_xN$ con $B \approx B_1$ producidas en la región cristalina frente a la transición de la fase cristalina a la fase amorfa exhiben principalmente una fuerte orientación cristalográfica de los granos. Tales películas tienen una microestructura columnar y las columnas perpendiculares a la película / sustrato. En la figura 2-6 se indican las regiones de transición de los compuestos descritos.

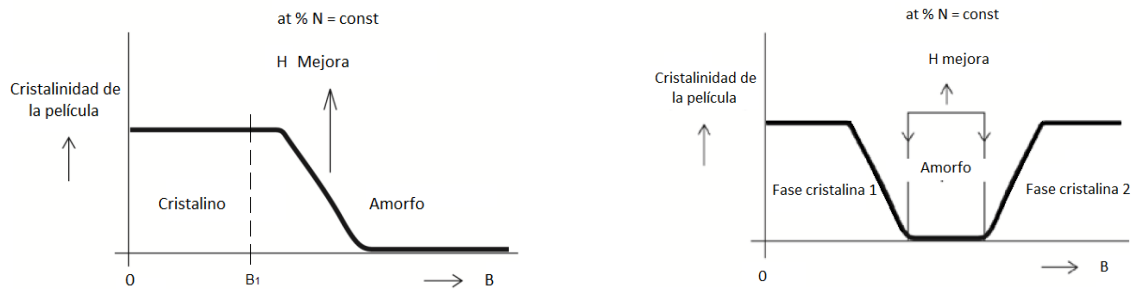
(a) Materiales cristalinos y amorfos (b) Fases cristalinas de dos materiales

Figura 2-6. Esquema de las regiones de transición de los compuestos $A_{1-x}B_xN$: (a) Transición de la fase amorfa a cristalina, (b) transición entre los granos del mismo material con dos orientaciones cristalográficas preferidas diferentes. [9]

2.3 Comportamiento a alta temperatura de nanocompuestos duros

2.3.1 . Estabilidad térmica de las propiedades de la película

Las propiedades únicas de las películas nanocompuestas se deben a su nanoestructura. La nanoestructura es, sin embargo, una fase metaestable. Esto significa que, si la temperatura bajo la cual se opera la película alcanza o excede la temperatura de cristalización, T_{cr} , el material de la película comienza a cristalizar. Resulta en una destrucción de su nanoestructura y en la formación de nuevas fases cristalinas. Esta es la razón por la cual las películas nanocompuestas pierden sus propiedades únicas a temperaturas $T > T_{cr}$.

Hay una forma eficiente de aumentar la resistencia a la oxidación de los recubrimientos duros. Se basa en la mitigación de la cristalización del recubrimiento, es decir, en la eliminación de granos, y así sucesivamente en la eliminación de una conexión continua entre la superficie del recubrimiento y el sustrato a lo largo de los granos a través de los límites que los rodean. Esto significa que el recubrimiento duro con alta resistencia a la oxidación T debe ser amorfo, en la figura 2-7 se puede apreciar dicha descripción.

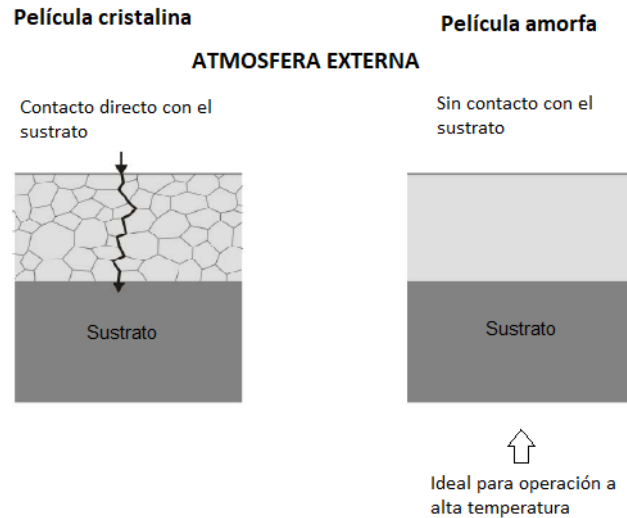


Figura 2-7. Contacto entre la atmósfera externa y el sustrato a través del filtro protector.[12]

La resistencia a la oxidación del recubrimiento está determinada principalmente por dos factores:

- (1) La estabilidad térmica de la estructura amorfa del recubrimiento
- (2) La difusión de los elementos del sustrato al recubrimiento y viceversa, lo que puede estimular la cristalización del recubrimiento.

En la figura 2-8 se muestra el principio de mejora de la resistencia a la oxidación de recubrimientos duros de nanocompuestos: el contacto entre la atmósfera externa y el sustrato se cancela en el recubrimiento amorfo.

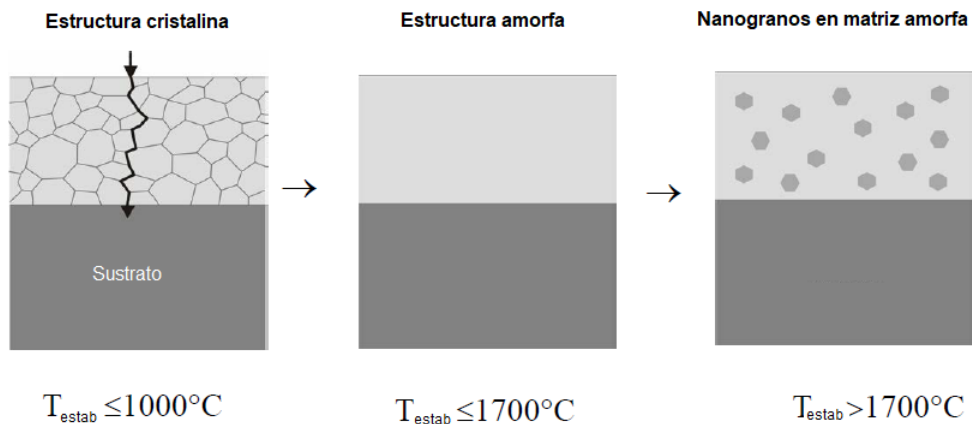


Figura 2-8. Principio de mejora de la resistencia a la oxidación de recubrimientos duros de nanocompuestos [13]

una u otra fase. De acuerdo con la capacidad de los aleantes de estabilizar las fases, se definen tres tipos de aleaciones de titanio, aleaciones de tipo α , aleaciones α/β y aleaciones β . [46]

Los elementos que estabilizan la fase α son aquellos que incrementan la temperatura a la cual ésta es estable, entre los cuales se tiene N, Al, O y C, los elementos que estabilizan la fase β son los que permiten que sea estable a temperaturas menores de la temperatura β -transus, se destacan el V, Mo y Ta, Otros aleantes que estabilizan la fase β son los que forman sistemas eutectoides con el titanio, como el Cr, Co, Ni, Cu, Si.

El nitruro α (TiN) tiene una microestructura cúbica centrada en las caras FCC tal como se indica en la figura 2-10, mientras que el nitruro ϵ (Ti₂N) presenta una microestructura tetragonal centrada en el cuerpo.

Posee estabilidad a una alta temperatura, buena dureza e inercia química, son propiedades características de los materiales cerámicos. Además de esto, é tiene algunas propiedades anómalas tales como una buena conductividad eléctrica y conductividad térmica [47]. Es especial que un material cerámico tenga buena conductividad. En la figura 2-10 se muestra la estructura del Nitruro de Titanio

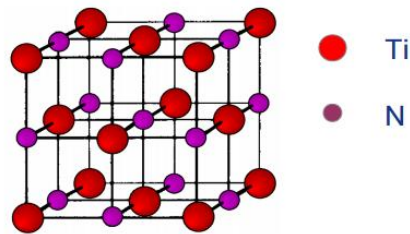


Figura 2-10. Estructura del Nitruro de titanio. [48]

Cuando se emplea nitrógeno como aleante o para la formación de compuestos, se produce un incremento de dureza, a temperaturas inferiores a 1050°C para contenidos de nitrógeno situados entre 35% hasta valores superiores al 54% se forman nitruros α (TiN) y para contenidos de nitrógeno situados en aproximadamente 33% se forman nitruros ϵ (Ti₂N) [48].

En la Figura 2-11 se esquematiza el diagrama de fase del Nitruro de Titanio, para porcentaje en peso de nitrógeno N_2 y temperatura ($[Wt\%]$ - T) indicando que la fase δ (TiN) cristaliza en una estructura (FCC) y la fase ε (Ti_2N) en una estructura hexagonal, éstas son termodinámicamente estables a presión y temperatura ambiente. [49]

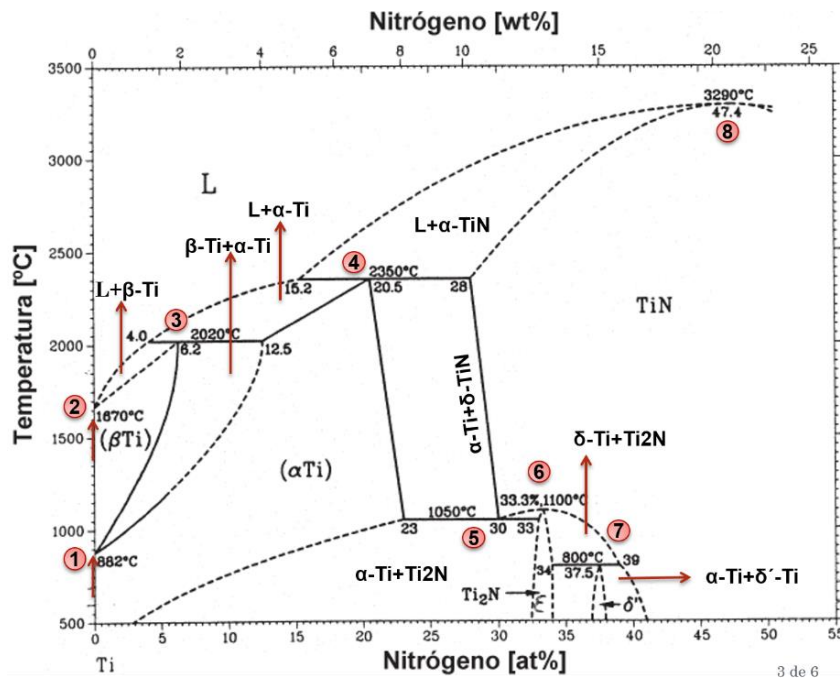


Figura 2-11. Diagrama de fases del sistema binario titanio- nitrógeno. Adaptado de [47].

De acuerdo con la numeración representada en el diagrama se establecen las fases más representativas del Nitruro de Titanio, que se explican a continuación:

1. β -Ti \leftrightarrow α -Ti: El titanio se somete a una transformación alotrópica (cambio de red cristalina HCP a BCC) a una temperatura de 882°C, en esta fase los átomos del nitrógeno se encuentran en bajo porcentaje y se acomodan en los intersticios o espacios libres dentro de la estructura.

2. L \leftrightarrow β -Ti: En esta fase también hay un bajo porcentaje en Nitrógeno, ocurre el punto de fusión del Titanio a 1670°C aproximadamente, en que pasa de estado sólido a líquido.

3. $L + \alpha\text{-Ti} \leftrightarrow \beta\text{-Ti}$: Ocurre una reacción peritética, con la transformación del líquido y el sólido en un sólido distinto, ocurre en el lado rico del Ti que va desde 1670°C hasta 2020°C por su solidus y en el lado rico en N que va desde 882°C hasta 2020°C por su combinación en equilibrio de $\alpha\text{-Ti}$.

Se estima el porcentaje de Ti en 6.5% y N 12.5% de la extrapolación de los límites para intersectar las curvas solidus.

4. $L + \delta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti}$: El tipo de reacción es peritética, dónde la temperatura es de 2350°C con un porcentaje de 28% y 20.5% de N y Ti, respectivamente.

5. $\delta\text{-Ti} \leftrightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{N}$: En esta fase ocurre una reacción eutectoide, con la transformación de un sólido con la composición eutectoide en dos fases sólidas durante el enfriamiento, ocurre a 1050°C con un porcentaje de N de 30%.

6. $\delta\text{-Ti} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{N}$: ocurre una reacción congruente puesto que la transición de fase transcurre sin cambios en su composición, cabe resaltar que el Ti_2N es estable sólo en este estrecho rango de composiciones y su transformación se da a 1100°C en $\delta\text{-Ti}$.

7. $\text{Ti}_2\text{N} + \delta\text{-Ti} \leftrightarrow \delta'\text{-Ti}$: el tipo de reacción es peritectoide, dónde las dos fases sólidas se transforman en otra sólida diferente, a una temperatura de 800°C.

8. $L \leftrightarrow \delta\text{-Ti}$: Ocurre un punto de fusión congruente, puesto que el sólido al ser calentado mantiene su composición hasta el punto de fusión, la temperatura a la que se da esta fase es de 3290°C.

El compuesto TiN presenta varios tipos de fases sólidas en equilibrio que se explicaran en la figura 2-12.

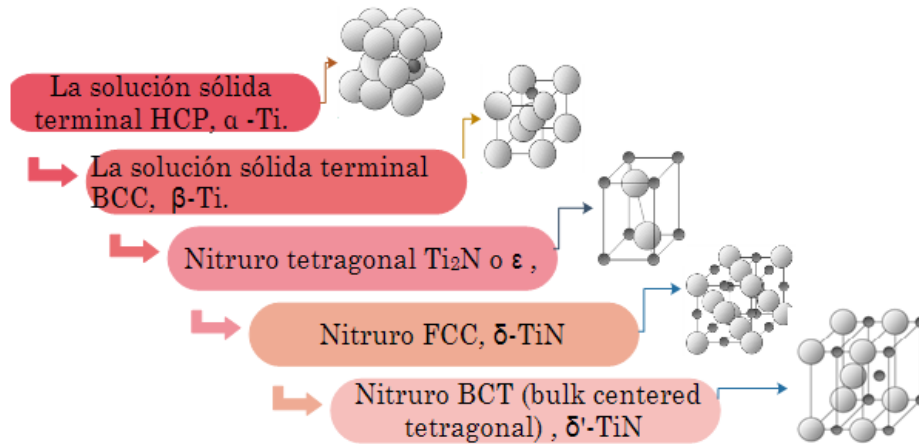


Figura 2-12. Diferentes estructuras del sistema Ti-N. Adaptado de [50].

En la figura 2-12 (la solución sólida terminal Hcp α -Ti, (b) la solución sólida terminal Bcc β -Ti; éstas dos estructuras poseen átomos de nitrógeno en bajo porcentaje acomodados en espacios libres dentro de la estructura cristalina, (c) el nitruro tetragonal Ti_2N .

En la parte se muestra (d) el nitruro Fcc δ -TiN, ésta estructura es la más estable, y posee mejores propiedades mecánicas, eléctricas y tribológicas [14], y (e) el nitruro Bct (bulk centered tetragonal) δ' -TiN.

Esta figura muestra las fases sólidas de equilibrio del sistema de titanio-nitrógeno con sus diferentes estructuras:

- Empaquetamiento compacto (HCP) solución sólida hexagonal terminal (α Ti), basado en titanio por debajo de 882 °C, con una amplia gama de composiciones.
- Estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) de terminal sólido (β Ti), a base de titanio por encima de 882 °C, también con una amplia gama de composiciones.
- La fase Ti_2N tetragonal (conocida como la fase ϵ).
- La fase cara cúbica centrada (FCC) TiN (también conocida como la fase δ), con una amplia gama de composiciones.

El análisis del diagrama de fase Nitruro de Titanio permite establecer los puntos críticos de las transiciones de fases y los diferentes compuestos que se pueden presentar además de las estructuras cristalinas de dichas fases. [48]

La unión de estos dos materiales es una combinación de tres tipos de enlaces:

- a) Iónico:** resulta de la transferencia de electrones de Titanio hacia el Nitrógeno, ya que éste tiene una mayor electronegatividad.
- b) Metálico:** con una densidad finita de estados en el nivel de energía de Fermi.
- c) Covalente:** se genera por la superposición entre los estados d del titanio y los estados p del nitrógeno, con alguna interacción metal-metal [3].

El nitrógeno organiza sus electrones de valencia con una configuración $2s^2 2p^1 2p^1 2p^1$ mientras que el titanio forma una configuración $4s^1 3d^1 3d^1 3d^1$. Los orbitales p del nitrógeno forman enlaces covalentes con el titanio tanto de tipo s como p.

La figura 2-13 se muestran los enlaces covalentes formados en el sistema Ti-N, para el plano (100) del d-TiN (a) Enlace s (b) Enlace p. (c) Enlace s.

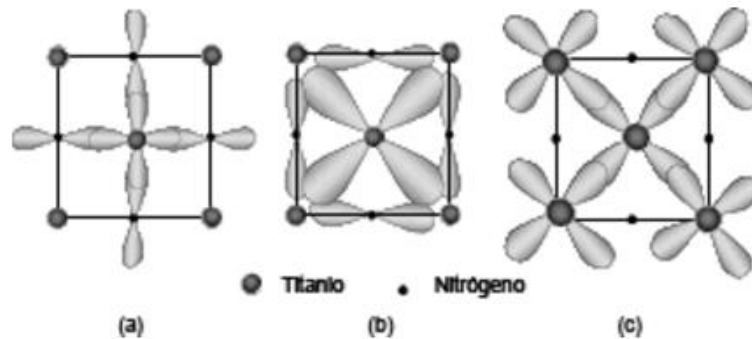


Figura 2-13. Enlaces covalentes formados en el sistema Ti-N [50].

2.4.2 Nitruro de Silicio

El Nitruro de silicio es un material de tipo cerámico, que tiene alta resistencia a la oxidación y al desgaste a temperaturas elevadas, gran resistencia al choque térmico, bajo coeficiente de fricción, buena resistencia a la abrasión, baja densidad y un momento bajo de inercia. La forma principal es Si_3N_4 , pero se pueden presentar otro tipo de composiciones como S_2N_3 , SiN , and S_3N .

En la figura 2-14 se observa la formación estructural del Si_3N_4 , éste compuesto principal existe en dos tipos de estructuras cristalográficas: hexagonales señaladas como la fase α y la fase β , la última frecuente a altas temperaturas. Las impurezas metálicas son negativas

para las características termo-mecánicas del Si_3N_4 y en los polvos más puros su concentración total no excede de 100 ppm. [51]

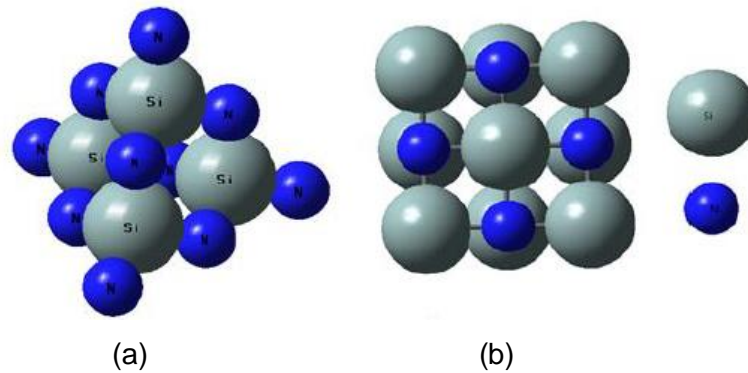


Figura 2-14. Nitruro de silicio a) estructura tetragonal b) estructura cubica (FCC). [51]

2.4.3 Nitruro de Zirconio

El nitruro de zirconio se forma por la interacción de iones de zirconio (Zr) y nitrógeno (N_2) formando enlaces covalentes que requieren una energía de dislocación de enlace muy alta que contribuyen a una dureza elevada y actúa como barrera de difusión iónica.

El nitruro de zirconio presenta dos formas de cristalización, que son la tetragonal (ZrN_2) y estructura cúbica centrada en caras (fcc), tal como se ve en la figura 2-15, es importante tener en cuenta que las propiedades físicas y químicas para este material dependen de la estructura final dónde el compuesto cristaliza. [52]

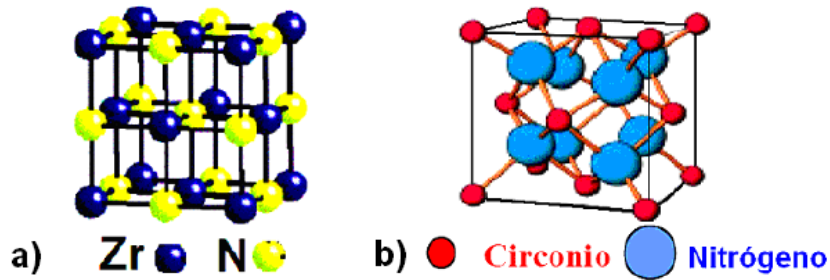


Figura 2-15. Estructuras Cúbicas del Nitruro de Zirconio a) Cúbica Centrada en Caras (fcc) y b) estructura Tetragonal. [52]

Una película delgada de ZrN presenta una morfología caracterizada por granos distribuidos en la superficie de forma uniformemente homogénea, en el diagrama de fases de nitruro de Zirconio mostrado en la figura 2-16 están descritas las regiones de estabilidad donde se pueden observar las dos fases en equilibrio más importantes como son la (ZrN_2) y (ZrN).

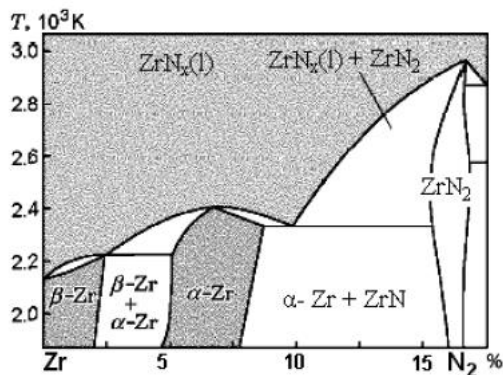


Figura 2-16. Diagrama de fase del sistema binario Zirconio-nitrógeno (Zr-N). Adaptado de[52]

En el nitruro de zirconio las propiedades físicas están relacionadas con resistencia al desgaste, buena adhesión y alta dureza. Un objetivo de desarrollar el ZrN en forma de recubrimiento duro es transferir las propiedades de éste para aprovechar características estequiométricas y físico-químicas.

2.4.4 Nitruro de titanio silicio (TiSiN)

El TiSiN es un material cerámico usado en forma de película delgada que mejora las propiedades superficiales en diferentes tipos de herramientas. Tiene propiedades especiales como elevada resistencia al desgaste y a la corrosión a altas temperaturas,

dureza elevada. Se ha depositado a través de técnicas como Sputtering DC [51], Rf entre otros, dando como resultado un coeficiente de fricción estable, buena dureza entre otros. De acuerdo con trabajos previos se ha concluido la cantidad de silicio en la estructura afecta en propiedades finales del revestimiento y la incorporación de este genera formación de nanocristales de Nitruro de titanio embebidos en una matriz amorfa de Si_3N_4 . En la figura 2-17 se observa las soluciones solidas de tipo sustitucional e intersticial, donde se observa la fase cristalina del TiN para este compuesto) en donde la dureza máxima (30-50 Gpa) se la obtiene con contenidos de silicio de 7-10% por PACVD y 6-12%

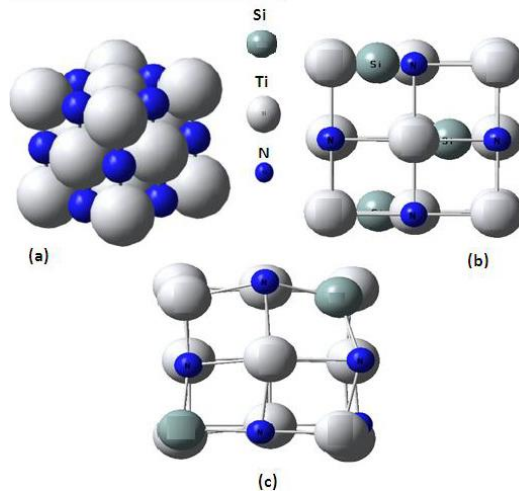


Figura 2-17. Tipos de estructuras para TiSiN (a) TiN-FCC para el nc-TiN/a- Si_3N_4 (b) TiSiN 21% Si, de forma intersticial. (c) TiSiN 21% Si, forma sustitucional. [51]

El silicio añadido promueve la segregación de fase Si_3N_4 suprimiendo el crecimiento de los cristales de TiN y proporcionando una mayor cantidad de límites de grano, los cuales producen una estructura de reforzamiento entre el grano y el límite de grano, evitando la propagación de grietas en la estructura. Una reducción en la dureza se atribuye al incremento espacial entre nano partículas cristalinas y la fase amorfa Si_3N_4 y al no efecto del silicio libre ya que este material no genera segregación en la microestructura. [51]

2.5 Descomposición espinoidal

La descomposición espinodal es un proceso por el cual una aleación se descompone en fases de equilibrio. Ocurre cuando no hay barrera termodinámica a la descomposición; por lo tanto, ocurre únicamente por difusión. El proceso da como resultado una microestructura muy finamente dispersa, que exhibe una longitud de onda característica. La evolución de

la microestructura con descomposición espinodal da como resultado cambios en las propiedades de los materiales de la aleación, tales como resistencia, dureza, magnetismo, tenacidad a la fractura y ductilidad; Si bien esto puede dar como resultado problemas en aplicaciones industriales, como en tuberías de reactor de agua hirviendo (BWR), el proceso de descomposición espinodal puede aplicarse a través de procesos de envejecimiento cuidadosamente diseñados para mejorar también las propiedades de una aleación. [115]

El mecanismo de la descomposición espinodal

Se define como el punto donde la curvatura de la energía libre de Gibbs con respecto a la concentración es cero, o:

$$\frac{d^2G}{dc^2} = 0 \qquad \text{Ecuación 2 – 1}$$

La condición para la estabilidad es que la curvatura de la energía libre de Gibbs debe ser igual o mayor que cero; la región inestable está definida por el lugar del espinodal [40]. Por encima de la región espinodal, o cuando la curvatura de la energía libre de Gibbs es positiva, la región de dos fases se descompone por nucleación y crecimiento, y debajo de esta región, la región de dos fases se descompone por descomposición espinodal.

En la Figura 2-18 se puede ver un diagrama de la espinodal. Un gradiente de concentración causa una difusión cuesta arriba, o difusión en la dirección contra el gradiente, si la composición está dentro de la difusión espinodal y cuesta abajo; el cambio en la energía libre actúa como la fuerza impulsora de la difusión [50]. La región dentro de la cual dos fases son estables se llama brecha de miscibilidad.

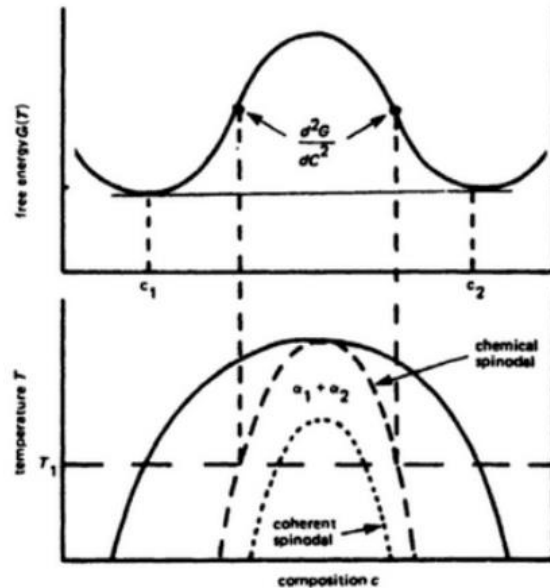


Figura 2-18. Variación del químico y coherente espinodal con composición. [40]

2.6 Deposición física de vapor

Es el proceso mediante por el cual un material se evapora en forma de átomos o moléculas para ser transportarlo mediante un gas a baja presión a un material base también llamado sustrato, que se precipitará en forma de película o recubrimiento de escala que varía entre los Armstrong y micrómetros. Los beneficios de los métodos de PVD incluyen un control simple de la composición de revestimiento variando la composición de los cátodos y el medio de reacción. [3]

En la figura 2-19 se observa el esquema representativo de la pulverización física. Este tipo de proceso se dividen en aquellas en donde la evaporación se inicia por calentamiento y en aquellas donde el vapor se obtiene mediante un bombardeo del material sólido a depositar con partículas, los procesos PVD se dividen en dos categorías, evaporación y

sputtering el espesor de las deposiciones varía desde los angstroms a los milímetros, las velocidades de deposición son altas del rango de $25\mu\text{m/s}$. [53]

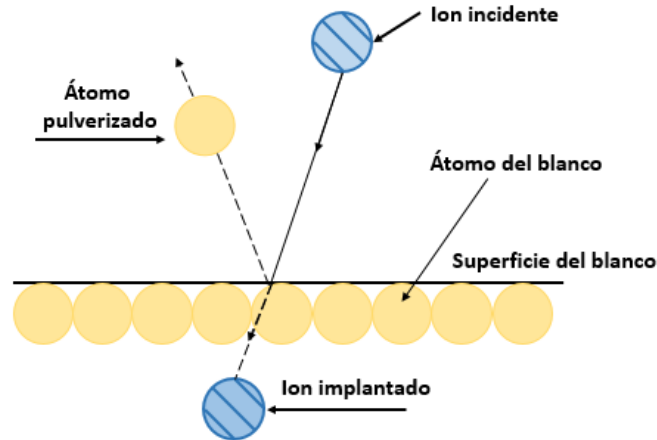


Figura 2-19. Pulverización física. Adaptado de [54]

2.6.1 Fundamentos de Sputtering

El proceso de sputtering implica la vaporización física de los átomos desde una superficie mediante transferencia de momento desde el bombardeo de partículas energéticas atomizadas. Dichas partículas son iones de un material gaseoso acelerado en un campo eléctrico. [55] Este es un proceso físico de intercambio de momento y energía en el cual se produce la vaporización de un material base/blanco mediante el bombardeo iónico generado de un gas inerte acelerado en un campo magnético tal como observa en la figura 2-20. [56]

En el proceso de sputtering, los iones de gas positivo (generalmente iones de argón) producidos en una descarga luminiscente bombardean el material objetivo (también llamado cátodo), desalojando grupos de átomos que luego pasan en la fase de vapor y se depositan en el sustrato. [57]

Aquellos parámetros importantes que controlan el tamaño de la partícula con: la presión del gas, temperatura de evaporación, tipo de gas inerte y velocidad de enfriamiento. [57] La presión total del gas en la cámara regula la velocidad de difusión del material vaporizado desde la región de crecimiento y, por lo tanto, el tamaño de partícula. El aumento de la

presión de vapor al aumentar el flujo de las especies evaporadas en la región de crecimiento fuerza una mayor coalescencia que da como resultado la formación de partículas más grandes.

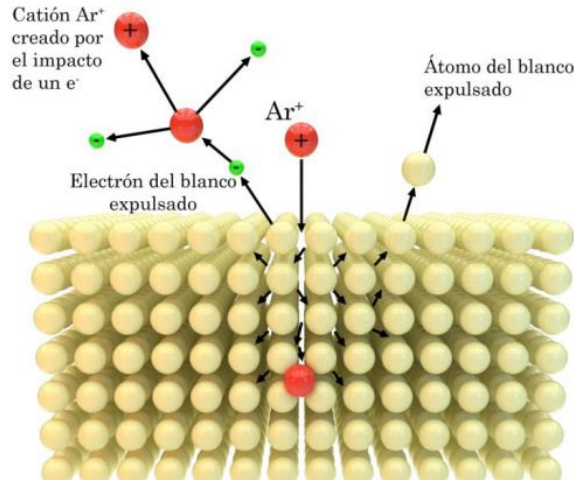


Figura 2-20. Proceso de sputtering. [58]

El rendimiento del Sputtering se define como el valor promedio del número de átomos arrancados del blanco (cátodo), por partícula incidente.

$$\gamma = \frac{\text{No. partículas emitidas}}{\text{No. partículas incidentes}} \quad \text{Ecuación 2 - 2}$$

Este depende de la masa de las partículas que bombardean al blanco, de la energía del ion incidente, de la masa de los átomos del blanco, de la energía de sublimación del material del blanco y del ángulo de incidencia de la partícula que bombardea.

La erosión del blanco está dada por:

$$R = 62.3 \frac{J S M_A}{\rho} \text{ \AA/ min} \quad \text{Ecuación 2 - 3}$$

donde J es la densidad de corriente, S es el rendimiento de sputtering, M_A es el peso atómico, y ρ es la densidad del blanco. El rendimiento de sputtering asume un rayo incidente perpendicular al blanco y consiste en un arreglo de átomos. Como resultado de la erosión no uniforme por parte del blanco, debido a que el Sputtering es más intenso

donde las líneas de campo magnético son paralelas a la superficie del cátodo se genera una erosión sobre este.

Para determinar el rendimiento del blanco se asume que el haz incidente es perpendicular al blanco en un arreglo de átomos, determinado por la siguiente expresión:

$$S = K \frac{M_i M_t E_i}{(M_i + M_t) U} \left(\frac{\text{atom}}{\text{ion}} \right) \quad \text{Ecuación 2 - 4}$$

donde M_i es la masa del átomo incidente, M_t la masa del átomo en el blanco, E_i es la energía cinética del rayo incidente y U el calor de sublimación del material usado como blanco.

Por tanto, es posible obtener películas con propiedades determinadas, a través del control de parámetros cuando se realiza el depósito tal como flujos de los gases involucrados en el proceso, temperatura del material sustrato, corriente de polarización. [59,60]. Gracias a esta técnica se pueden tener ventajas como es la obtención de películas a bajas temperaturas, películas con una buena adherencia, control de la velocidad de erosión del blanco y velocidad de depósito, así como la pulverización de distintos materiales y generación de diversas mezclas y/o aleaciones mantenido la composición del blanco [59,61].

2.6.2 Sputtering reactivo

En el proceso de sputtering reactivo es una técnica bastante usada para la deposición de películas delgadas. Las películas delgadas compuestas se depositan por bombardeo iónico a partir de objetivos metálicos, de aleación o compuestos en presencia de un gas reactivo. El gas reactivo reacciona con el material pulverizado y forma un compuesto.

Esto permite depositar una amplia variedad de compuestos tales como óxidos, nitruros, carburos, sulfuros, etc. con una amplia gama de propiedades. La Figura 2-21 es una ilustración del proceso de sputtering reactivo. El gas reactivo formará compuesto en

todas las superficies dentro de la cámara donde se deposita el material objetivo (sustrato, paredes de la cámara, etc.) o está presente en el objetivo.

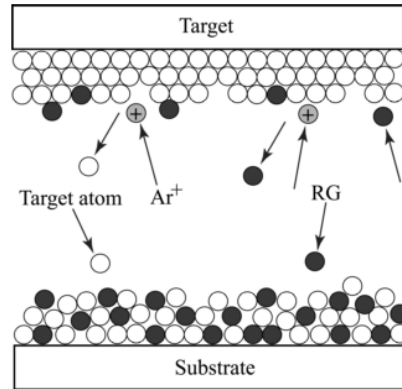


Figura 2-21. Proceso de sputtering reactivo. [62]

Las propiedades de la película delgada dependen de la composición de la película depositada, por lo que hay gran interés en controlar la composición de la película y una forma es ajustar el flujo del gas reactivo; es decir un mayor flujo de gas reactivo al sistema proporciona una mayor concentración en la película, lo que en algunos casos llega a ser un poco complejo.

Cuando se introduce un gas reactivo como O_2 o N_2 los átomos del gas reactivo reaccionarán con los átomos pulverizados y formarán una película compuesta en todas las superficies de la cámara incluso en la superficie del objetivo (envenenamiento). Sin embargo, la formación de compuestos en el objetivo normalmente causa que la tasa de sputtering disminuya ya que los compuestos generalmente tienen un rendimiento mucho menor que los metales. [62]

La presencia de nitrógeno ionizado permite la reacción del material depositado sobre el sustrato, y las propiedades dependen de la concentración de gas reactivo (N_2) en la cámara durante el proceso. Cuando la presencia de este gas dentro de la cámara es abundante genera que el compuesto también se forme sobre el cátodo (blanco), lo que se conoce como envenenamiento del cátodo, con lo que se modifican la tasa de depósito del proceso y las características de descarga como la variación del voltaje de

descarga reduciendo la velocidad de sputtering, lo que impacta directamente en las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas del recubrimiento. [36]

Al relacionar la tasa de deposición del compuesto en función de la concentración del gas reactivo con la presión de descarga se crea una dependencia en forma de curva de histéresis

2.6.3 Sputtering DC Pulsado

Sputtering DC pulsado consiste en una señal rectangular bipolar que tiene como características principales un τ_{off} correspondiente al tiempo a lo largo de un período donde el valor de voltaje es mayor que cero, en este lapso se inyectan electrones sobre el objetivo y se equilibra la carga acumulada. En la figura 2-22 se observa la señal DC pulsada para ciclos de trabajo al 90% y 60%.

Un τ_{on} correspondiente al tiempo a lo largo de un período donde el valor del voltaje es menor a cero, corresponde al tiempo efectivo del sputtering.

El ciclo de trabajo se define como:

$$\eta = 100 \frac{\tau_{on}}{\tau} \tag{Ecuación 2 – 5}$$

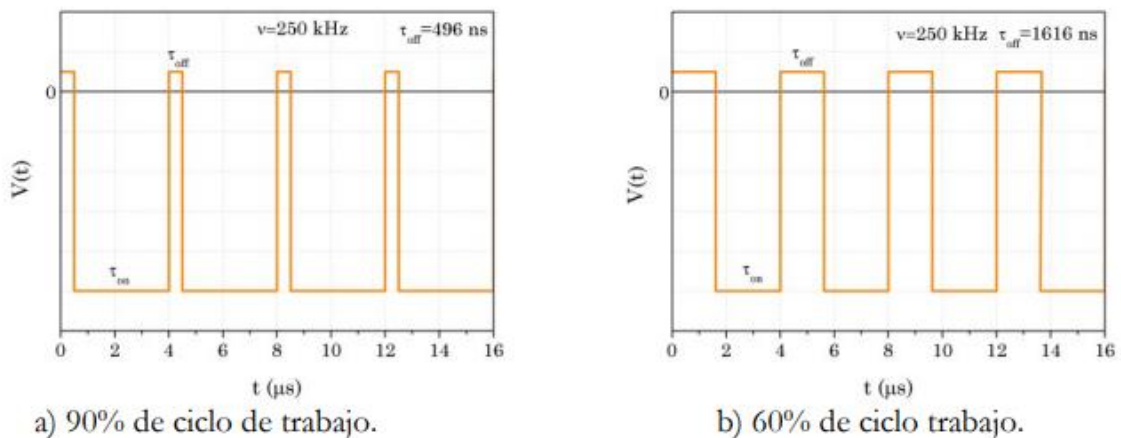


Figura 2-22. señal DC-pulsada con diversos ciclos de trabajo. [58]

Por medio de esta técnica se puede aumentar la densidad del plasma y la temperatura del electrón, en consecuencia, flujos grande energía de iones son transportados a la película en crecimiento, determinando la estructura del recubrimiento así como sus propiedades.

2.6.4 Sputtering RF

En el proceso de sputtering por radiofrecuencia la fuente RF aplica una señal de voltaje sinusoidal en un rango determinado de radiofrecuencia que oscila entre 5 y 30 MHz normalmente 13,56 MHz; mientras que la cámara está conectada a la red, de acuerdo con la figura 2-23 (a) la señal no es simétrica con respecto al voltaje cero, debido a la menor masa de los electrones, es necesario un mejor voltaje de aceleración y tiempo con el fin de equilibrar la carga presente en el blanco, esto se debe a la diferencia de movilidad entre electrones e iones. Por medio de esta técnica se puede generar la pulverización catódica de materiales aislantes, así como conductores y semiconductores esto se logra puesto que se utiliza corriente alterna de alta frecuencia evitando la generación de chispas y el posible agrietamiento del blanco al aplicar altos voltajes DC para pulverizar el blanco [63], [139].

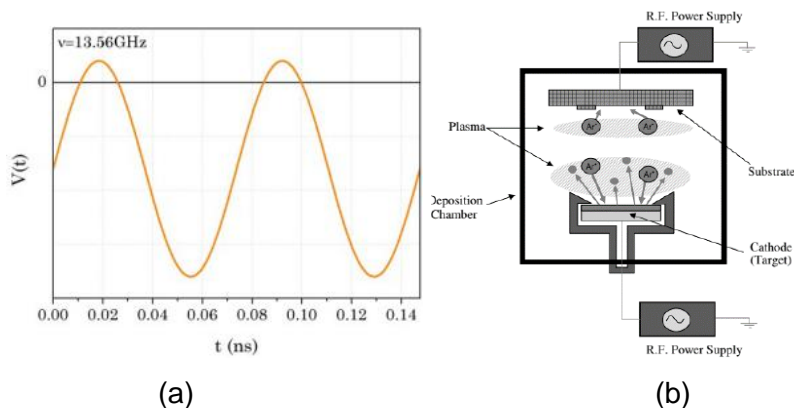


Figura 2-23. (a) Señal RF aplicada, (b) representación sputtering RF [58]

Si el voltaje es menor a cero los iones positivos cargados son acelerados hacia el blanco, en ese momento se genera la pulverización y el objetivo gana carga, si el voltaje es mayor a cero los electrones del plasma son acelerados hacia el material equilibrando la carga positiva adquirida en la primera parte. En la figura 2-22 (b) se muestra la representación del proceso de sputtering por radiofrecuencia.

El funcionamiento de esta alternativa de la técnica de sputtering se fundamenta en la diferente respuesta de los iones y electrones del plasma en campos eléctricos de alta frecuencia, cuando la frecuencia es alta alcanzando los Mega Hertz, una mayor movilidad de los electrones hace que estos sigan las oscilaciones del campo, mientras que los iones se mantienen en reposo. [41] [139]

Una de las mayores ventajas de usar sputtering RF es que se pueden utilizar blancos no conductores pues se aplica un potencial oscilante en el blanco, lo que hace que en cada medio ciclo se puedan acelerar los iones del plasma hacia la superficie con suficiente energía como para producir la pulverización catódica y en el otro medio ciclo, los electrones del plasma alcanzan la superficie impidiendo cualquier tipo de acumulación de carga. [34]

2.6.5 Co-sputtering

En el sistema de co sputtering se realiza una pulverización usando dos o múltiples blancos, y se utiliza para aleaciones compuestas. La estequiometría se controla optimizando la densidad de potencia de cada blanco por separado. Si bombardea alternativamente, termina con una capa múltiple con lapsos que dependen de su tiempo de bombardeo. Este tipo de sistema permite generar opciones para nuevos revestimientos. Dos blancos cercanos pueden pulverizarse de manera que el material de ambos y el gas reactivo inciden sobre el sustrato depositando una película

Los suministros pulsados en la fuente de corriente pueden regular independientemente la potencia entregada a cada magnetron (en pulverización dual de magnetron). Dos materiales de diferente blanco se pulverizan en presencia de un gas reactivo como O₂ o N₂. [64]

En la figura 2-24 se indica el diagrama esquemático del sistema de co-sputtering utilizado en el presente trabajo.

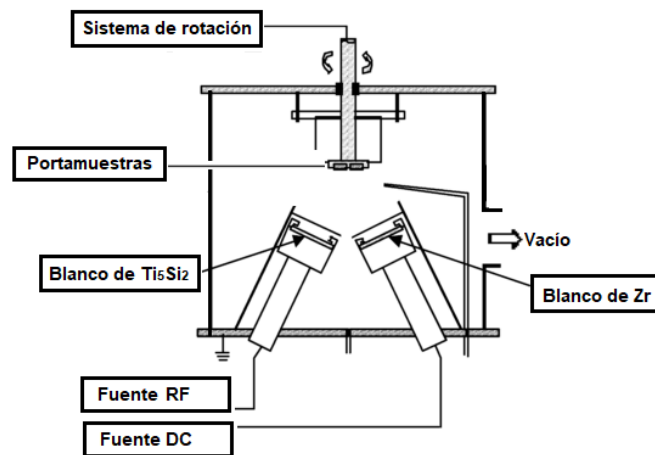


Figura 2-24. Esquema del sistema co-sputtering.

El depósito por medio del sistema co sputtering de dos materiales diferentes se ha logrado típicamente con pulverización iónica con haz o el uso de fuentes DC, RF entre otras para suministrar la energía a los objetivos de pulverización catódica en configuraciones de diodos o magnetrones. Con la llegada de las fuentes pulsadas se puede regular de forma efectiva la potencia suministrada a cada magnetrón, es una tecnología clave que permite que permite la co-pulverización catódica reactiva en una disposición de pulverización catódica de magnetrol dual convencional (DMS). Las fuentes pulsadas ofrecen mayor flexibilidad en el proceso.

La regulación independiente permite la creación de mezclas controladas de materiales en la película cuando se usan materiales diferentes para los objetivos del magnetrón. Esto permite la creación de películas con índices de refracción personalizados o graduales. Es posible configurar un sistema de bombardeo iónico de manera que se bombardeen dos materiales diferentes, con la potencia para cada uno de los objetivos controlados de forma independiente, tal como se indica en la figura 2-25.

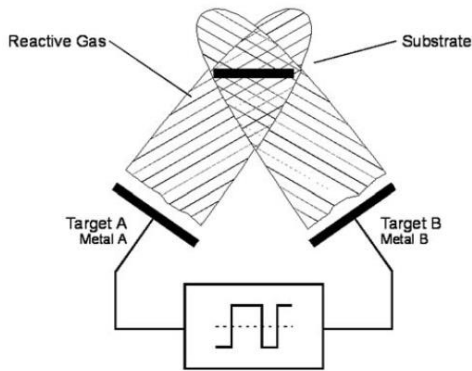


Figura 2-25. Disposición de pulverización catódica reactiva de magnetrón dual de media frecuencia. [65]

La técnica de pulverización confocal implica la disposición de magnetrones dentro de una cámara de vacío, de modo que es posible aplicar múltiples materiales sobre el sustrato sin romper el vacío. Este método permite al usuario pulverizar conjuntamente, o formar una película a partir de dos o más materiales a la vez. Es bien conocido para producciones por lotes a pequeña escala y para investigación y desarrollo.

La pulverización catódica confocal se basa en la alteración del ángulo del blanco del cátodo correspondiente al sustrato para formar un proceso de deposición altamente uniforme. Este método necesita montar el cátodo en un ángulo (θ) correspondiente al eje vertical (y), como se muestra en la Figura 2-26.

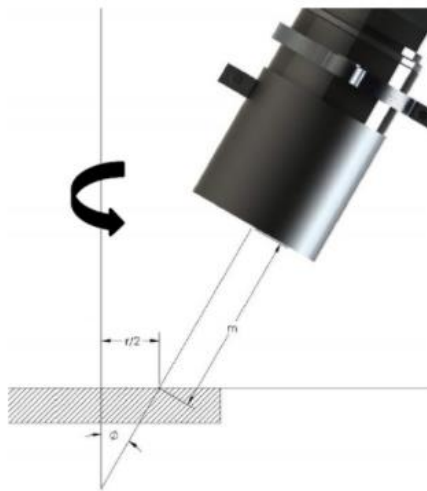


Figura 2-26. Diseño geométrico del cátodo en relación con el sustrato para la sputtering confocal. [65]

Existe la posibilidad de recibir más material en el área interna del sustrato cuando se comparan las áreas externas si el sustrato se mantiene estático. Esta falta de uniformidad se puede reducir cuando el sustrato se gira alrededor de su propio eje con el desplazamiento del cátodo.

La orientación inclinada del cátodo ayuda a lograr una deposición uniforme. La optimización del ángulo de inclinación y la distancia del blanco del sustrato puede ayudar a crear películas altamente uniformes. Por estas razones, el sputtering confocal es capaz de lograr a menudo mejor que el 5% de no uniformidad en el grosor de la película. [65]

Para la deposición confocal, el posicionamiento del cátodo se realiza dibujando una línea que se encuentra en el centro del cátodo e interseca el eje y . θ se establece en 30° para obtener mejores resultados, porque en este punto, la única variable que queda es la distancia del cátodo al sustrato (m). En muchos sistemas, tres o cuatro cátodos pueden proporcionar el equilibrio óptimo sobre buenas tasas de deposición, espesor de película uniforme y flexibilidad del material, pero comprometen las capacidades de uniformidad del sistema debido a los cambios en la distancia de proyección.

TASA DE SPUTTERING Y EFICIENCIA OBJETIVO

La distribución de uniformidad del espesor de la película sigue una curva parabólica que comienza desde el centro del sustrato durante la deposición descendente concéntrica, como se ilustra en la Figura 2-27. El espesor de la película se reduce exponencialmente desde el centro durante el movimiento hacia el borde exterior del sustrato. Es posible mover el magnetrón más lejos de la superficie del sustrato para reducir la falta de uniformidad en el espesor de la película, pero da como resultado una disminución significativa en la velocidad de deposición.

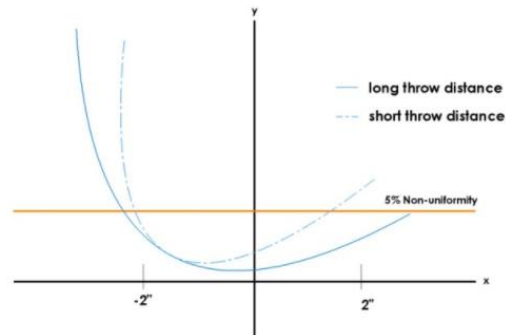


Figura 2-27. % de no uniformidad (y) a través del diámetro de un sustrato (x). [65]

Una distancia de proyección de 4 pulgadas y un ángulo de 30° para el magnetrón son la combinación ideal para formar la película más uniforme y aumentar la eficacia del objetivo con el aumento del material que se utiliza para el fin previsto.

La adición de más magnetrones a un sistema no debe cambiar la distancia desde la que se ubican correspondientes al eje de rotación para mantener la geometría compleja de la configuración confocal. Agregar el cuarto o quinto magnetrón podría aumentar la distancia para que todos los magnetrones estén equidistantes del eje de rotación. Por lo tanto, típicamente se prefiere el uso de no más de tres a cuatro cátodos para la pulverización confocal, ya que el uso de más cátodos conducirá a un aumento de la falta de uniformidad y reducirá las tasas de pulverización catódica.

El ángulo del cátodo, la distancia de la fuente al sustrato y la posición en la que la línea central del objetivo se cruza con el sustrato son todos importantes para crear películas delgadas de alta calidad. Un método para asegurar la capacidad de ajuste en todos estos aspectos es usar cátodos de montaje flexible que proporcionan el ajuste requerido para alterar el ángulo objetivo correspondiente al sustrato.

2.7 Mecanismos de nucleación de películas delgadas

En el crecimiento de películas delgadas se asocia un complejo mecanismo con etapas a nivel microscópico que se describen a continuación y se indican en la figura 2-29:

- Llegada y acomodación de átomos a la superficie del sustrato

- Adsorción/desorción de átomos a la superficie del sustrato
- Difusión superficial de los átomos adsorbidos
- Nucleación superficial de los átomos
- Crecimiento continuo de la película.

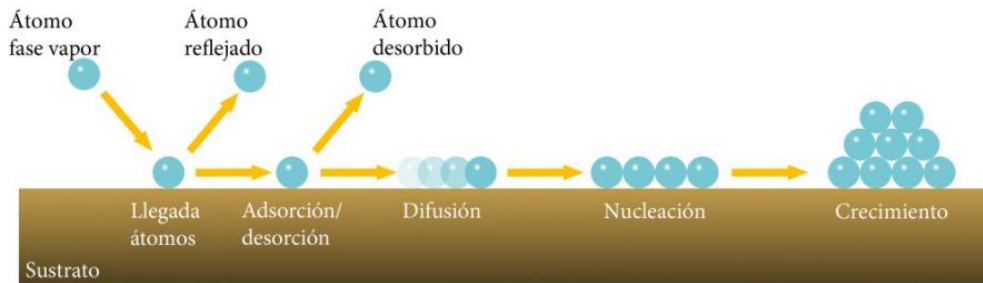


Figura 2-28. Etapas de crecimiento de los recubrimientos. [58]

Los parámetros de proceso en la deposición son: naturaleza del recubrimiento, presión, velocidad, temperatura; y cada una de las etapas depende de la etapa anterior, así estas, determinan la morfología, el modo de crecimiento, propiedades ópticas, físicas, eléctricas de los recubrimientos, entre otras.

2.7.1 Crecimiento continuo de película delgada

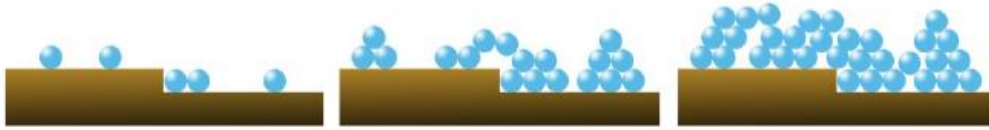
El crecimiento de la película delgada se puede determinar con base en la coalescencia de patrones de nucleación, difusión superficial, crecimiento controlado de los núcleos de partículas, formación de una estructura de red y generación de la película. En función de los valores termodinámicos del proceso, la superficie del sustrato y el proceso de nucleación inicial, los estados de crecimiento pueden describirse según sean los valores relativos de las energías de adsorción E_{ads} y de enlace E_{enl} [66,67]

La condición de supersaturación se presentan con mayor frecuencia cuando $V_{inc} > V_{des}$, dando lugar a los fenómenos de nucleación y posterior crecimiento continuo de capas. Así, el coeficiente de captura es elevado y próximo a la unidad, $\alpha = 1$. Cuando la temperatura es elevada predominan los fenómenos de difusión superficial permitiendo que los átomos lleguen a posiciones cristalinas. En condiciones normales los átomos tienen tiempo de difundirse y alcanzar posiciones de mínima energía

potencial favoreciendo la formación de núcleos estables. [68] Se pueden distinguir diferentes tipos de mecanismos en función de la relación entre la energía de enlace entre átomos (E_{enl}) y la energía de interacción con el sustrato (E_{ads}).

El de Volmer-Weber es el que con mayor frecuencia se presenta en los procesos de deposición de capas delgadas. Se da cuando los materiales del recubrimiento y el sustrato difieren en su estructura cristalina. El crecimiento de las islas prevalece cuando los átomos de la película interactúan más entre ellos que con el sustrato, de acuerdo con la relación entre la energía de adsorción (E_{ads}) y la energía de enlace (E_{enl}), de manera que si $E_{ads}/E_{enl} < 1$, se generan núcleos y si $E_{ads}/E_{enl} > 1$, se genera monocapa [68]

Modelo de Volmer-Weber ($E_{ads} < E_{enl}$)

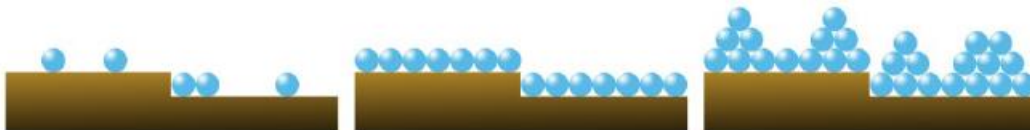


Modelo de Frank-van der Merwe ($E_{ads} > E_{enl}$)



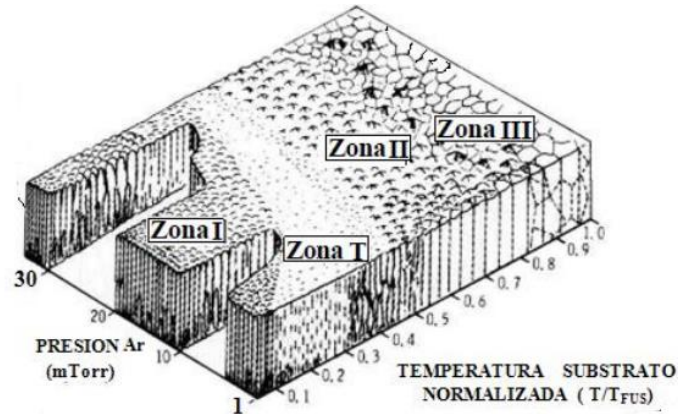
Teniendo en cuenta la condición descrita, los átomos una vez alcanzan la superficie quedan anclados en sus posiciones de llegada al sustrato, así se va formando una monocapa hasta recubrir totalmente el sustrato repitiéndose con un crecimiento epitaxial, este tipo de nucleación se da en casos en que la interacción de átomos a depositar y el sustrato es alta o es similar su estructura cristalina

Modelo de Stranski-Krastanov



Es un modelo intermedio entre los descritos anteriormente, formándose una o varias monocapas y luego el crecimiento por islas.

2.8 Crecimiento de películas delgadas



La figura anterior muestra una representación esquemática de la dependencia de microestructura de los recubrimientos pulverizados sobre TITm y sobre la presión del gas de trabajo de argón. Así, el crecimiento de revestimientos depositados al vacío implica que los átomos (1) lleguen a una distribución que depende del oscurecimiento las direcciones de llegada del átomo de recubrimiento, y sobre la rugosidad de la superficie del revestimiento, y luego (2) se difunden sobre la superficie hasta que quedan atrapadas en sitios de celosía de baja energía y se incorporan en el revestimiento de crecimiento. Finalmente, los átomos depositados pueden reajustar sus posiciones dentro de la red de revestimiento por recuperación y recristalización. La dependencia de TITm en la figura mostrada se debe a que los procesos de difusión superficial, al igual que los procesos de difusión masiva que caracterizan la recuperación y la recristalización, dependen de TITm. Se cree que la dependencia de la presión se debe a que las colisiones entre los átomos pulverizados y los átomos de argón a presiones elevadas hacen que los átomos de recubrimiento lleguen al sustrato en direcciones aleatorias que promueven el sombreado.

2.9 Fundamentos de corrosión

La corrosión es el daño al metal causado por la reacción con su entorno. La reacción que se produce en el fenómeno de corrosión depende de la naturaleza química del entorno y de la concentración efectiva de las especies reactivas. Estas reacciones pueden ser de tipo oxidación donde el material se comporta como un ánodo cediendo electrones y puede ser de tipo reducción donde el material se comporta como un cátodo es decir recibe electrones. [69,70,71]

2.9.1 Mecanismo de corrosión

Dependiendo del medio en cual se produce el fenómeno de corrosión, esta puede catalogarse como corrosión seca y corrosión húmeda.

Corrosión seca: Se genera cuando el material se encuentra expuesto a la acción de gases a altas temperaturas y no se tiene un electrolito condensado, por tanto, los óxidos que se generan son de tipo iónico y la estructura cristalina formada presenta normalmente defectos reticulares, a través de los cuales se produce difusión en los iones, el crecimiento de la capa de óxido depende del movimiento de iones y electrones. [71]

Corrosión húmeda: se genera cuando el material se encuentra en medio acuoso, generalmente a temperatura ambiente. En esta el material que constituye el ánodo, se produce una reacción de oxidación; los cationes formados pasan a la disolución, mientras que los electrones se desplazan a zonas catódicas. [71]

2.9.2 Tipos de corrosión

Dependiendo de las características fisicoquímicas del material y de la atmósfera corrosiva, los procesos de corrosión pueden clasificarse así:

Corrosión uniforme: La corrosión uniforme se caracteriza por un ataque corrosivo que se desarrolla de manera uniforme en toda la superficie o en una gran parte del área total, es objetable solo desde el punto de vista de la apariencia. La falla de los sistemas de recubrimiento protector en las estructuras a menudo conduce a esta forma de corrosión, Las reacciones de oxidación y de reducción tiene lugar al azar sobre la superficie atacada.

Corrosión por picadura: es una forma localizada de corrosión por la cual se producen cavidades, o "agujeros" en el material, este tipo de corrosión puede producir fosas con la boca descubierta o cubierta con una membrana semipermeable de productos de corrosión. Los hoyos pueden ser semiesféricos o en forma de copa [72]. Este tipo de corrosión ocurre cuando las áreas discretas de un material sufren un ataque rápido mientras que la mayor parte de la superficie adyacente permanece prácticamente intacta.

Corrosión intergranular: intergranular localizada en los límites del grano, causando pérdidas en la resistencia que desintegran los bordes de los granos, aunque por el aspecto externo de los materiales no se observe la corrosión [71,101].

Corrosión galvánica: La corrosión galvánica ocurre cuando materiales metálicos diferentes se ponen en contacto en presencia de un electrolito. Tal daño también puede ocurrir entre metales y aleaciones y otros conductores como carbono o grafito. Se establece una celda de corrosión electroquímica debido a las diferencias en los potenciales de corrosión de los materiales diferentes. El material con el potencial de corrosión más noble se convierte entonces en el cátodo de la celda de corrosión, mientras que el material menos noble se consume mediante la disolución anódica [72].

Corrosión por erosión: por erosión es el daño acumulado inducido por las reacciones de corrosión electroquímica y los efectos mecánicos del movimiento relativo entre el electrolito y la superficie corroída. La corrosión por erosión se define como la degradación acelerada en presencia de este movimiento relativo. El movimiento suele ser uno de alta velocidad, con desgaste mecánico y efectos de abrasión. Surcos, barrancos, bordes redondeados y ondas en la superficie que generalmente indican la direccionalidad caracterizan esta forma de daño.

Corrosión bajo tensión: Es el crecimiento de grietas en un ambiente corrosivo, que puede conducir a una falla inesperada de metales sometidos a una tensión generalmente a temperatura elevada, es más común en aleaciones que en metales puros.

Algunos tipos de corrosión están representados en la figura 2-29.

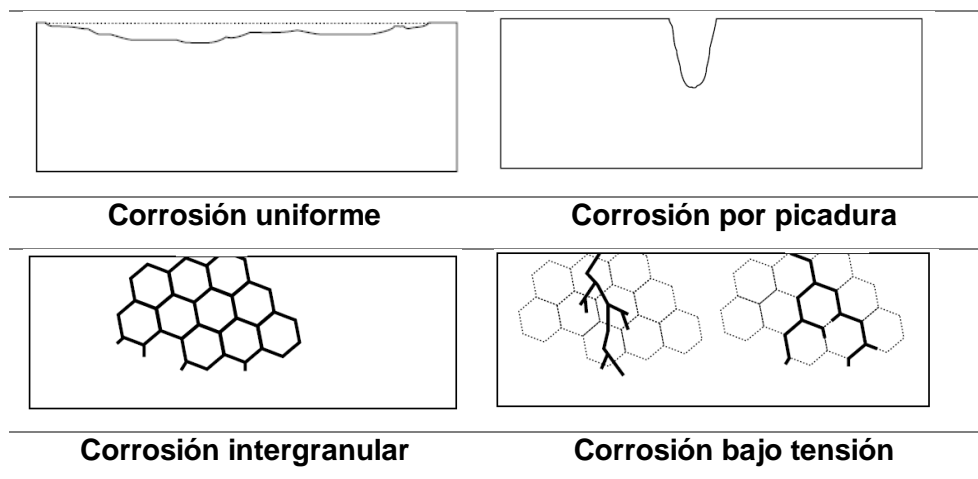


Figura 2-29. Esquema de algunos daños por corrosión. [72]

2.9.3 Energía libre de Gibbs

Estos procesos están regidos por fenómenos termodinámicos, los cuales se definen mediante la variación de energía libre de Gibbs; en donde este valor entre más negativo sea, mayor será la posibilidad que ocurra un proceso de corrosión. Este tipo de proceso físico-químico se desencadena de manera espontánea, es decir cuando la energía libre de Gibbs del proceso es negativa; dicha energía se describe por medio de la siguiente ecuación:

$$\Delta G = -Fn\Delta E$$

Donde ΔG representa la energía libre de Gibbs, n el número de electrones intercambiados en la reacción, F la constante de Faraday, ΔE la diferencia de potencial del electrodo. En donde para valores de $\Delta G > 0$ representan que el material no tuvo reacción con su entorno y que por ende este no sufre proceso de corrosión, caso contrario si $\Delta G < 0$, lo cual indica que si hubo interacción con el medio que dio paso al proceso de corrosión.

El cambio de energía es igual a algún trabajo reversible total que se pueda realizar, lo cual significa:

$$\Delta G = W \qquad \text{Ecuación 2 – 6}$$

En reacciones de tipo electroquímico se presenta también transporte de masa, por lo tanto, también hay un transporte de carga. Para que sea posible dicho transporte debe existir un trabajo que transporte las cargas de una fase a otra, este trabajo es eléctrico W_e y se define como; la carga total transportada multiplicada por la diferencia de potencia ΔE_0 que existe entre dos fases.

$$W_e = nF\Delta E^0 \qquad \text{Ecuación 2 – 7}$$

Donde n es el número de electrones transportado y F es una constante de transformación electroquímica.

2.9.4 Corrosión a altas temperaturas

La oxidación a altas temperaturas se genera cuando se eleva la temperatura de cierto material en una atmósfera altamente oxidante, como aire u oxígeno y otras atmosfera (CO_2 , SO_2) que tienen potenciales de oxidación relativamente bajos. Una reacción de oxidación se representa por la interacción del metal con el oxígeno para formar este óxido. A su vez, existe una variedad de factores de los que depende el comportamiento de oxidación de un metal y los mecanismos de reacción involucrados y que generalmente pueden ser bastante complejos. Una reacción de oxidación inicia con la propagación de moléculas de oxígeno de la atmósfera, la nucleación de óxidos, la formación y el crecimiento de escala pueden aparecer durante el proceso de crecimiento y la ruta que elija la especie transportadora para el crecimiento de la escala determinará la naturaleza y tipo del óxido formado. [71,73]

La estructura cristalina en los metales tiene imperfecciones denominadas defectos puntuales llamadas intersticios y vacancias, éstos se encuentran presentes en equilibrio. La concentración de vacancias se hace mayor con el aumento de temperatura. La importancia de las vacancias es que son móviles y a temperatura elevada pueden llegar a cambiar de lugar la red cristalina.

La rapidez de difusión en aleaciones y metales aumenta exponencialmente con la temperatura, puesto que hay más energía térmica disponible para superar la energía de activación requerida para los movimientos de vacancias en el proceso de difusión. [74]

Los defectos estructurales más conocidos en los óxidos permiten que se clasifiquen en óxido tipo p que conducen la electricidad por movimiento de hoyos eléctricos, en estos la conductividad y la concentración de defectos aumenta al aumentar la presión de oxígeno. Óxidos como FeO, Bi₂O₃ entre otros pertenecen a esta categoría.

Los tipo n presentan exceso de iones metálicos que se encuentran en intersticios de la red cristalina, estos presentan una disminución en la conductividad eléctrica al aumentar la presión de oxígeno. Óxidos como TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ entre otros pertenecen a este tipo.[74]

Un material que es sometido a temperaturas elevadas, normalmente es difícil la presencia de una película líquida conductora sobre la superficie, por tanto no tiene lugar un mecanismo de corrosión electroquímico, si no que se produce una reacción química entre dicho material y el gas en el cual se encuentra expuesto. Las características distintivas de este mecanismo respecto a otros fenómenos del mismo tipo son [71,73,75]:

- No hay electrolito en el medio de reacción
- Solamente es relevante a temperaturas elevadas, normalmente por encima de los 100°C
- Se suele producir un ataque del metal generalizado
- Los productos de corrosión primarios son óxidos metálicos
- El óxido se genera directamente en la superficie del material atacado.

La velocidad de ataque aumenta significativamente con la temperatura, la película superficial aumenta como resultado de la reacción óxido-gas u óxido-metal debido al

transporte de cationes o aniones a través del óxido, el cual se comporta como un electrolito sólido. La resistencia de un elemento a un medio ambiente específico está determinada por factores como estabilidad termodinámica, los defectos iónicos de la estructura y ciertos rasgos morfológicos de la costra formada.

Las características deseadas para una costra de óxido protector son [76]:

- Alta estabilidad termodinámica (energías libres de formación de Gibbs altamente negativas) de manera que integre perfectamente otro posible producto de reacción.
- Baja presión de vapor de manera que el óxido se forme como un sólido y no evapore dentro de la atmósfera.
- Relación de Pilling- Bedworth mayor que 1, de modo que el óxido cubra completamente la superficie metálica.
- Bajo coeficiente de difusión de las especies reactantes de manera que la costra tenga una velocidad de crecimiento lento.
- Alta temperatura de fusión.
- Buena adherencia al metal base; el cual usualmente involucra un coeficiente de expansión térmica cercano al del metal, y suficiente plasticidad en alta temperatura.

Los factores básicos que implican la predicción de la oxidación tanto a temperatura ambiente como a elevadas temperaturas son los termodinámicos y cinéticos. La termodinámica permite predecir en los fenómenos de corrosión que compuestos se pueden formar en condiciones de equilibrio mientras que la cinética permite determinar la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica. [35]

2.9.5 Termodinámica de la oxidación

Las reacciones de oxidación entre un metal M y el gas oxígeno O₂ pueden escribirse:



Termodinámicamente, se formará un óxido en la superficie de un metal cuando el potencial de oxígeno en el ambiente es mayor que la presión parcial de oxígeno en equilibrio con el óxido. Esta presión de oxígeno de equilibrio, también llamada presión

de disociación del óxido en equilibrio con el metal se determina a partir de la energía libre estándar de formación del óxido. La energía libre estándar de la reacción de oxidación se puede escribir como:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(a_{MO_2}/a_M P_{O_2}) \quad \text{Ecuación 2 - 9}$$

Donde a_{MO_2} y a_M son las actividades del óxido y el metal respectivamente y P_{O_2} es la presión parcial del gas oxígeno. En general, la actividad de los elementos del material viene dada por $a_M = Y_M X_M$, donde Y_M representa el coeficiente de actividad y X_M la fracción molar del metal dentro de la aleación. Asumiendo la actividad unitaria de los sólidos constituyentes el óxido y metal de la ecuación se convierten en:

$$\Delta G^0 = -RT \ln(P_{O_2}) \quad \text{Ecuación 2 - 10}$$

Cada vez que los valores de ΔG^0 se hacen negativos los óxidos son más estables y en el caso de los óxidos metálicos la estabilidad se reduce con el aumento de la temperatura. La estabilidad de los óxidos puede ser hallada mediante el estudio de los diagramas de Ellingham/Richardson tal como se muestra en la Figura 2-30 los cuales son una herramienta que permite determinar la estabilidad en condiciones de equilibrio de los diferentes óxidos en condiciones específicas. Los óxidos cuyas reacciones tienen valores menores de la energía libre son los más estables y tienen mayor probabilidad para formarse de acuerdo a determinadas condiciones. [73,77]

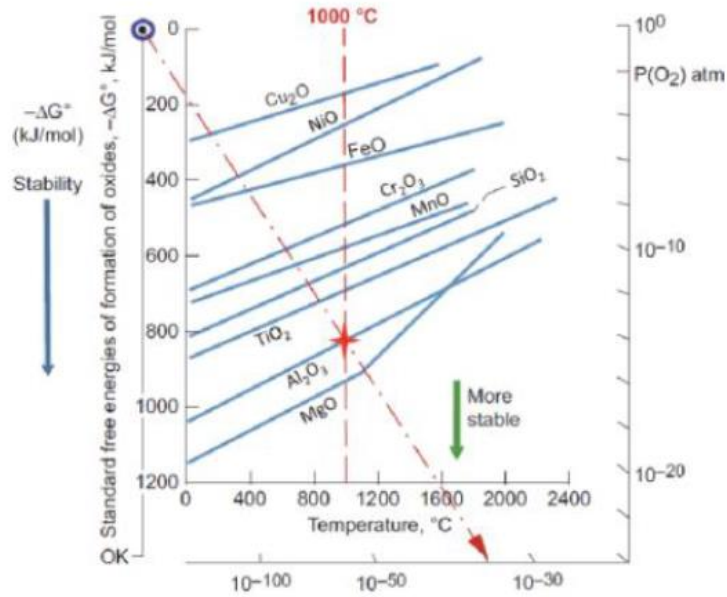


Figura 2-30. Diagrama de Ellingham y Richardson[100]

Los diagramas de Ellingham, se trazaron a partir de la relación ΔG^0 vs T determinado experimentalmente para la oxidación y sulfuración de una serie de metales. La expresión más general para la variación de la energía libre ΔG^0 en función de la temperatura absoluta T viene dada por:

$$\Delta G^0 = A + BT + \frac{C}{T} + DT^2 \quad \text{Ecuación 2 - 11}$$

Si las líneas rectas sobre los rangos de temperatura en los cuales no ha ocurrido ningún cambio en el estado físico, la relación podría expresarse despreciando los términos que implican T^2 , $1/T$.

$$\Delta G^0 = A + BT \quad \text{Ecuación 2 - 12}$$

Si esta equivalencia se compara con el cambio de reacción de energía libre estándar en términos de entalpía y entropía, se obtiene:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad \text{Ecuación 2 - 13}$$

Donde A representa el cambio de entalpía, el cual es independiente de la temperatura de reacción ΔH^0 y B representa el cambio negativo de la entropía en la reacción $-\Delta S^0$.

2.9.6 Cinética de la oxidación

Cuando un metal es atacado por oxígeno y otro gas, el producto de la reacción es el óxido del metal que cubrirá con una capa la superficie del metal que puede ser protectora o no protectora. En el caso de la capa no protectora, ésta última no detendrá el acceso continuo de oxígeno al metal y la rapidez de crecimiento de la capa de óxido dependerá de la temperatura a la que está sometido, de las propiedades del metal y el óxido formado. [74]

Es posible que la cinética del proceso sea tan lenta que incluso si existe la posibilidad de que la reacción ocurra termodinámicamente, tomará mucho tiempo para formarse. Se hace necesario estudiar la velocidad con la que ocurren las reacciones químicas. Con el uso de la velocidad de corrosión se puede determinar el daño ocasionado por el mecanismo de corrosión. Este proceso consiste en determinar la variación de masa que sufre el material debido al mecanismo de oxidación y al medio en el cual se encuentra. El estudio del mecanismo cinético radica en medir la cantidad de metal consumido o la cantidad de óxido formado en función del tiempo de exposición. Esta velocidad de corrosión se determina a partir de funciones matemáticas en donde se relacionan variables físicas como lo son el tiempo y la ganancia de peso.

Existen cuatro tipos de comportamiento cinético que explican la relación entre el espesor de la capa de óxido formada y el tiempo, que se muestran en la figura 2-31. La formación y crecimiento de óxido varía con la temperatura y el tiempo de exposición al gas o gases reactivos.

Las leyes cinéticas básicas se han utilizado para describir la rapidez de oxidación en metales puros, pero se debe tener en cuenta que problemas de oxidación implican aleaciones por lo que el mecanismo de oxidación y el crecimiento de capa varían.

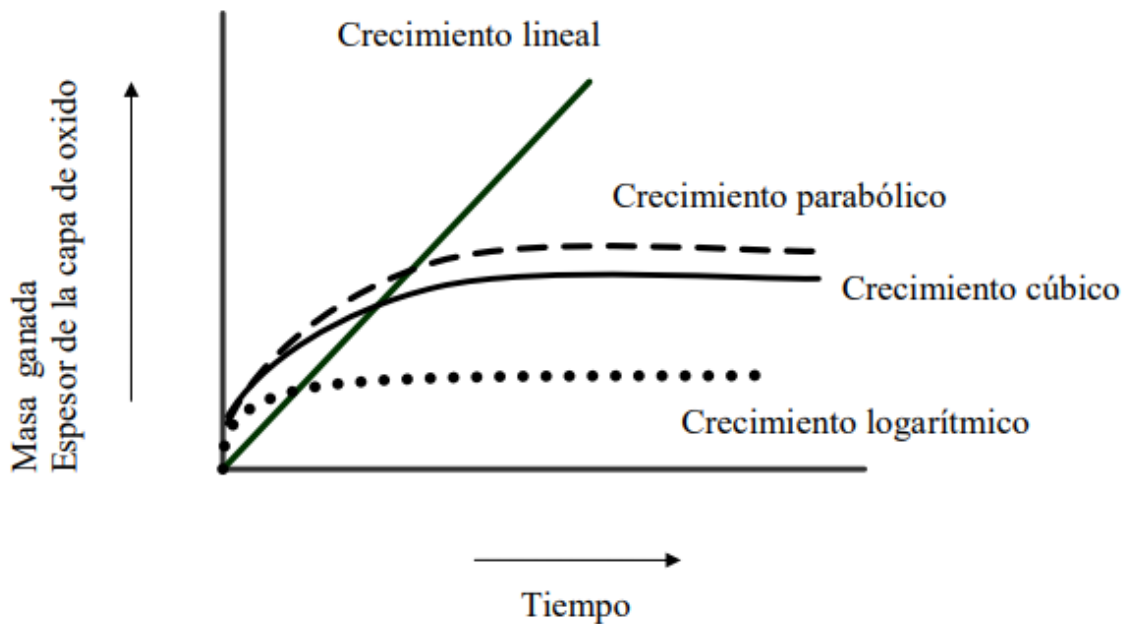


Figura 2-31. Esquema de la cinética de oxidación. [78]

LEY LINEAL	LEY PARABÓLICA	LEY LOGARÍTMICA
En metales donde la velocidad de oxidación permanece constante con el tiempo y es independiente de la cantidad de gas o metal consumido previamente en la reacción, esta ley se asocia a procesos donde la capa protectora es débil y porosa que genera el libre paso de oxígeno hasta el material, por tanto, continuara de manera constante hasta que el material se consuma o el gas del proceso se agote.	En este caso el crecimiento de óxido ocurre con una velocidad de oxidación decreciente continua, la velocidad de la reacción es inversamente proporcional al espesor o el peso del óxido formado. El proceso de crecimiento del óxido generalmente se rige por la difusión de iones o electrones a través del espesor del óxido formado inicialmente. La velocidad de corrosión estará condicionada a la velocidad con que la especie reaccionante sea transportada a través del óxido.	De acuerdo con esta ley, se presentan en óxidos que se forman a temperatura ambiente o poco elevada. En estos óxidos la velocidad inicial de oxidación es elevada y luego se ralentiza siguiendo una ley logarítmica directa o inversa.

2.10 Técnicas utilizadas en el depósito de películas y comportamiento de oxidación

2.10.1 Oxidación cíclica

El estudio del comportamiento de un material en oxidación se divide en dos: ensayos de oxidación cíclica y ensayos de oxidación isotérmica. Los ensayos de oxidación isotérmica se pueden realizar en aire o con suministro de gases, y el de oxidación cíclica las capas son sometidas a ciclos térmicos, ya sea en aire o con flujo de aire.

Los estudios de oxidación generalmente se llevan a cabo exponiendo la muestra en un horno a temperatura fija y midiendo el cambio de peso como función del tiempo. Esto se denomina oxidación isotérmica. Muchas de estas curvas de oxidación isoterma se generan a diversas temperaturas y luego se utilizan para determinar la activación de energía de la reacción de oxidación.

En la figura 2-32 se indica el agrietamiento y desprendimiento de una capa de óxido la cual frecuentemente ocurre durante los procesos de enfriamiento y comparación de las leyes cinéticas de los procesos de oxidación isotérmica y cíclica.

Además de este tipo de pruebas isotérmicas, también el estudio de oxidación se lleva a cabo en condiciones cíclicas de temperatura; en estas pruebas, la muestra se expone a una exposición programada cíclica durante un período de tiempo fijo a alta temperatura, seguido de un enfriamiento con una velocidad de enfriamiento específica; mantenido estas condiciones por un cierto intervalo de tiempo; se vuelve a calentar y se mantiene a este rango de temperatura en condiciones similares.

Dicha prueba se lleva a cabo durante varios ciclos que pueden oscilar entre 10°C -20°C y 100°C -200°C; en donde la variación de peso convierte en la variable a medir después de cada ciclo. Esta prueba se denomina oxidación cíclica y permite obtener información sobre la estabilidad térmica de la capa de óxido, así como la estabilidad frente al efecto de tensión térmica generada durante los ciclos térmicos. [76]

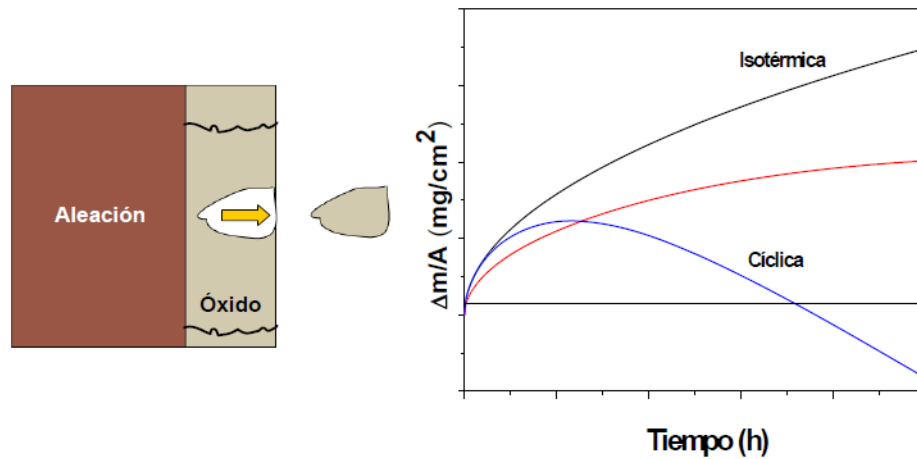


Figura 2-32. Agrietamiento y desprendimiento de una capa de óxido. [135]

Gracias a este tipo de técnicas es posible tener un adecuado control de las condiciones de ensayo, obteniendo así de manera clara datos de vital importancia como lo son la morfología y velocidad de crecimiento de la capa de óxido. A partir de estos datos, se puede conocer el posible mecanismo de formación de la capa o determinar las especies que se difunden más fácilmente a través de esta. Mediante este tipo de pruebas es posible analizar como parámetro de mayor relevancia, el tiempo de vida de la capa de óxido, estimar la adherencia de la capa de óxido y su resistencia al agrietamiento y al desprendimiento.

Los defectos cristalinos no se mantienen fijos en sus posiciones en la red a temperatura elevada, así como movimientos de huecos de electrones / libres. Un óxido protector será eficiente cuanto menor sea el número de defectos iónicos que posea y cuanto más difícil sea el movimiento de estos. En el caso de FeO presenta una concentración de defectos grande y su capacidad protectora es pobre.

2.10.2 Termogavimetría

El principio del método gravimétrico es medir el cambio de peso debido a la oxidación como una función del tiempo. En un análisis termogavimétrico se registra continuamente, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, o bien

en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. [100]

Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente.

2.10.3 Ensayo de Adherencia o Scratch

Dado que existe una correlación aproximadamente lineal entre la resistencia al desgaste y la dureza, el ensayo de rayado ASTM G1 171 [79] se ha usado a menudo para proporcionar una guía sobre la resistencia al desgaste por abrasión de metales, cerámicas, polímeros y superficies recubiertas. El principio básico para todas las pruebas de rascado es casi el mismo. Consiste en producir un rasguño en una superficie sólida moviendo un estilite duro y afilado de geometría específica a lo largo de una trayectoria especificada, bajo una fuerza normal constante y con una velocidad constante, tal como se muestra en la figura 2-33.

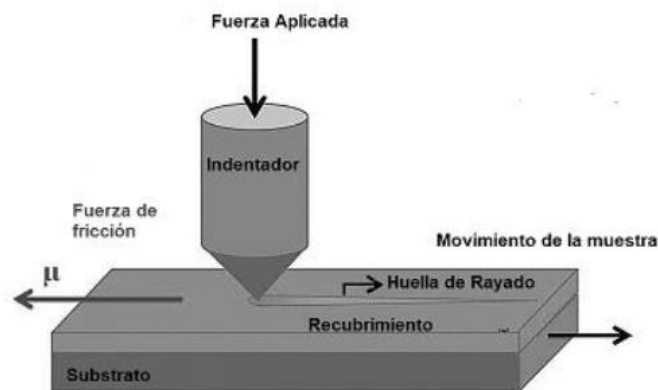
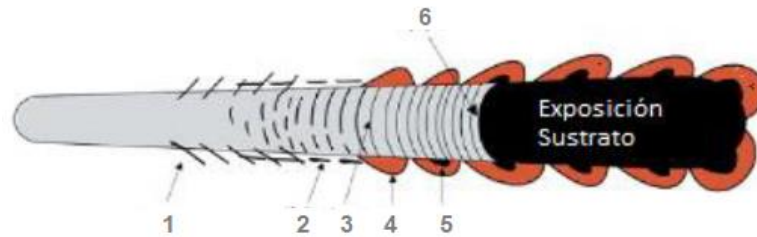


Figura 2-33. Esquema prueba de rayado [132]

Además, la velocidad de rayado, la carga de rayado, las velocidades de carga, el número de rasguños y la longitud de rayado se pueden cambiar para dar suficiente flexibilidad para definir una prueba deseada. En la figura 2-34 se muestran los tipos de grietas producidas durante el ensayo de scratch. Normalmente, se realiza un ensayo de rayado en condiciones secas ya temperatura ambiente; Sin embargo, es posible conducirlo bajo condiciones de temperatura lubricada y elevada.

En las pruebas de rasguño, hay dos formas de penetraciones del lápiz óptico; secciones transversales circulares, como conos y esferas, y formas de pirámide cuadradas. El principal criterio es que el proceso de rascado produce un rasguño medible en la superficie ensayada sin causar fractura, desprendimiento o deslaminación. En otras palabras, el mecanismo de desgaste, que tiene lugar bajo cada aspereza en nanoescala, puede ampliarse a micrómetro y escala milimétrica y reproducirse.

Esto da a los investigadores una buena idea sobre lo que ocurre bajo cada aspereza. Estos valores se pueden aplicar para múltiples asperezas usando simulaciones y pueden recrear todo el mecanismo de desgaste que puede tener lugar en la superficie de un polímero [80]. Existe el modo de falla cohesiva que consiste en la separación o daño de una parte del recubrimiento; y la falla adhesiva que corresponde a la separación entre el recubrimiento y el substrato.



- | | |
|--|---------------------------------------|
| 1. Grietas angulares | 5. Astillamiento del recubrimiento |
| 2. Grietas paralelas a la dirección de rayado. | 6. Pandeo del recubrimiento |
| 3. Grietas semicirculares transversales | 7. Exposición total del recubrimiento |

Figura 2-34. Clasificación grietas durante ensayo de rayado. Adaptado de [132]

En la figura 2-35 se indican las cuatro zonas que representan los modos de fallo comunes en el ensayo de Scratch, en donde para un sistema recubrimiento y sustrato blando ($Dureza < 5 \text{ GPa}$), el modo de falla estará dominado por eventos de deformación plástica, sin presencia de grietas a menos que la carga aplicada sea muy alta. En el caso de un sistema sustrato duro ($Dureza > 5 \text{ GPa}$) y recubrimiento blando, el modo de falla viene determinado por la deformación plástica de la película y la aparición de astillamientos y microgrietas sobre el sustrato debido a la pérdida de espesor por la remoción de material.

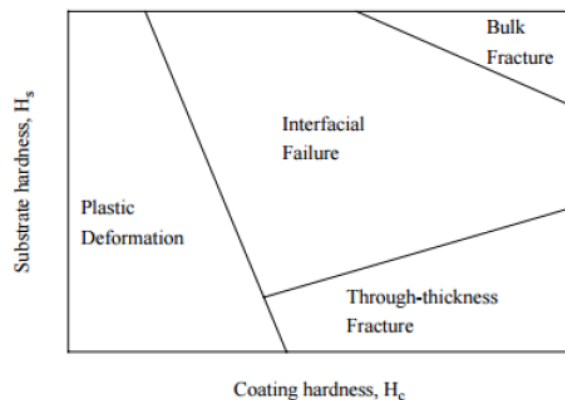


Figura 2-35. Esquema modo de fallo en función de las dureza de la película (H_c) y el sustrato (H_s)[38]

Para el caso sustrato blando y recubrimiento duro el modo de falla viene dado por la deformación plástica del sustrato, mientras que el recubrimiento puede deformarse

plásticamente o fracturarse debido al pandeo sufrido por las fuerzas compresivas generado por el indentador.

En el sistema recubrimiento y sustrato duro o de lata dureza los eventos de falla están relacionados con la deformación no plástica del sistema que se evidencia en la aparición de grietas y fisuras tanto en la película como en el sustrato.

2.10.4 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio de barrido electrónico logra obtener una imagen y analizar especímenes en bloque. La emisión de electrones de un cátodo se da por efecto Schottky o emisión de campo y emisión termoiónica. Los electrones son acelerados a una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo que puede ser tan bajo como 0.1 KeV o tan alto como 50 KeV. Un haz de electrones consiste en un flujo colimado de electrones libres dotados de velocidad elevada. [137]

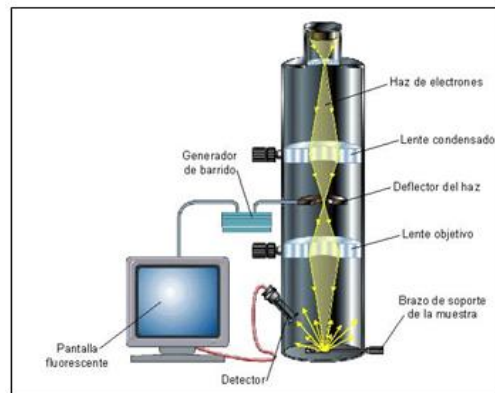


Figura 2-36. Microscopio electrónico de barrido. [82]

Es una de las técnicas más utilizadas para determinar topografía y composición dentro de una muestra, esta debe ser preferiblemente de carácter conductor de no serlo se debe hacer un recubrimiento con una capa muy delgada de oro por medio de sputtering. En la figura 2-36 se muestra el microscopio electrónico de barrido.

El proceso comienza con la generación de un haz de electrones de aproximadamente 4nm de diámetro el cual se hace incidir sobre la muestra, se llama de barrido porque realiza un escaneo de izquierda a derecha hasta formar la imagen.

Se pueden obtener imágenes a partir de electrones secundarios los cuales brindan información de la topografía de la superficie estos son medidos por un sensor de estado sólido en el cual se genera una diferencia de potencial proporcional a la llegada de los electrones, y los electrones retrodispersados brindan información sobre la composición química de la muestra, para censar este tipo de electrones se utiliza un sensor tipo scintillador, el cual genera una diferencia de potencial proporcional a la luz generada en un material fluorescente a la llegada de los electrones. El voltaje acelerador de los electrones esta entre 0.2 a 30KV.

2.10.5 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X permite obtener la información sobre la estructura cristalina de diversos materiales tales como: parámetros de red, tamaño de cristalito, fases presentes, microtensiones y macrotensiones, distancia entre planos, es una técnica no destructiva. [83,84].

El principio de operación de esta técnica es la Ley de Bragg, la cual postula que cuando un haz de rayos X incide sobre un arreglo cristalino puede ser difractado si se cumple la relación:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ecuación 2 – 14}$$

Donde, λ es la longitud de onda de rayos X, d es la distancia interplanar, θ es el ángulo de difracción definido en el plano formado por el haz incidente y n es el orden de reflexión.

Estos espectros relacionan la intensidad vs 2θ , donde la intensidad de los picos de difracción depende del plano difractante y la fracción de volumen de los granos en condición de difractar. Las características del material cristalino se obtienen a partir de los parámetros de posición, intensidad y forma del pico.

La interferencia reflejada en estos espectros se da por la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra en la figura 2-37.

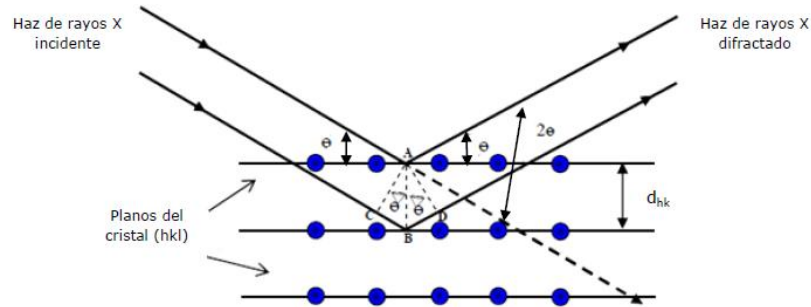


Figura 2-37.Esquema de Difracción de Rayos X en los planos cristalinos de un sólido. [36]

También es posible conocer las fases y la textura del material por medio de la caracterización del espectro resultante, el cual indica la orientación preferencial.

$$T_C = \frac{l_{m,hkl}/l_{P,hkl}^0}{\frac{1}{n} \sum l_{P,hkl}/l_{P,hkl}^0} \quad \text{Ecuación 2 – 15}$$

Donde T_C es el coeficiente de textura, $l_{m,hkl}$ representa la medida de la intensidad relativa del plano de reflexión hkl , l_0 es la intensidad relativa para el mismo plano de una referencia estándar y n es el número de picos reflejados desde el recubrimiento. [71]

El tamaño de grano se determina a partir de la ecuación de Scherrer [85],

$$D = \frac{0.9\lambda}{L \cos\theta} \quad \text{Ecuación 2 – 16}$$

Donde λ es la longitud de onda utilizada (esta depende del material del filamento), θ es el valor del ángulo en el cual se observa el pico y L es el ancho del pico de difracción tomado a la mitad de este (FWHD). De igual manera el valor de la deformación de red cristalina esta descrita por:

$$\varepsilon = \frac{L}{4 \tan\theta} \quad \text{Ecuación 2 – 17}$$

El tamaño promedio del ancho del pico se puede expresar mediante la ecuación de Williamson Hall [86]:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\epsilon\tan\theta \quad \text{Ecuación 2 – 18}$$

En donde la deformación y el tamaño de cristal se obtienen mediante forma gráfica determinando el valor de la pendiente y de la intersección de la aproximación lineal obtenida producto de graficar $\beta_{hkl} \cos(\theta)$ versus $4\sin(\theta)$

2.10.6 Interferometría

La interferometría de luz blanca es un método óptico sin contacto que permite hacer medidas topográficas superficie de una estructura con perfiles de superficie que varían desde los nanómetros hasta los centímetros. Su funcionamiento se basa en la división de un haz de luz en dos haces para que transiten caminos ópticos diferentes donde uno se dirige hacia un plano de referencia o brazo de referencia y el otro hacia la superficie a medir o brazo de muestra, luego los rayos reflejados se superponen, formando un patrón de intensidad modulada.

De esta forma se obtiene lo que se denomina la interferencia que permitirá medir pequeñas variaciones en cada uno de los caminos seguidos por los haces.

Debido al ancho de banda espectral extendido de la fuente y la longitud de coherencia corta, franjas de buen contraste se obtendrán únicamente cuando los dos brazos del interferómetro estén próximos en longitud, cuya diferencia sea menor a la longitud de coherencia de la fuente. Usualmente se utiliza un traductor piezoeléctrico (PZT) para variar la distancia óptica del brazo muestra del interferómetro. Las variaciones de altura a través de la muestra pueden ser determinadas buscando la posición que tiene el PZT cuando se obtiene el máximo contraste de franjas. Este modo de operación es conocido como modo de sensado del pico de coherencia por barrido vertical. En esta situación, el rango máximo axial de distancias para el análisis topográfico es determinado por el máximo desplazamiento del PZT. [87]

2.10.7 Microscopía de láser confocal

El microscopio de láser confocal se basa en una técnica óptica de imagen para incrementar el contraste y/o reconstruir imágenes tridimensionales que utiliza un pinhole espacial, que es un colimador de orificio delimitante. La generación de imágenes 2D comprende:

- Barrido línea a línea de la muestra con un haz láser deflecionado en el plano X y Y por medio de dos escáneres galvanométricos
- Detección pixel a pixel de la fluorescencia emitida por la muestra por medio de un tubo fotomultiplicador (PMT)
- Digitalización de la información contenida en la señal eléctrica provista por el PMT. Así, la imagen obtenida es afectada por la óptica, la apertura confocal, la digitalización de la información de la muestra (tamaño de pixel) y el ruido. [laura dimaté]

En la figura 2-38 se presenta el funcionamiento del microscopio láser confocal en el que el objetivo se emplea para enfocar el láser sobre la muestra. Esta radiación se recolecta en el objetivo y se direcciona sobre el detector a través del espejo dicronico. El rango de longitud de onda se selecciona mediante un filtro de emisión, que actúa como barrera bloqueando la línea de excitación láser. El pinhole se ubica frente al detector, en el plano conjugado al plano del objetivo. Finalmente, la luz proveniente de los planos superior e inferior al plano confocal se encuentra fuera de foco.

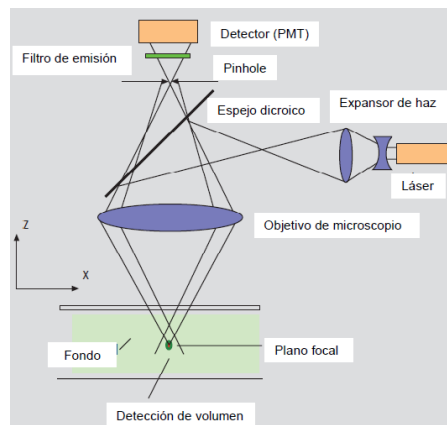


Figura 2-38. Esquema del funcionamiento del microscopio láser confocal. [88]

2.10.1 Espectroscopía Mössbauer

En el efecto Mössbauer los núcleos atómicos experimentan una variedad de transiciones de niveles energéticos, normalmente asociadas con la emisión o absorción de rayos gamma. Estos niveles de energía están influenciados por su entorno eléctrico y magnético, que puede cambiar o separar estos niveles de energía.

Por lo tanto, estos cambios se podrían usar para obtener información sobre el ambiente químico de los átomos dentro de un sistema. Sin embargo, las interacciones entre los átomos y su entorno son muy pequeñas y el retroceso mecánico de los núcleos cuando emiten o absorben rayos gamma evita que ocurra resonancia y, por lo tanto, absorción resonante de esta radiación. [89]

El retroceso mecánico hace referencia a que un núcleo libre, durante la emisión o absorción de rayos gamma, retrocede debido a la conservación del momento lineal, de la misma forma como retrocede un fusil cuando dispara una bala, utilizando cierta cantidad de energía.

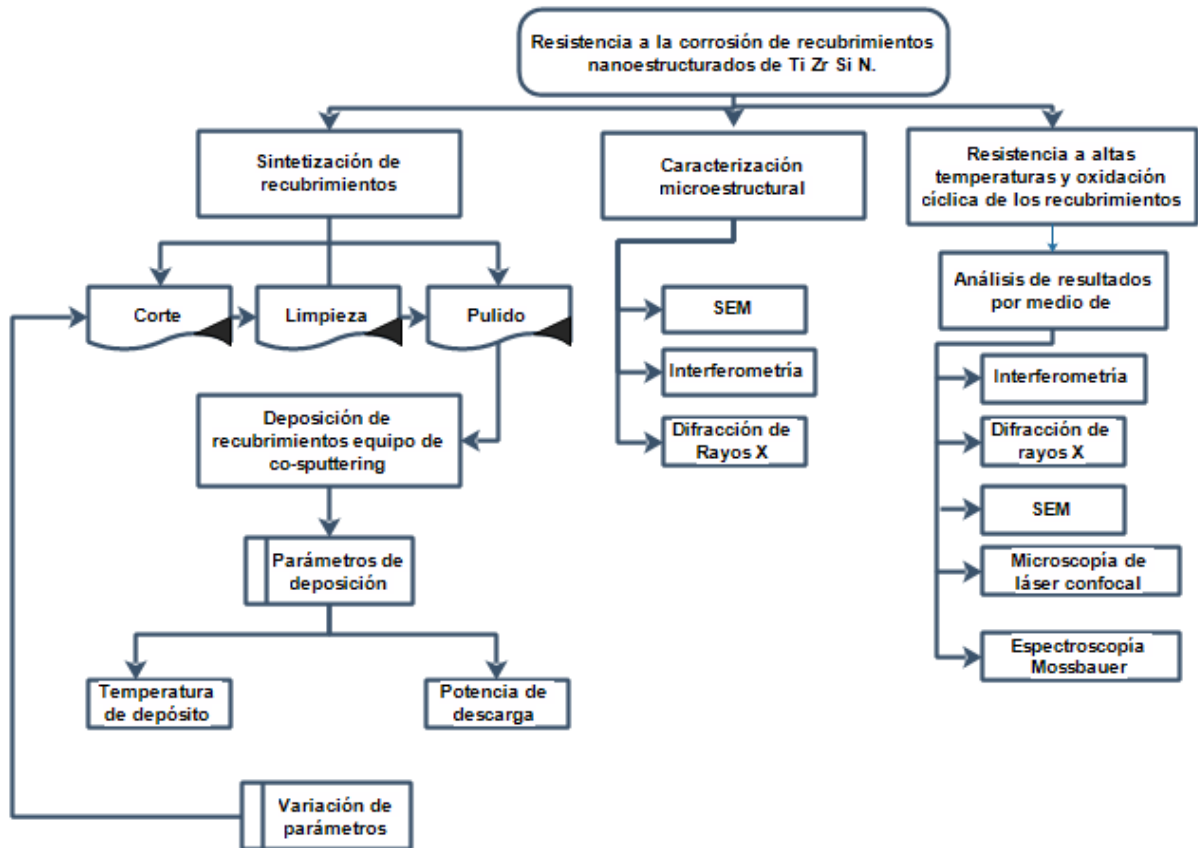
Así, si el rayo gamma emitido por el núcleo tiene menos energía de la necesaria para ser resonantemente absorbido por otro núcleo idéntico. De algún modo el rayo gamma emitido deberá tener una energía mayor de la necesaria para la transición energética, si desea compensar la energía perdida por su propio retroceso mecánico y el retroceso del núcleo que lo absorberá. Como los átomos están oscilando debido al movimiento térmico aleatorio, la energía del rayo gamma tiene un rango de valores dispersos causados por el efecto Doppler.

El gran aporte de Mössbauer consistió en establecer la condición necesaria para lograr absorción resonante de rayos gamma entre núcleos idénticos situados en una fuente y en un absorbente: cuando los átomos están ligados a la estructura cristalina de un sólido, la masa efectiva del núcleo es mayor.

La masa a retroceder es ahora comparable con la masa de todo el sólido, haciendo, la energía de retroceso y el rango de dispersión de esta muy pequeños en comparación con la anchura natural de línea de la transición nuclear dada por el principio de incertidumbre de Heisenberg.

Si la energía del rayo gamma es tal que el retroceso del átomo es muy pequeño como para excitar un fonón (estado cuantizado de vibración de la red cristalina) y retroceder todo el sistema, haciendo la energía de retroceso prácticamente cero, ocurre un evento que se conoce como absorción nuclear resonante libre de pérdidas, libre de retroceso o libre de fonones. En este caso, si el núcleo que emite y el núcleo que absorbe están en una matriz sólida los rayos gamma emitidos y absorbidos tienen la misma energía dentro de su margen de anchura natural y hay resonancia. La imagen 2-39 resalta los isótopos en los cuales se ha observado efecto Mössbauer.

Como la resonancia ocurre sólo cuando las energías de transición de los núcleos que emiten y absorben son iguales, el efecto es específico para cada isótopo (mismo número de protones, diferente número de neutrones) [5]. Sin embargo, los isótopos que pueden presentar eventos libres de fonones se limitan a aquellos cuyo primer estado excitado sea de muy baja energía, dado que sólo ocurre resonancia libre de pérdidas o efecto Mössbauer cuando los rayos gamma son de baja energía, rayos de mayor energía producen retrocesos



3.1 Sistema de Co-Sputtering

El depósito de los recubrimientos se realizó en el equipo de Co-Sputtering, el cual se encuentra ubicado en el laboratorio de tratamientos térmicos. Ver figura 3-2. El equipo cuenta con una fuente de potencia D.C., una fuente R.F., una cámara de alto vacío en acero inoxidable de 1m de diámetro y 80cm de altura compuesto por una cámara, una bomba turbo molecular con velocidad de bombeo de 10 m³/h y 1800 m³/h, dos bombas mecánicas de paletas rotativas; este sistema se encarga de hacer vacío de forma continua.

Además, cuenta con una fuente análoga que se encuentra conectada al porta sustratos y permite calentar las muestras hasta una temperatura de 600°C. Se cuenta con dos magnetrones, dónde se encuentran los blancos de Ti₅Si₂ y zirconio con una pureza del 99,99%. Posee un sistema para la medición de la presión en la cámara y los medidores de flujo para los gases utilizados en el proceso, dichos gases son argón de alta pureza y nitrógeno.

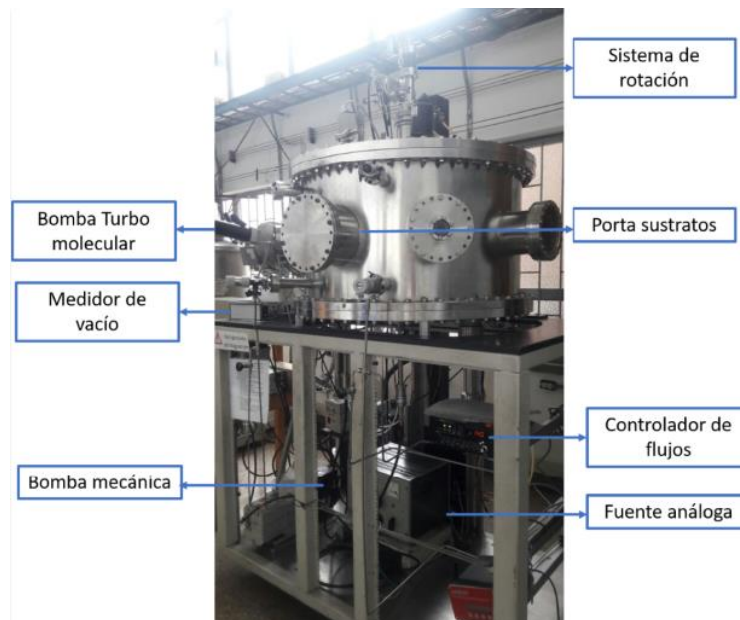


Figura 3-1. Sistema de co-sputtering.

En la tabla 3-1 se observan los demás componentes del sistema de magnetron reactivo mostrado en la figura 3-2.

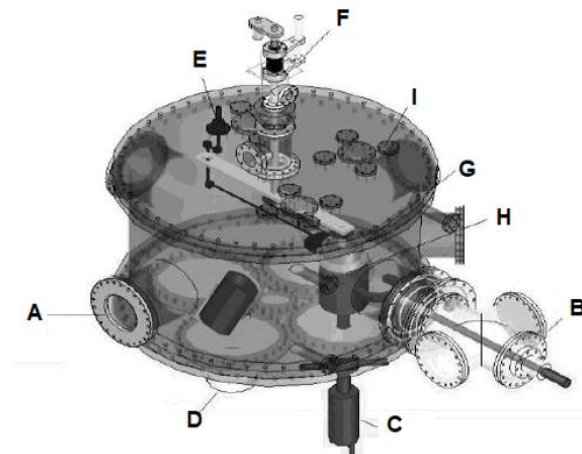


Figura 3-2. Esquema del sistema de magnetron reactivo [36]

Tabla 3-1. Componentes del sistema de magnetron reactivo

A. Entrada sistema de vacío	E. Shutter	H. Porta muestras
B. Pre-cámara	F. Sistema de rotación	I. Entrada para sensores de vacío
C. D. Magnetrones	G. Sistema de calentamiento	

3.2 Sustratos y preparación de muestras

3.2.1 Sustratos AISI SAE 316L

El 316L es un acero inoxidable austenítico de cromo-níquel que contiene molibdeno, esta adición aumenta la resistencia a la corrosión incluso en ambientes marinos, además mejora la resistencia a las picaduras de las soluciones de iones de cloruro, y proporciona una mayor resistencia a temperaturas elevadas. [90].

El 316L es una versión extra baja en carbono del tipo 316 que minimiza la precipitación de carburo debido a la soldadura; también reduce la posibilidad de corrosión para el uso de implantes médicos. Posee alta resistencia a la fluencia a temperaturas elevadas. Este último fue utilizado en esta investigación gracias a las características descritas. En la tabla 3-2 se muestra la composición del acero 316L.

Tabla 3-2. Composición general del acero 316L

C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
0.03%	17%	65%	2%	2.5%	12%	0.045%	0.03%	1%

Se adquirió una placa de 20cm de largo x20cm de ancho. Las probetas se cortaron con medidas 1.7 x 1.5 x 0.3 cm que se pulieron con lijas 80 120 240 320 400 600 1000 1500 2000 2500 y posteriormente Para dar un acabado espejo se usó una solución de alúmina (Al_2O_3) en agua como abrasivo, cuyo tamaño de grano fue de 0.05 μ m el cual se dispersó sobre un disco de paño que gira a 80rpm., luego se realizó la limpieza final de las probetas en el equipo de ultrasonido Branson 1510R-DTH, inicialmente con isopropanol y acetona durante cinco minutos cada una.

3.2.2 Sustratos Ti6Al4V

La aleación Ti-6Al-4V es un tipo de material avanzado con baja densidad (4.42 gr/cm³), alta dureza (Rockwell C: 36), excelente resistencia a la corrosión, buena soldabilidad y rendimiento a altas temperaturas, ha dado respuesta a la necesidad de compatibilidad en implantes para el cuerpo humano.

La aleación Ti6Al4V presenta diferentes tipos de microestructuras tales como laminar, equiaxial y martensítica. [91] Para la presente investigación se prepararon probetas de esta especificación, con diámetro 14mm y 3mm de espesor las cuales se pulieron y limpiaron de igual modo que las de acero 316L.

La composición esta aleación se describe en la tabla 3-3.

Tabla 3-3. Composición general de aleación Ti6Al4V

Al	V	C	Fe	O	N	H	Ti
6	4	0.03	0.1	0.15	0.01	0.003	balance

3.2.3 Sustratos de vidrio

Las piezas de vidrio se cortaron de 1.5 x 1.5 cm y fueron lavadas con agua destilada; para el depósito de los recubrimientos fueron lavadas nuevamente en isopropanol y acetona en el equipo de ultrasonido por 5 minutos.

3.2.4 Sustratos de silicio

Se cortaron sustratos de silicio altamente orientados (100) de 99.9% de pureza que se utilizaron para posterior al depósito, y determinar el espesor de los recubrimientos mediante perfilometría.

3.3 Depósito del recubrimiento

Las películas de Ti-Zr-Si-N se depositaron sobre sustratos de acero 316L, Ti6Al4V, silicio y vidrio mediante la técnica de co-sputtering, usando una mezcla de gases de nitrógeno y argón; variando condiciones de depósito como potencia de descarga y temperatura. El equipo de co-sputtering utilizado se muestra en la figura 3-3, el cual cuenta con un sistema de rotación dónde se encuentra ubicado el portasustratos y los sustratos que se van a recubrir; la fuente RF que se encuentra conectada con el blanco de Ti_5Si_2 y la fuente DC conectada al blanco de Zirconio.

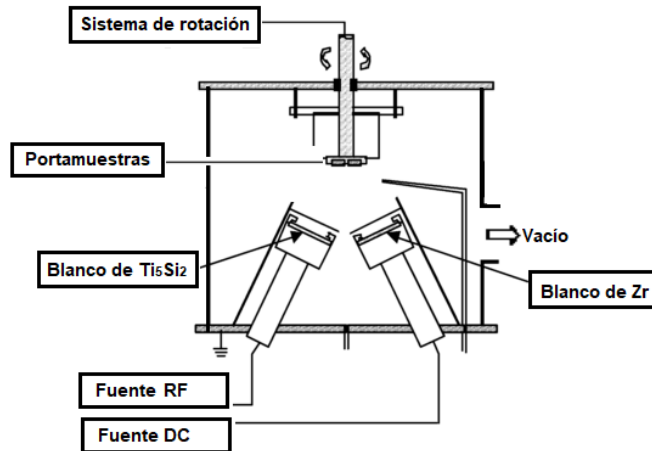


Figura 3-3. Representación esquemática del sistema de co-sputtering. Adaptado de [14]

Se realizó la descarga con tres potencias diferentes en la fuente RF con el fin de seleccionar la potencia que mejores resultados en cuanto a adherencia se dieran.

La velocidad de giro del portasustratos fue de 10rev/min lo cual garantiza la homogeneidad en el recubrimiento. La composición de fase del recubrimiento depende de la concentración de gas reactivo en el plasma de descarga del magnetrón. [92]

En la tabla 3-4 se muestran los parámetros de depósito utilizados en el presente trabajo:

Tabla 3-4. Parámetros de depósito utilizados

Parámetros fijos		Parámetros variables	
Presión base (mbar)	9.5×10^{-6}	Potencia RF (W)	130
Presión de trabajo	4.0×10^{-3}		150
Flujo de gases (sccm)	Ar:14 N ₂ :2		170
Tiempo (min)	60	Temperatura (°C)	280
Potencia DC (W)	200		150
Distancia sustrato blanco (cm)	10,16		T ambiente

3.4 Caracterización de los recubrimientos

Con el objeto de determinar las principales características físico-químicas de los recubrimientos obtenidos se realizaron las siguientes técnicas de caracterización:

3.4.1 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizó en el equipo X'pert Pro Panalytical con datos tomados en ángulo 2θ entre 10° y 120° , que utiliza un detector RTMS (Real Time Multiple Strip) con radiación $\text{CuK}\alpha$ una longitud de onda de 1.542\AA y un tamaño de paso de $0,0263^\circ$ en modo Bragg Brentano y haz razante; antes y después del ensayo de oxidación cíclica con el objeto de determinar las fases presentes.

Cuando una película cristalina se analiza con rayos X de longitud de onda corta, los planos de cristal pueden satisfacer las condiciones de difracción de Bragg dando un patrón de difracción. Este patrón de difracción puede usarse para determinar el espaciado del plano de cristal (y por lo tanto la fase de cristal), la orientación preferencial de los cristales en la estructura, la distorsión de red y el tamaño del cristalito. [93]

3.4.2 Espesor

La medida de espesor se realizó en el perfilómetro DEKTAK 150 con barrido de $1.500\mu\text{m}$ en el modo crestas y valles con una duración de 60 segundos, aplicando una fuerza de $2,50\text{g}$ y resolución de $0,056\mu\text{m}$ por muestra.

3.4.3 Adherencia

La adherencia de los recubrimientos obtenidos se analizó con el equipo CSM Revestest Xpress Scratch Tester, con una carga progresiva hasta un valor de 20N para determinar zonas de falla; con un indentador Rockweel C $200\mu\text{m}$ de radio; en una longitud de rayado de 9 mm en condiciones normales de temperatura y humedad relativa (20° y 50%).

3.4.4 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido utiliza electrones secundarios emitidos desde la superficie para formar la imagen, la intensidad y el ángulo de emisión de los electrones dependen tanto de la topografía de la superficie como del material. El ángulo de emisión se da en función de la morfología de la superficie, por lo que los electrones recogidos espacialmente permiten que se recoja y visualice una imagen de la superficie. La ampliación del SEM puede variar desde varios cientos de diámetros hasta un aumento $\times 250\,000$; la técnica tiene una alta resolución lateral y vertical. [94]

Para la presente investigación se utilizó el microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Seizz EVO MA10 para analizar la superficie de las películas obtenidas antes y después de realizado el ensayo, el cual utiliza un filamento en Tungsteno y un voltaje de 20Kv con la función de electrones retro-dispersados y secundarios para la magnificación en las pruebas iniciales. Para las pruebas finales se utilizó un microscopio marca FEI QUANTA 200, en modo de electrones secundarios en alto vacío y voltaje de 30KV. Se realizó el análisis de composición química cualitativa por medio microsonda de dispersión de energía EDS.

3.4.5 Microscopía de láser confocal

Los microscopios de láser confocal escanean muestras secuencialmente punto por punto, o múltiples puntos a la vez. La información de píxeles se ensambla en una imagen. Como resultado, adquiere secciones ópticas con alto contraste y alta resolución en x, y y z. [6] Para el análisis de topografía se utilizó el microscopio de láser confocal Zeiss LSM700 Zen 2009 que utiliza un láser de 405 μm , high path pasaaltos y un cutt off $\Lambda_c = 250$.

3.4.6 Interferometría

Los análisis de espesor de los recubrimientos obtenidos se obtuvieron utilizando el equipo de interferometría de luz blanca marca Contour GT-K, que utiliza el software Vision 64 el cual permite la toma de imágenes y datos obtenidos incluido el campo de visión de medición, la resolución lateral o la pendiente de opacidad de la superficie. Cuenta con una repetibilidad de RMS de $<0.03\text{nm}$ y una repetibilidad de sigma de altura de paso de $<0.1\%$.

3.4.7 Oxidación cíclica

El ensayo de corrosión se realizó en un horno invertido de ensayos cíclicos, en ambiente aire sin flujo de gases, con una temperatura de 600°C, en donde cada ciclo hace referencia a una etapa de calentamiento y una etapa de enfriamiento, que para este caso en específico fue de 60 min cada una de las etapas respectivamente y 16 minutos de estabilización para alcanzar la temperatura tal como se muestra en la figura 3-4.

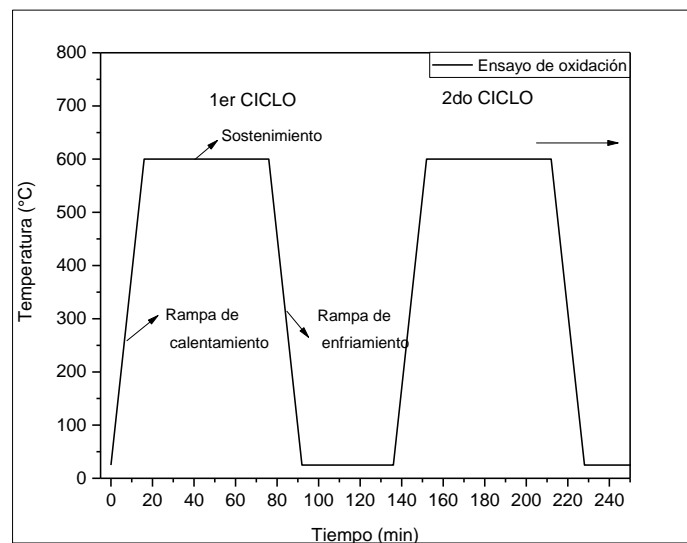


Figura 3-4. Ensayo de oxidación cíclica

El tiempo total de las pruebas fue de 300 ciclos, realizándose una toma de muestras con el fin de analizar pérdida de masa tanto del sustrato como el de los recubrimientos en los ciclos, 0, 5, 10, 25, 35, 50, 100, 150, 200, 300. La pérdida de masa fue medida con una báscula digital Symmetry Cole-Parmer con una precisión de 0.0001 gr. En la figura 3-5 se aprecia el horno descrito utilizado en el ensayo.



Figura 3-5. Horno de ensayos cíclicos. Adaptado de [95]

3.5 Diseño de experimentos

3.5.1 Diseño de experimentos 1 para determinar la mejor condición en función de la adherencia (prueba de scratch)

En este diseño experimental se tienen dos factores, un factor tratamiento y un factor bloque. El primer factor tratamiento es la variación de la potencia en la fuente RF la cual posee 3 niveles: 170W, 150W y 130W, el factor bloque es la temperatura de depósito, la cual tiene 3 niveles: ambiente (20°C), 130°C y 260°C. Se realiza un diseño factorial, el cual es una estrategia experimental que consiste en cruzar los niveles de todos los factores tratamiento en todas las combinaciones posibles.

Entre las ventajas de utilizar los diseños factoriales se encuentra, que permiten detectar la existencia de efectos de interacción entre los diferentes factores tratamiento y esta es una estrategia más eficiente que la estrategia clásica de examinar la influencia de un factor manteniendo constantes el resto de los factores [97]. Además, en el desarrollo de los experimentos la potencia DC fue fijada constante para todas las pruebas con un valor de 200 W. Las unidades experimentales corresponden a sustratos de acero 316L y sustratos de Ti6Al4V. Los experimentos se realizaron con dos replicas para cada caso y en cada una de ellas había dos repeticiones para cada sustrato. En la tabla 3-5 se ilustra dicho diseño de experimentos:

Material 1,2

Tabla 3-5. Diseño de experimentos para determinar la mejor condición de adherencia

RF (W)	TEMP AMBIENTE 20°C	TEMP 130°C	TEMP 260°C
170	I1A	I2A	I3A
	I2B	I2B	I3B
150	I4A	I5A	I6A
	I4B	I5B	I6B
130	I7A	I8A	I9A
	I7B	I8B	I9B

Convención: Intento1A=IA1

La mejor condición seleccionada de las 9 posibles fue aquella de 170RF con temperatura de depósito de 260°C

3.5.2 Diseño de experimentos 2 para encontrar la variación de masa en ensayos de oxidación cíclica

- **Variables Independientes**

Las variables independientes son las temperaturas a las que se realizaron los ensayos de corrosión, los sustratos con recubrimiento y sin recubrimiento.

- **Variables Dependientes**

Las variables dependientes son cambio composicional, microestructura, el volumen perdido y el coeficiente de fricción.

- **Constantes**

La composición de los recubrimientos y el espesor de 800 (+/-50nm).

- **Unidades Experimentales**

Las unidades experimentales son los recubrimientos crecidos sobre los dos tipos de sustratos, el primero de acero 316L de forma rectangular de 15mmx10mm y 3mm de altura y el segundo de Ti6Al4V de forma cilíndrica con un diámetro de 12mm y una altura de 3mm con un espesor de recubrimiento de aproximadamente 800nm.

- **Tratamientos**

Se requiere evaluar la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y el comportamiento como barrera térmica de recubrimientos de titanio-zirconio-silicio-nitrógeno TiZrSiN, obtenidos con co-sputtering. Por lo que los tratamientos son la cantidad de ciclos térmicos aplicados a las unidades experimentales.

- **Prueba Estadística Aplicada**

Se aplica un diseño de experimentos con mediciones repetidas ya que es un método que se aplica para experimentos donde se generan respuestas en unidades experimentales las cuales son medidas varias veces a través del tiempo.

En este caso las unidades experimentales (los recubrimientos) son expuestos al factor de interés (temperatura) y su respuesta al factor son medidas varias veces a través del tiempo (pérdida de masa).

Una de las ventajas de utilizar este tipo de diseño de experimentos es que el número de unidades experimentales es mínimo ya que eficiente usar una sola unidad experimental midiendo repetidamente una respuesta que usar varias unidades y medir sus respuestas y la segunda es la reducción de costos.[97]

La tabla 3-6 se utiliza para la recolección de datos medidos en cada tratamiento, en cada periodo para el estudio de cada temperatura, se dará en variación de la masa de las unidades experimentales en función del tiempo.

Tabla 3-6. Diseño de experimentos para tratamiento realizado en ensayo de oxidación cíclica

Ciclos 600°C	C10	T25	C50	C100	C200	C250	C300
Rec.1 sust1	I1A	I2A	I3A	I4A	I5A	I6A	I7A
Sustrato 1	I1B	I2B	I3B	I4B	I5B	I6B	I7B
Rec.1 sust2	I1C	I2C	I3C	I4C	I5C	I6C	I7C
Sustrato 2	I1D	I2D	I3D	I4D	I5D	I6D	I7D

NÚMERO DE RÉPLICAS EN CADA TRATAMIENTO

A fin de determinar el número de ensayos necesarios que se deben llevar a cabo se utiliza la siguiente ecuación [96];

$$n = \frac{Z^2 \sigma^2}{e^2} \quad \text{Ecuación 3 – 1}$$

Donde n es el número de repeticiones, Z el nivel de confiabilidad, e es el error experimental y σ es la desviación estándar. El valor de la desviación estándar se obtiene de una prueba piloto cuyos resultados son la variación de masa de probetas de acero AISI 316L sometido a corrosión a altas temperaturas durante 300 ciclos (cada ciclo corresponde a 60 minutos de calentamiento y 60 minutos de enfriamiento) a una temperatura de 600°C.

El valor de Z=1.96 (que da una confiabilidad del 95%, y fue obtenido de una tabla de distribución normal) y e=0.05 (error experimental de 5%); con estos valores y el de la desviación estándar obtenido, el número de repeticiones es 2,43 por lo tanto el número de repeticiones a llevar a cabo es de 2. Se aplica un diseño de experimentos factorial tipo a x b, el cual consiste en a x b tratamientos ya que permite estudiar simultáneamente los efectos de dos fuentes de variación.

El modelo estadístico de efectos para este tipo de diseño está dado por:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad \text{Ecuación 3 – 2}$$

$$i = 1, 2, \dots, a; j = 1, 2, \dots, b; k = 1, 2, \dots, n \quad \text{Ecuación 2 – 3}$$

Donde μ es la media general, α_i es el efecto debido al i -ésimo nivel del factor A, β_j es el efecto del j -ésimo nivel del factor B, $(\alpha\beta)$ representa al efecto de interacción en la combinación ij y ε_{ijk} es el error aleatorio que se supone sigue una distribución normal con media cero y varianza constante y son independientes entre sí. La hipótesis de interés para los efectos en el modelo es:

Ho= Efecto de recubrimiento es nulo (A)=0

Ha= Efecto de recubrimiento afecta la respuesta (A) diferente de 0

Ho= Efecto de ciclo térmico es nulo (B)=0

Ha= Efecto de ciclo térmico afecta la respuesta (B) diferente de 0

Para todos los análisis de varianza realizados en este trabajo se utilizó un nivel de confianza del 95%.

4 Resultados y discusión

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo de investigación se presentan a continuación:

4.1 Caracterización de los sustratos

Se analizó la composición química del sustrato de acero 316L mediante el método de chispa. Los resultados se encuentran en la tabla 4-1.

Tabla 4-1. Composición acero inoxidable AISI 316L

	%C	%Mn	%Ni	%Cr	%Si	%Mo	%P	%S
Chispa 1	0.028	1.484	10.139	16.34	0.509	2.086	0.031	0.001
Chispa 2	0.022	1.504	10.310	16.586	0.504	2.055	0.033	0.002
Chispa 3	0.029	1.514	10.265	16.913	0.517	2.082	0.034	0.002
Promedio	0.026	1.501	10.238	16.613	0.510	2.074	0.032	0.002

Se analizaron los sustratos de acero 316L y Ti6Al4V por medio de la técnica de difracción de rayos X, cuyos resultados se encuentran en la tabla 4-2

De acuerdo con [98] el sustrato de acero 316L presenta picos de difracción en 43.7°, 50.8°, 74.4°, 90.7°, que se corrobora con información adicional de otros autores [99], [100]. Los primeros son consistentes con los picos obtenidos de acuerdo con el ángulo barrido en las muestras analizadas correspondientes con los planos (111), (200) y (220), coincidentes con la carta cristalográfica JPDS 00-033-0397 mostrados en la figura 4-1.

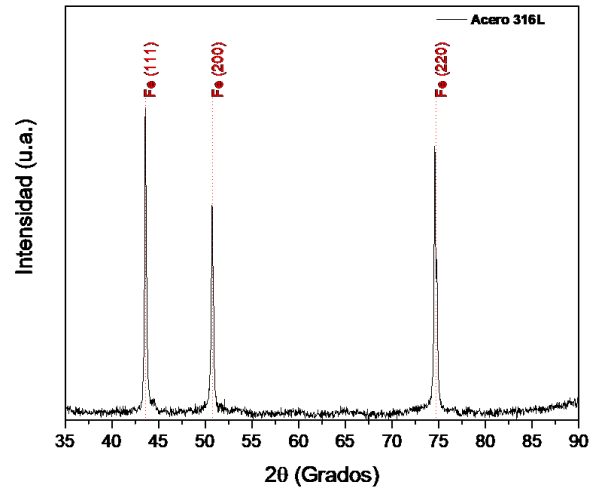


Figura 4-1. Patrón difracción rayos X para sustrato AISI 316L

La estructura cristalina de la aleación de Titanio Ti6Al4V al igual que 316L se determinó por difracción de rayos X. Ésta presenta una estructura hexagonal α -Ti y una cubica β -Ti. En la figura 4-2, se indica que en el patrón se detectan picos definidos de las dos fases, tanto alfa α -Ti en las posiciones 35.45°, 38.62°, 40.51°, 53.05°, 63.25°, 74.87°, 76.92° y 78.01° para los planos (100), (002), (101), (102), (110), (220), (112) Y (201) respectivamente, así como la fase β -Ti se ubicó en pico 70.75° [101,102,103]. Estas señales de difracción corresponden a la carta JPDS 01-089-5009 para este material.

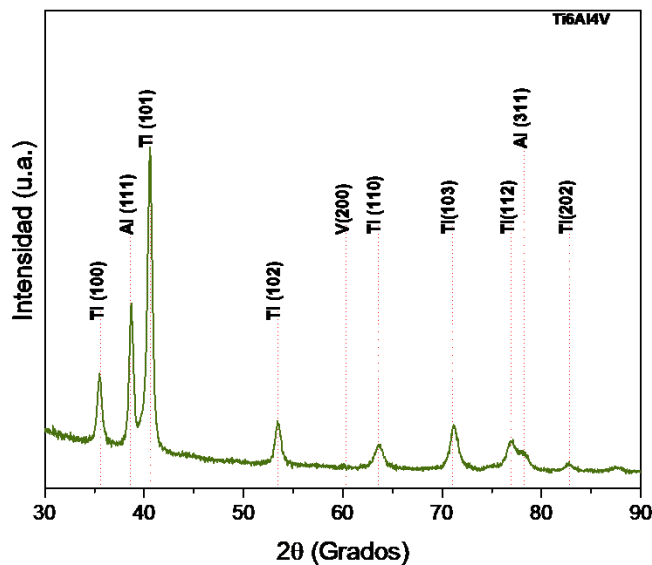


Figura 4-2. Patrón difracción rayos X para sustrato de Ti6Al4V

4.2 Pruebas preliminares

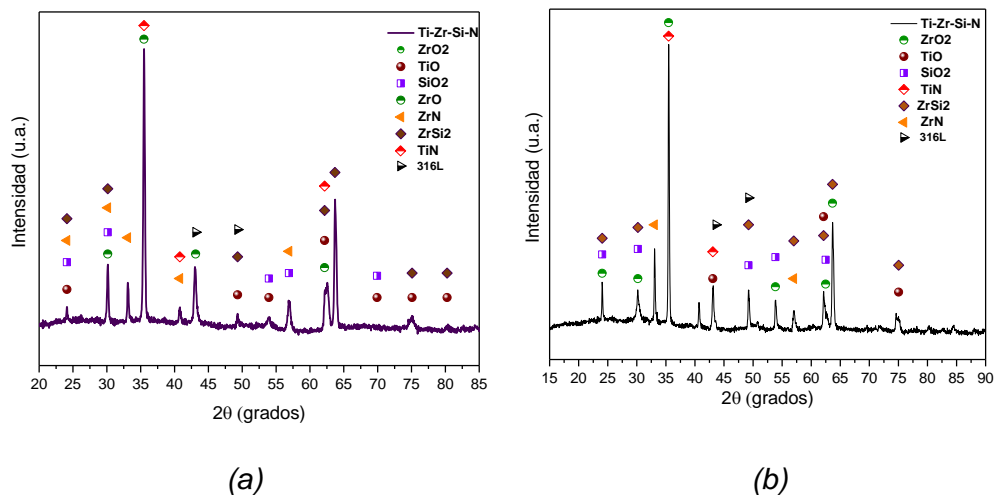
Inicialmente se desarrollaron pruebas preliminares para determinar el comportamiento del recubrimiento de Ti-Z-Si-N depositado sobre el sustrato de 316L desde su producción hasta su oxidación a altas temperaturas.

4.3 Evaluación del comportamiento a la oxidación de los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N

En la figura 4-3 se observa los patrones de difracción de rayos x para recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados sobre sustratos de acero 316L después de realizarse el ensayo de oxidación a altas temperaturas para los ciclos definidos.

Inicialmente se encuentra el análisis a 50 ciclos con picos de difracción correspondientes al recubrimiento y la formación de óxidos como productos de corrosión tales como TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 debido al ensayo de oxidación realizado. A los 100 y 200 ciclos la presencia de óxidos se hace más relevante debido al tiempo que los sustratos permanecieron en el horno.

A 300 ciclos debido a la corrosión, se encuentra gran parte de ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 puesto que la presencia de óxidos aumenta a medida que aumenta el tiempo de oxidación cíclica, donde el crecimiento de la capa de dichos óxidos corresponde a un comportamiento controlado por la difusión en estado sólido [37].



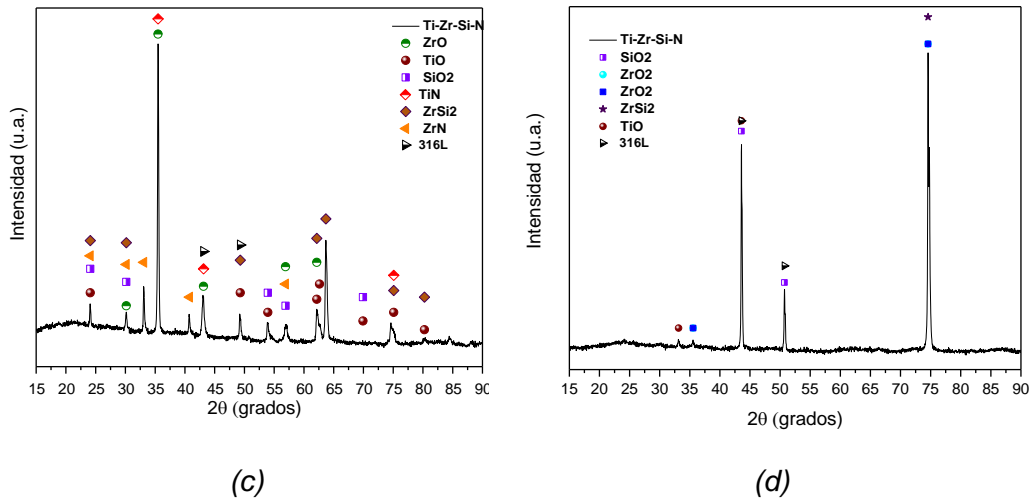


Figura 4-3. Análisis DRX para recubrimientos preliminares (a) 50, (b) 100, (c) 200, (d) 300 ciclos

La figura 4-4 muestra la caracterización del recubrimiento por microscopía electrónica de barrido, dónde es evidente la aparición de grietas en el recubrimiento, después de estar sometido a oxidación cíclica, de acuerdo con los análisis realizados se puede inferir que los recubrimientos Ti-Zr-Si-N protegen el sustrato de manera consistente hasta aproximadamente 150 ciclos y disminuyen la difusión de especies hacia el interior de complejo sustrato/recubrimiento como se muestra indica en la parte (a) y (b) puesto que existe un crecimiento de la costra de óxido; adicional a esto, los recubrimientos tienen la capacidad de aislar y proteger al sustrato y su pérdida de masa es mayor después de aproximadamente 300 ciclos hasta la finalización del ensayo de oxidación cíclica.

También se puede determinar la velocidad de crecimiento y la morfología de la capa de óxido generada, por tanto, es posible saber el mecanismo de formación de capa o las especies que se difunden fácilmente a través de la misma.

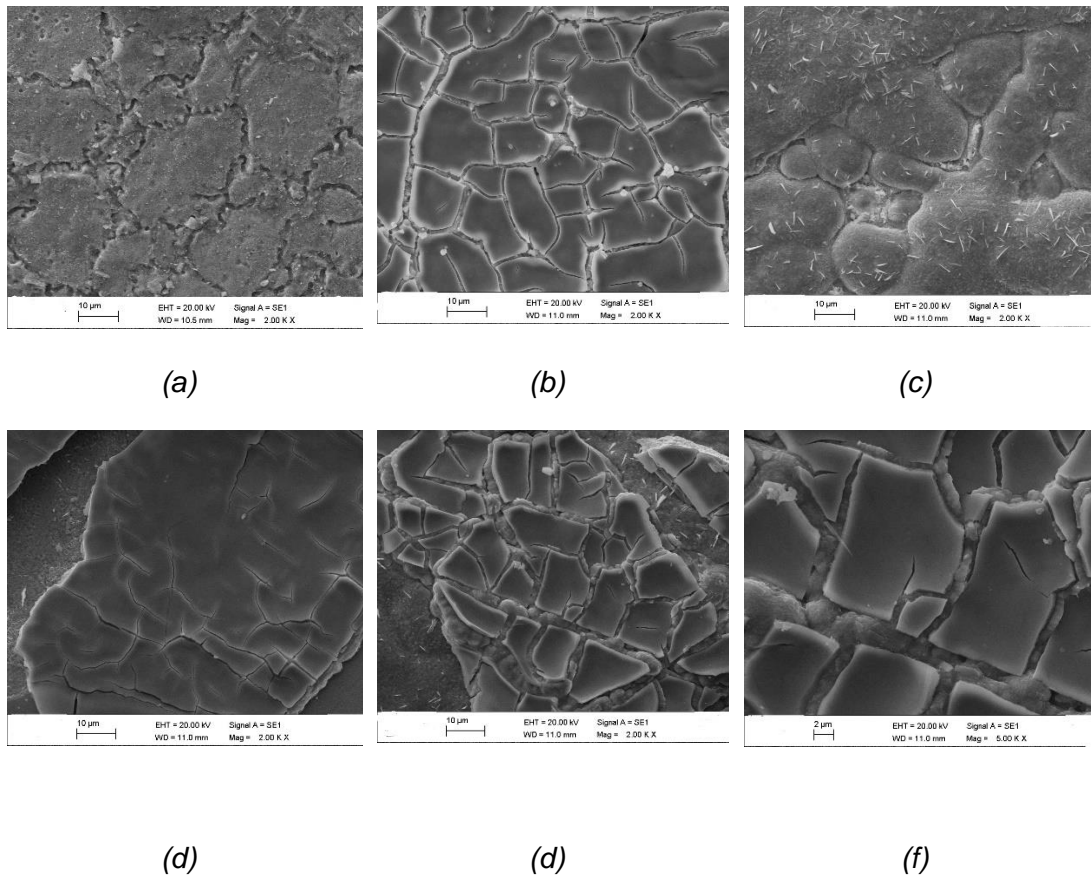


Figura 4-4. Imágenes SEM de pruebas preliminares de oxidación a altas temperaturas. (a) 50 (b) 100 (c) 150 (d) 200 (e) 300 (f) acercamiento 300 ciclos

En la figura 4-4 parte (c) se evidencia la aparición de ciertas laminillas así como una degradación del recubrimiento, debido a que esta imagen se tomó a los 150 ciclos del ensayo de oxidación cíclica; se observa el efecto de la temperatura en la película delgada, la cual actúa como una barrera de protección que va desapareciendo después de estar sometida a calentamiento y enfriamiento, en las figura (d) hay una descamación total del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N, dónde se observa que el agrietamiento es mayor en función al aumento de los ciclos.

De igual manera influye la diferencia de los coeficientes de dilatación térmico entre el sustrato y el recubrimiento, así como la fatiga térmica y el crecimiento de los óxidos; en (f) se hace un acercamiento dónde se puede observar que el estado de las capas generadas se fracturan de manera consecutiva debido a las fluctuaciones térmicas inducidas durante el proceso de oxidación, éste hecho produce rutas de fácil acceso para el oxígeno y favorecen el proceso de degradación del material [104].

En la figura 4-5 se puede observar la topografía de la superficie del sustrato con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N con productos de corrosión en función del aumento de tiempo y un aumento en la rugosidad superficial. En el proceso de oxidación cíclica, la ganancia de peso incrementa con el aumento del tiempo de exposición del material, frente a una temperatura elevada. (105), generando tensiones posiblemente a causa de esfuerzos térmicos a las que fueron expuestas las muestras.

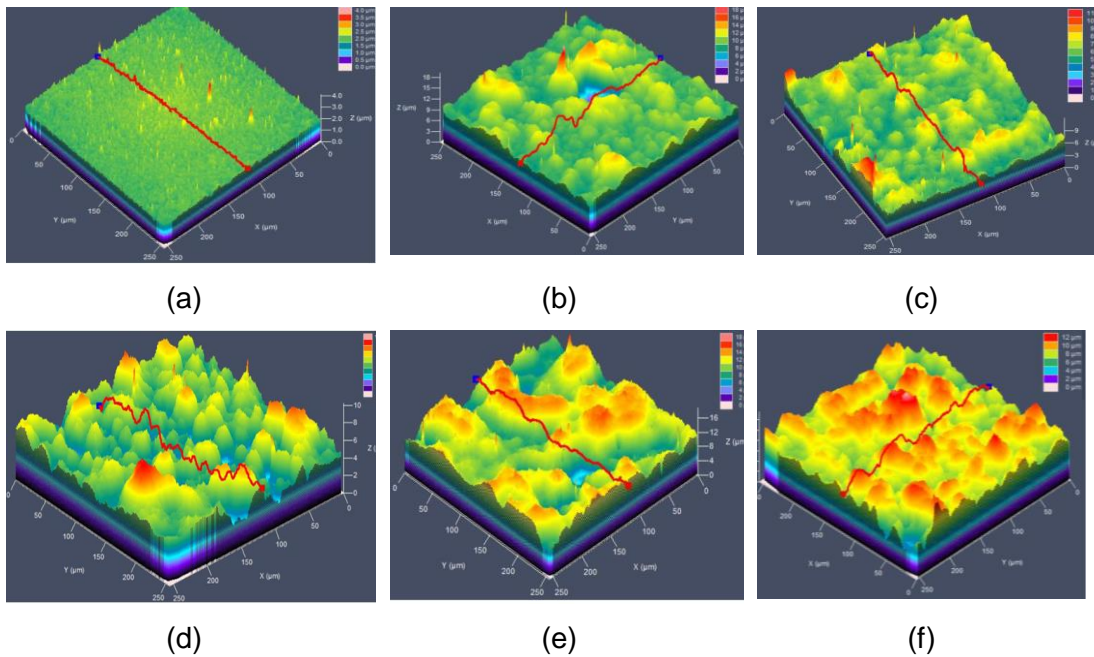


Figura 4-5. Cálculo de rugosidad en los recubrimientos sometidos a corrosión térmica (a) 50 (b) 100 (c)150 (d)200 (e) 250 (f)300 ciclos de corrosión térmica

En la figura 4-5 parte (a) la superficie analizada es homogénea puesto que inicialmente han pasado 50 ciclos de corrosión a altas temperaturas y la superficie tiende a estar uniforme, en la figura (b) a 100 ciclos la rugosidad es baja pero las apariciones de productos de corrosión nacientes están representados por pequeños picos en color naranja; en las figuras (c) y (d) aumentan los productos puesto que los ciclos de corrosión también han aumentado, finalmente en la parte e y (f) la superficie está cubierta totalmente por la capa de oxidación que se generó en el ensayo.

4.4 Pruebas Finales: Efecto de las condiciones de fabricación, sobre la microestructura y composición química de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N

Cuando se realiza un recubrimiento a una pieza o elemento es importante establecer una caracterización en aspectos como morfología, microestructura y topografía, con el fin de hacer comparaciones con otros parámetros iniciales, y precisar datos que definen la calidad del recubrimiento. En la figura 4-6 se muestran los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados sobre sustratos de acero 316L (derecha) y Ti6Al4V (izquierda).

Los recubrimientos mostrados se depositaron con la mejor condición obtenida de acuerdo a los parámetros de temperatura (260°C), potencia de descarga (170W) descritos inicialmente y el ensayo de adherencia realizado; para posteriormente someterlos al ensayo de oxidación cíclica y evaluar su comportamiento frente a altas temperaturas.

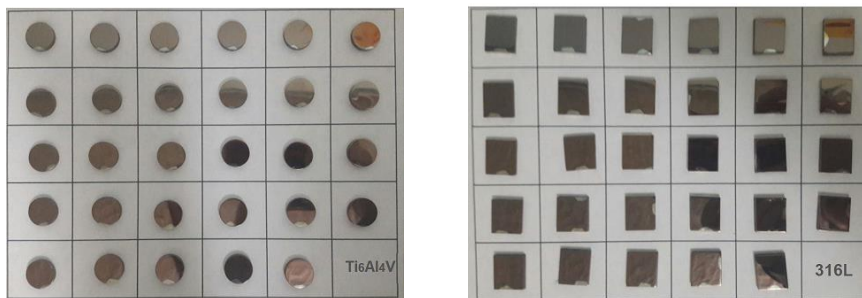


Figura 4-6. Probetas de Ti6Al4V y 316L con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N

4.4.1 Espesor de las películas de Ti-Zr-Si-N

Se realizaron 3 mediciones sobre el escalón marcado sobre los sustratos de silicio con el recubrimiento depositado con el objeto de determinar la tasa de depósito. En la figura 4-7 se indica la medición para el recubrimiento depositado con la mejor condición descrita anteriormente, el resultado indica que el espesor del recubrimiento se encuentra en 600nm.

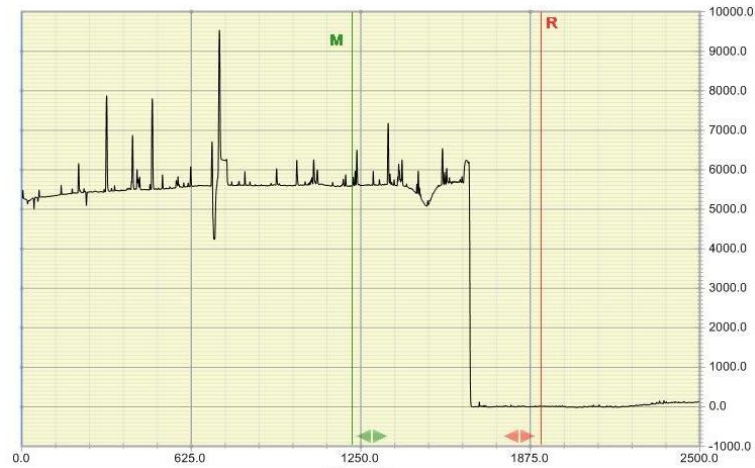


Figura 4-7. Diagrama de perfilometría de recubrimiento de Ti-Zr-Si-N con potencia 170W 60V.

En la figura 4-8 se observan los espesores obtenidos de acuerdo con la potencia y temperatura de depósito de los recubrimientos, para esto se llevaron a cabo 3 mediciones en distintos puntos a lo largo de la huella dejada por la cinta de cobre que permitió la formación del escalón. Para una potencia de 170W el espesor varió entre 662nm - 536nm indicado en la parte (a), para 150W entre 566 - 515nm (b), y finalmente para una potencia de 130W varió entre 420 - 481nm (c). La tasa de crecimiento de espesor en función del tiempo se determina para un tiempo de 60 minutos dónde la tasa de depósito es 110.3A/min para una potencia de 170W, 94.3 A/min para 150W y 80.1 A/min para 130W.

Es posible asumir de acuerdo con los resultados obtenidos que debido a una mayor potencia incrementa el espesor de la película (mayor espesor para potencia de 170W y menor para 130W). Los análisis realizados a los recubrimientos indican que se mantiene un espesor del mismo orden de magnitud para las películas depositadas. Es importante resaltar que estas descargas se realizaron con un tiempo de 45 minutos. Después de obtener la mejor condición los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N definitivos se depositaron en un tiempo de 1 hora.

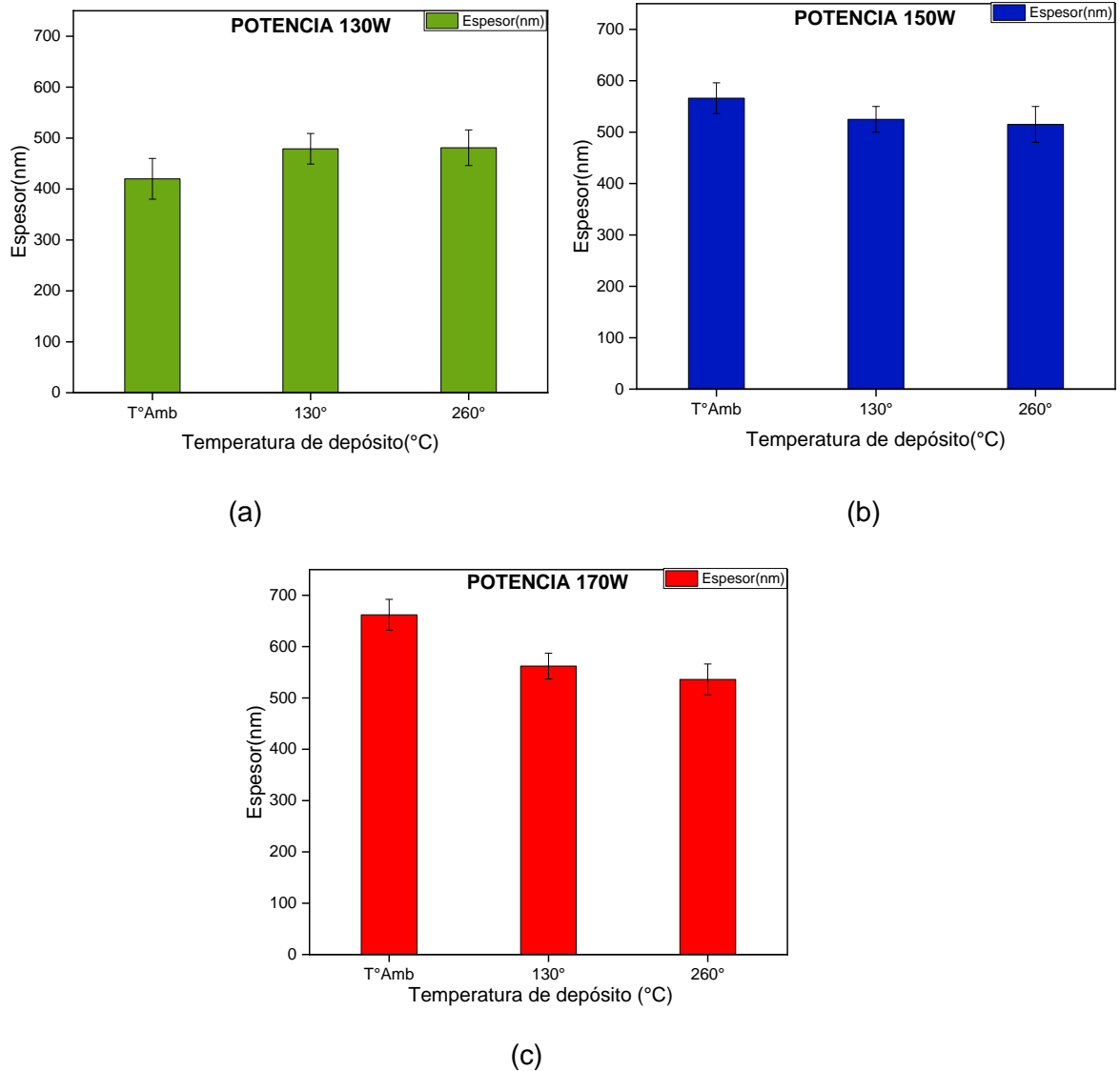


Figura 4-8. Espesor de los recubrimientos de acuerdo con las condiciones de depósito (a) 130W, (b) 150W, (c) 170W.

4.4.2 Microestructura de las películas de Ti-Zr-Si-N

En la figura 4-9 se muestran los difractogramas obtenidos para las diferentes condiciones de deposición, con variación de potencia y temperatura. En estos, se observan picos en las posiciones 2θ 35,125°, 39,954°, 58,975°, 75,215° correspondientes a la formación de la solución sólida (Ti, Zr) N, lo cual concuerda con otras investigaciones [8,9,21].

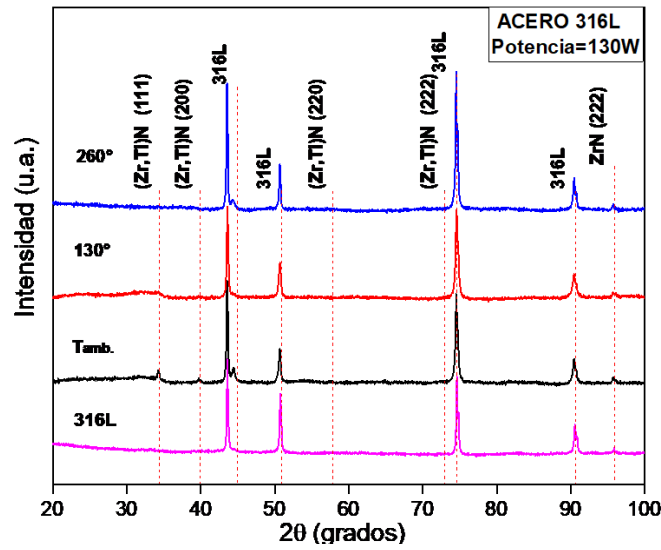
Los picos de difracción aumentan o disminuyen su intensidad en función del valor de la variación de la potencia de la fuente RF a 130W (a), 150W (b), 170W (c) y la temperatura de deposición del recubrimiento a ambiente, 130°C y 260°C.

El ensanchamiento en los picos puede generarse por una superposición generada por las estructuras de TiN y TiZrN en la orientación (111) que indica la sustitución del titanio por el zirconio en la estructura cristalina del TiN. [106]. Existen diversos factores que influyen en la intensidad de las líneas de difracción tales como: factor de polarización, de estructura, factor de absorción, de multiplicidad, de temperatura. De este modo, el ancho y forma de los picos son resultado de combinación de factores instrumentales y factores basado en la microestructura de la muestra.

A su vez, la posición intermedia de los picos de difracción entre los de ZrN y TiN con cartas cristalográficas (JC PDS 350753) (JC PDS 381420) respectivamente, indican que esta fase pertenece a la solución sólida (Zr, Ti) N. [21, 57]. Los demás picos mostrados en las figuras corresponden a señales propias del sustrato. En el caso de recubrimientos depositados a temperatura ambiente tienen un mayor pico de intensidad en algunas zonas, pero todos reflejan una microestructura cristalina.

De acuerdo con *Lin Huang et al* [107], el patrón de difracción de rayos X para el (Ti-Zr)N muestra una orientación fuerte (111) puesto que para producir nitruros del IV grupo de metales de transiciones esta es la tendencia. En el análisis de las muestras por DRX que se indican en la figura 4-10 los difractogramas tienen picos de difracción ZrN (111) y TiN (111) indicando una orientación (111) esto debido a las condiciones de deposición en las que la energía de deformación es dominante en comparación con la energía superficial [108]

Adicional a esto, el desarrollo de la textura (111) en las películas finas depende de la relación entre el átomo energético y el flujo metálico [109], y como consecuencia sobre la presión parcial del gas reactivo, así como en la potencia de descarga aplicada. Por otro lado, la incorporación de silicio en los recubrimientos basados en ZrN aumenta la dureza de las películas, mejora la resistencia a la oxidación y reduce el coeficiente de fricción de las películas [110]



(a)

Trabajos realizados indican que los fragmentos de patrones de DRX para películas depositadas a 260°C muestran un intervalo en el ángulo 32-34° [8]. Para *Sobol et al* [21] los resultados para el recubrimiento de Ti-Zr-Si-N revelan un estado cristalino de fase con un conjunto de picos de difracción característicos de la red fcc, dónde no hay detección de nitruro de silicio como una fase separada, lo cual puede asociarse a un bajo contenido de silicio, e incluso concluir que aún en condiciones de equilibrio el silicio es prácticamente insoluble en nitruro de titanio y nitruro de zirconio.

Los datos experimentales de varios autores demostraron que el sistema Zr-Si-N estaba compuesto por dos fases ZrN y (Si, Zr) N [6]. Es posible suponer que la adición de Ti a este sistema permitiría obtener varias fases: nc-ZrN / a- Si₃N₄ y nc-TiSi₂ con concentraciones definidas de Si y N. [111]

Los patrones de rayos X de revestimientos aplicados sobre sustratos de acero exhiben claramente reflejos de difracción correspondientes a una solución sólida (Zr, Ti) N basada en ZrN con una red cúbica del tipo NaCl. [13]

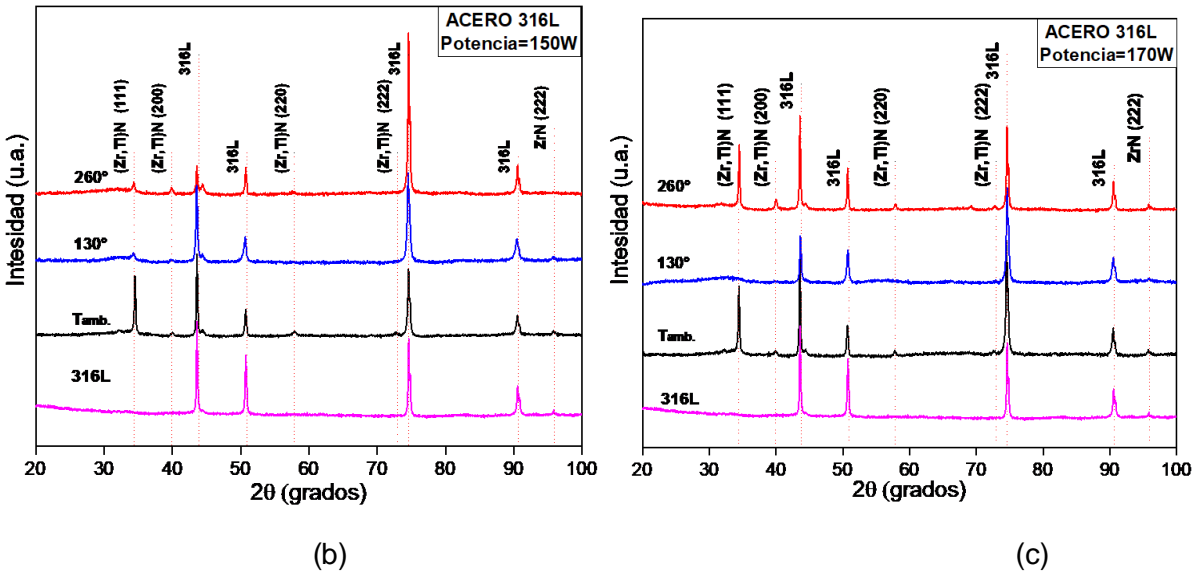


Figura 4-9. Difractograma de rayos X Ti-Zr-Si-N en sustratos de 316L, para diferentes temperaturas. (a) 130W, (b) 150W, (c) 170W.

La variación en los difractogramas obtenidos en función de la variación de la potencia RF se pueden relacionar adicionalmente con el trabajo de *Martin et al* [25] donde describe que cuando se agrega silicio a la película, los picos de difracción se vuelven más débiles, en este caso la variación en la potencia de la fuente RF directamente relacionada con el blanco de Ti_5Si_2 .

En la tabla 4-2 se observa el tamaño de cristalito del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N, para una potencia de 130W, donde se evidencia que para el plano (111) el tamaño varía entre 20 y 22nm esto se puede relacionar con el trabajo de *Pogrebnyak et al* [18] donde describe que debido a un incremento de la temperatura en el proceso de deposición el tamaño de los cristalitos aumenta de 15 a 25nm. En tabla 4-2 y 4-3 se describe el tamaño de cristalito y deformación para una potencia de 150W y 170W.

Se determina el tamaño de cristalito también en el plano (200) donde, para una potencia de 130W, 150W Y 170W en el sustrato de acero 316L, el promedio es de 18,5nm, 16,8nm, 18,48nm respectivamente. Se realizó el análisis en este pico puesto que existen varias investigaciones realizadas para este recubrimiento en el ángulo 2θ señalado. [9,20,21].

Estos resultados se asocian con el trabajo de *Lin et al* [107] dónde describe que los tamaños de grano para películas nanoestructuradas se encuentran en el rango de 9-19nm dependiendo de los parámetros de deposición, así como para *Saladukhin et al* [8] en donde el tamaño de cristalito disminuye de 20 a 4nm en relación con el aumento de la cantidad de silicio depositado.

Tabla 4-2. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Potencia:130W

Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
Temp. Amb.	111	18,4316	3,4289
130°C	111	21,0917	3,24745
260°C	111	20,1941	3,0649
Temp. Amb.	200	16,4166	2,8062
130°C	200	20,5711	3,5299
260°C	200	21,0700	3,6042

Tabla 4-3. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Potencia:150W

Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
Temp. Amb.	111	23,188	3,5519
130°C	111	23,238	3,5370
260°C	111	25,194	3,8196
Temp. Amb.	200	16,227	2,7319
130°C	200	16,916	2,90148
260°C	200	17,259	2,95748

Tabla 4-4. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Potencia:170W

Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
Temp. Amb.	111	20,372	3,1373
130°C	111	21,220	3,2517
260°C	111	23,379	3,6900
Temp. Amb.	200	18,392	3,161
130°C	200	18,005	3,099
260°C	200	18,146	3,165

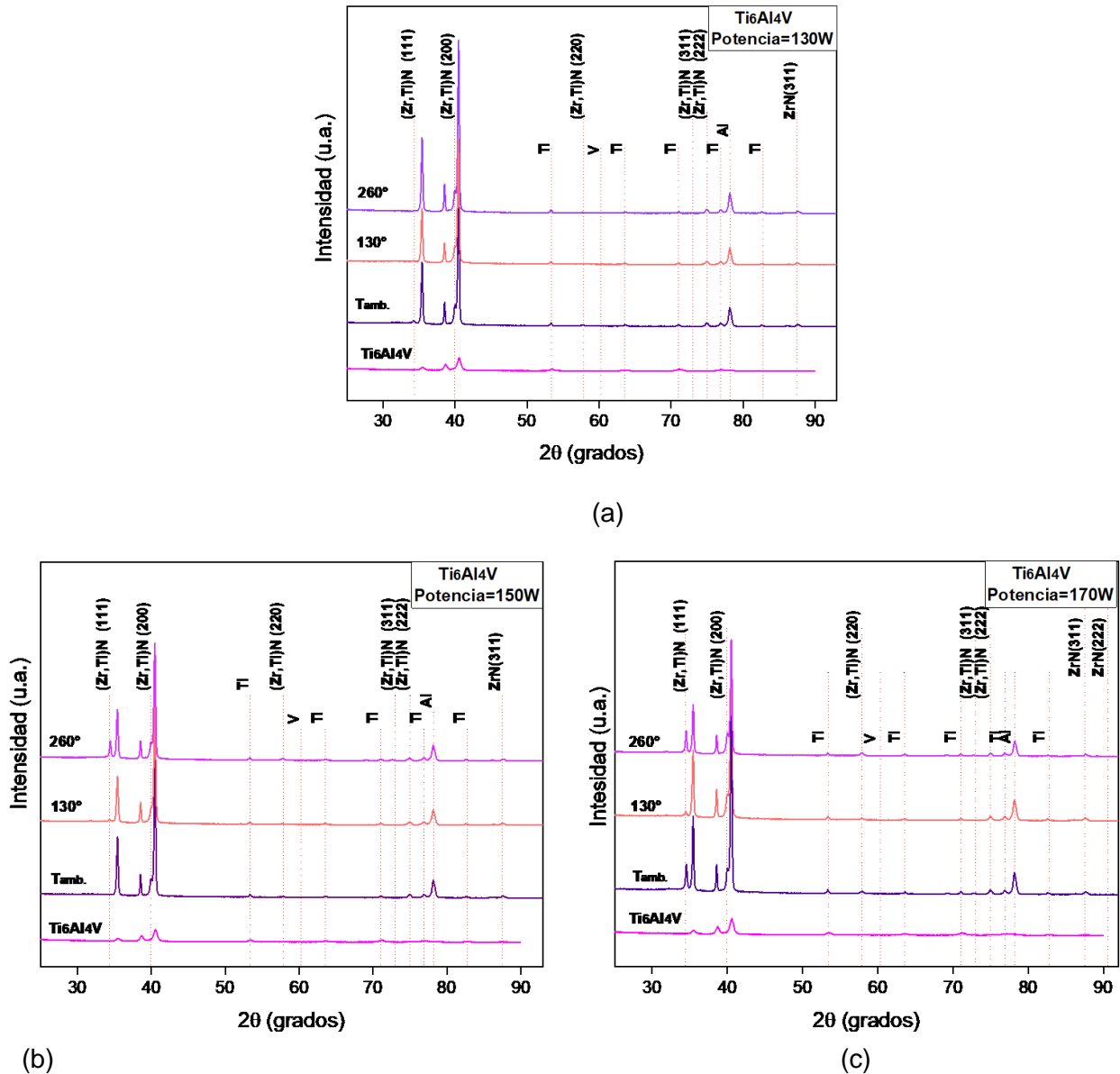


Figura 4-10. Difractograma de rayos X Ti-Zr-Si-N en sustratos de Ti6Al4V, para diferentes temperaturas. (a) 130W, (b) 150W, (c) 170W.

Según *Van Landeghem et al* [104], el nitruro de silicio puede precipitar en dos fases cristalinas de estequiometría idéntica conocidas como α -Si₃N₄ y β -Si₃N₄ ambas conocidas como nitruro de silicio en bloque que se dan en condiciones experimentales específicas. La precipitación amorfa inicial conduce a una evolución de la morfología y la estabilización de la estructura que permite una cinética de cristalización lenta. En la mayoría de los casos, se podría obtener una mejora significativa de la dureza por encima de 10 GPa controlando el grosor de la capa de Si₃N₄ en comparación con la película de capa única individual. [112].

En el presente trabajo no se encontraron las fases cristalinas del Si_3N_4 puesto que las condiciones en las que el autor trabajo son diferentes a las que se desarrollan en esta investigación, pero es importante tenerlo en cuenta para futuras condiciones de trabajo.

De acuerdo a la bibliografía revisada, no existe ningún trabajo dónde la deposición del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N se haya realizado sobre sustratos de Ti6Al4V; en los difractogramas para diferentes potencias nuevamente se aprecian los picos de difracción correspondientes al recubrimiento del presente caso de estudio.

Algunas intensidades en los difractogramas mostrados que se encuentran en función de la potencia de la fuente RF son mayores que otras, pero al igual que con el sustrato de 316L, todos reflejan una microestructura cristalina.

En la tabla 4-5 se describe el tamaño de cristalito para el recubrimiento de TiZrSiN depositado sobre el sustrato de Ti6Al4V dónde se aprecia un cambio en los resultados, estos se puede relacionar con el trabajo de *Sobol et al* [21] donde describe que el cambio en el tamaño promedio de los cristalitos fue de 25nm y esto pueden ser causado por la disminución en los contenidos de titanio y silicio; en este caso nuevamente por la variación de potencia en la fuente RF directamente asociada con el blanco de Ti_5Si_2

Tabla 4-5. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: Ti6Al4V, Potencia:130W

Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
Temp.Amb.	111	23,8486	3,6491
130°C	111	25,2911	3,8656
260°C	111	25,2928	3,8683
Temp.Amb.	200	13,42252	2,2977
130°C	200	14,51856	2,4709
260°C	200	13,77883	2,3672

Tabla 4-6. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: Ti6Al4V, Potencia:150W

Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
Temp. Amb.	111	22,5578	3,44913
130°C	111	20,3579	3,360003
260°C	111	21,9626	3,35573
Temp. Amb.	200	16,48054	2,7701
130°C	200	15,86178	2,7107
260°C	200	16,49414	2,719

Tabla 4-7. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: Ti6Al4V, Potencia:170W

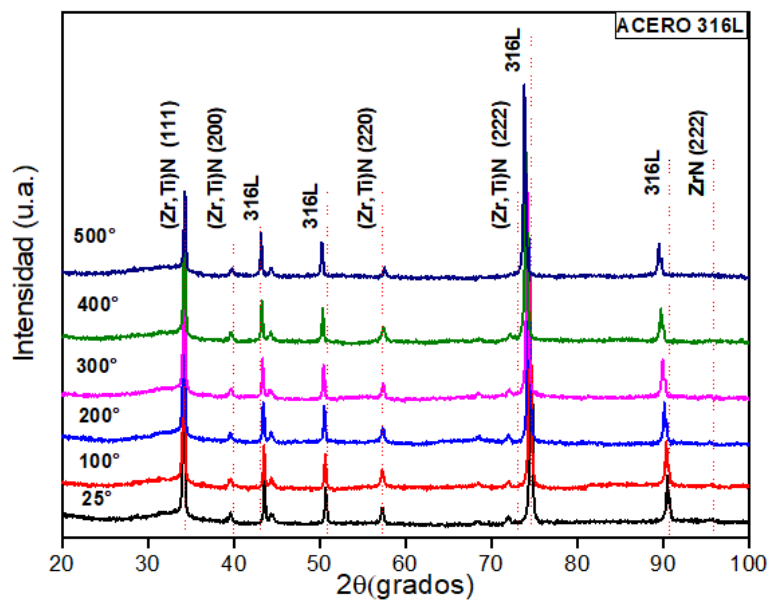
Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
Temp. Amb.	111	21,4001	3,7519
130°C	111	20,8559	3,1737
260°C	111	24,5472	3,7519
Temp. Amb.	200	21,6818	3,7301
130°C	200	20,5811	3,5317
260°C	200	22,1484	3,7107

Se realizó un calentamiento sobre el sustrato de 316L para evaluar la evolución cristalina perteneciente al recubrimiento de Ti-Zr-Si-N, hasta una temperatura de 1100°C y se tomaron difractogramas para variaciones de temperatura cada 100°C. En la figura 4-6 (a) se muestran los difractogramas donde aparecen los picos correspondientes del recubrimiento para temperaturas hasta 500°C dónde permanecen con una variación mínima de intensidad y puntos de intensidad descrito anteriormente como (Ti,Zr) N y TiN con carta cristalográfica PDF 01-087-0633.

Estos análisis de difracción de rayos X mostrados en la figura 4-11 que se obtuvieron sometiendo las muestras de Ti-Zr-Si-N depositada sobre acero 316L a determinadas temperaturas (controladas), comprueban, que la reacción sufre una transformación/transición de fase al elevarse la temperatura de modo gradual y enfriarse. Como se puede ver en la figura 4-6 (b) desaparecen picos que corresponden al recubrimiento y aparecen productos de oxidación.

De acuerdo con los análisis de caracterización se evaluó el efecto generado por la temperatura y la potencia de descarga en la microestructura de la película delgada.

Para temperaturas superiores a 500°C el recubrimiento de Ti-Zr-Si-N presenta otros picos de difracción, de acuerdo con el análisis realizado para este, hay una coincidencia de varios picos correspondiente con la estequiometría Fe_2O_3 con carta cristalográfica PDF01-088-2359, así como formación de óxidos como ZrO_2 con picos definidos en las posiciones 2θ 29.869 ° y 50.06°, los cuales corresponden a la fase tetragonal de ZrO_2 en planos (101)(200), otros óxidos como TiO , SiO_2 , Fe_3TiO_3 con cartas cristalográficas, PDF 01-077-2170, PDF 01-070-2539, PDF 01-075-1211 respectivamente.



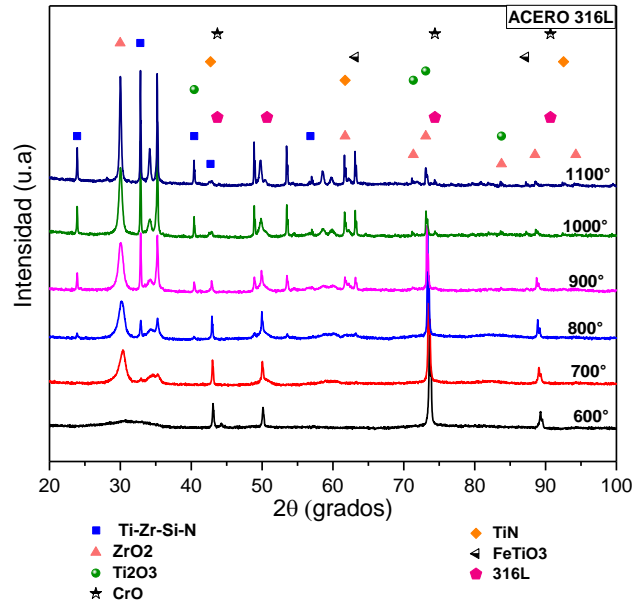


Figura 4-11. Patrones DRX del recubrimiento Ti-Zr-Si-N con calentamiento del sustrato hasta los 1100°C, con variación de temperatura cada 100°C.

En la tabla 4-8 se detallan los óxidos formados del patrón de difracción mostrado en la figura anterior, a medida que la temperatura iba aumentando, dentro de los que se encuentra óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de cromo, FeTiO₃.

Tabla 4-8. Óxidos formados de acuerdo a patrón DRX figura 4-11.

Fase	2θ	Fase	2θ	Fase	2θ
ZrO ₂	29,978	TiO ₂	23,905	FeTiO ₃	63,157
	61,721		32,83		87,195
	71,353		40,437	CrO	43,7
	73,0897		42,735		74,4
	83,777		56,827		90,7
	88,511				
	94,27				

Hasta 500°C hay presencia del pico principal tomado para el análisis ubicado en la posición 2θ=39,954, por tanto, se realizó el análisis de tamaño de cristalito y resultado de microdeformación en función de cada uno de los difractogramas obtenidos para los planos [111] y [200], los cuales se encuentran en la tabla 4-9.

Tabla 4-9. Tamaño de cristalito recubrimiento TiZrSiN, sustrato: 316L, Temperatura variable

Asignación	Plano	Tamaño cristalito (nm)	ϵ (nm)
25°	111	25,2732	3,8358
100°	111	21,9532	3,3402
200°	111	23,1735	3,5268
300°	111	21,9556	3,3442
400°	111	24,5393	3,7388
25°	200	20,6157	3,5172
100°	200	20,6086	3,5066
200°	200	21,1204	3,6041
300°	200	21,6770	3,7036
400°	200	20,6209	3,5249

La microestructura puede modificarse por la temperatura del sustrato, la difusión superficial de los átomos, el bombardeo iónico, la incorporación del átomo de impurezas entre otros.

Se hizo la evaluación de la microestructura del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N en función de los parámetros de deposición, para elegir los parámetros óptimos y realizar el ensayo de oxidación cíclica.

Para ello se realizó la caracterización por microscopía electrónica de barrido, dónde se observa una superficie lisa con baja contenido de defectos y baja rugosidad como se observa en la figura 4-12 (a), (c), (d), (e), se observan algunos defectos como poros y aglomeraciones que se puede asociar con el crecimiento de la película en la parte (b), (f) y (g) que corresponden a una potencia de descarga RF.

A través de espectrometría de energía de dispersión EDS se encontraron porcentajes de elementos propios del sustrato como hierro, cromo y níquel; a su vez se evidencia la presencia del recubrimiento depositado con los elementos de Ti, Zr, Si, N en diversas cantidades.

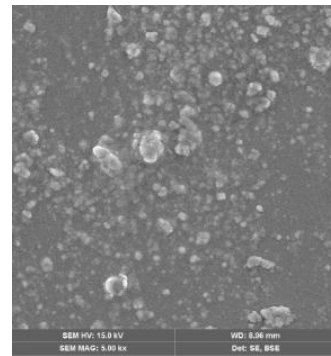
De acuerdo con el trabajo de *Pogrebnyak et al* [18] se indica la composición química sobre una sección transversal del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N, los espectros indican que la concentración de nitrógeno fue aproximadamente 3.16% a 4.22% la de Silicio e 0.98% a 1.03% en peso, el de Titanio fue de 11.78% a 13.52%, Zr=73.90 a 77.91%.

Estos resultados se pueden relacionar con la presente investigación puesto que el zirconio obtuvo el mayor porcentaje en concentración atómica y normal, el titanio se encuentra en el rango de de 3 -15%.

La cantidad de nitrógeno es alta lo que permitió la formación de nitruros con Zr, Ti o solución sólida (Zr,Ti)N, lo cual es consistente con los resultados obtenidos por sonda EDS de acuerdo con *P. Martin et al 2005* [25] los mecanismos de crecimiento de la película pueden variar por el hecho de que no solo se deposita una especie desde la fuente, adicional a esto pueden ocurrir procesos adicionales que cambien las características del depósito. La movilidad de las especies depositadas sobre el sustrato también es crítica y depende de la energía de las especies incidentes, la temperatura del sustrato, el bombardeo iónico, la morfología y limpieza del sustrato, las reacciones interfaciales en la superficie, el ángulo de deposición y la rotación del sustrato, así como la adhesión depende también de estos factores.

Composición química por EDS para recubrimientos de Ti-Zr-Si-N

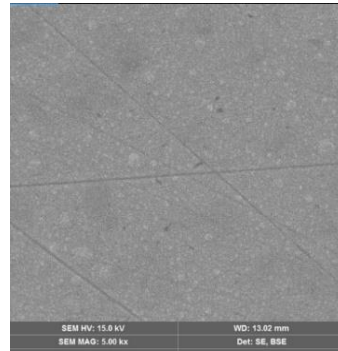
130W Tamb	
Elemento	% at
Fe	43.10
Cr	12.75
Ni	5.14
Si	1.36
Ti	3.21
Zr	32.60



150W Tamb	
Elemento	% at
Fe K	41.16
Cr K	12.53
Ni K	4.96
Si K	3.45
Ti K	5.99
Zr K	30.10



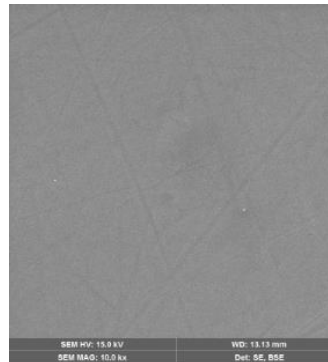
170W Tamb	
Elemento	% at
Fe K	37.39
Cr K	11.66
Ni K	4.67
Si K	3.58
Ti K	7.39
Zr K	32.41



130W T=130°	
Elemento	% at
Fe K	48.60
Cr K	13.66
Ni K	5.88
Si K	2.23
Ti K	3.76
Zr K	25.2



150W T=130°	
Elemento	% at
Fe K	47.54
Cr K	13.61
Ni K	5.99
Si K	2.80
Ti K	5.26
Zr K	24.80



170W T=130°	
Elemento	% at
Fe K	30.18
Cr K	9.52
Ni K	4.35
Si K	4.02
Ti K	15.46
Zr K	25,7



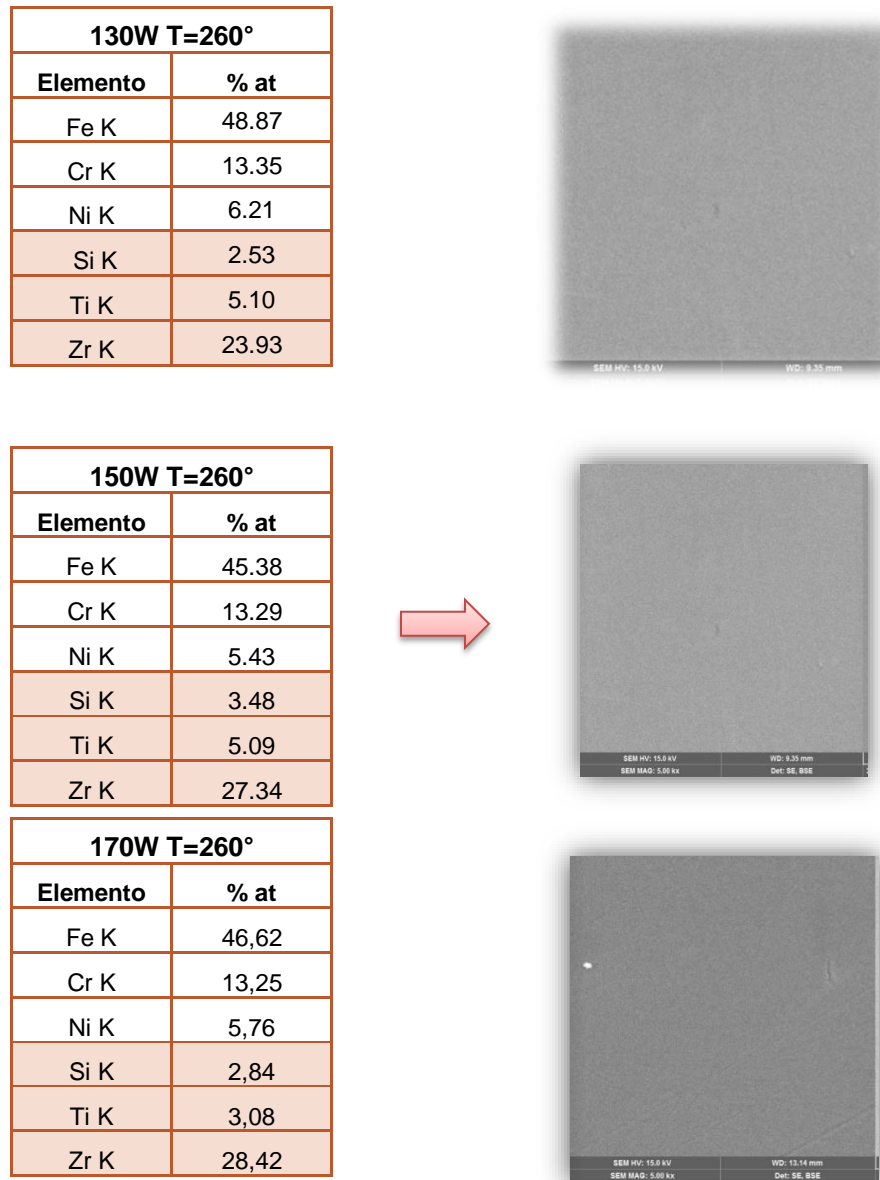


Figura 4-12. Imagen por microscopía electrónica de barrido SEM y Composición química por EDS para diferentes potencias y temperaturas de descarga.

Así como la microestructura del recubrimiento que se deposita en los procesos de deposición atómica depende de cómo se incorporan los datos de la estructura existente y puede cambiar con cada capa atómica depositada, se puede concluir por inspección visual que los recubrimientos presentaron una morfología superficial con estructura compacta, lisa y homogénea, sin grietas y se observaron algunos microporos, y en ningún caso se presentó delaminación del recubrimiento.

En la figura 4-13 se observan las micrografías de la sección transversal del recubrimiento de TiZrSiN depositado sobre el sustrato de silicio, donde claramente se evidencia la capa de la película delgada con una compactación fuerte con pocos vacíos microestructurales y una zona de crecimiento de capas en función de la potencia de descarga.

En la parte (a) se encuentra el recubrimiento depositado a 170W 260°C donde se observan el mecanismo de crecimiento columnar del recubrimiento con una estructura compacta, en la parte (b), (c) las condiciones fueron 170W 130°, 150W, 130° donde se ven algunos defectos superficiales como poros asociados a las condiciones de depósito, y en la parte (d) con 130W y T ambiente se observa que la capa es mas delgada que las otras, debido a que el tiempo de depósito fue menor para esta condición debido a que la respuesta de la fuente no permitió continuar con la deposición y se finalizó antes del tiempo estimado.

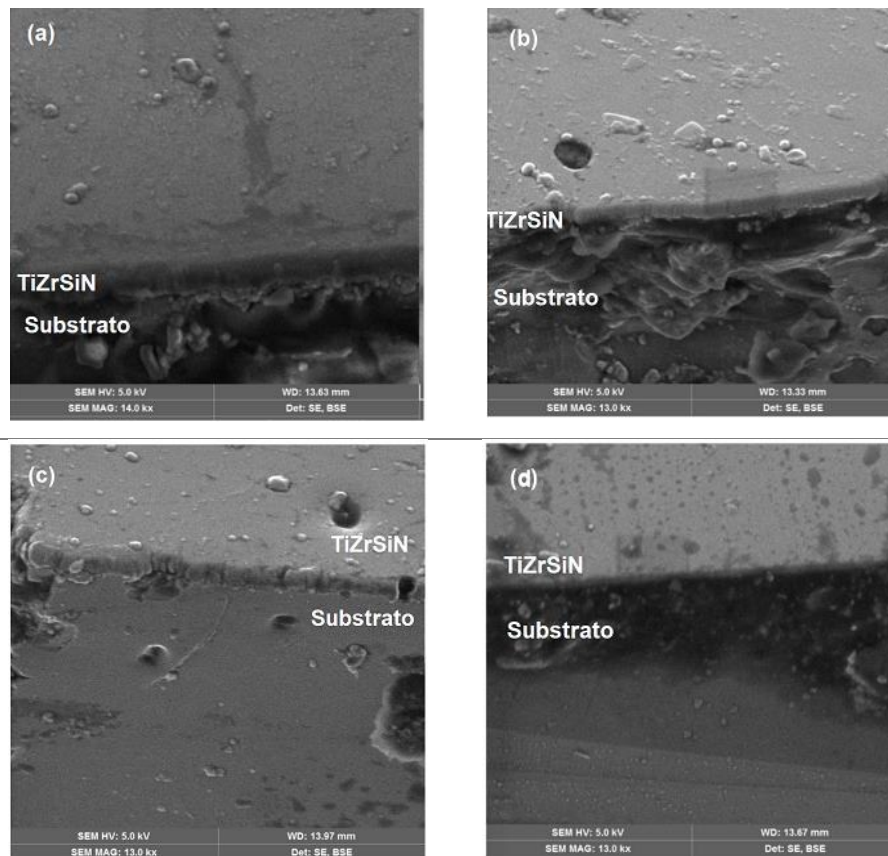


Figura 4-13. Micrografías SEM de la sección transversal de la microestructura de la película de Ti-Zr-Si-N en función de la potencia RF de descarga y temperatura. (a) 170W 260°, (b) 170W 130°, (c) 150W, 130°, (d) 130W, Tamb.

4.4.3 Rugosidad del recubrimiento

La rugosidad promedio superficial varía en función a la temperatura de depósito del recubrimiento de acuerdo con la gráfica 4-14 para el sustrato de acero 316L dónde se indica que para una potencia de 170W la rugosidad se encuentra en un rango entre 4-13nm, para 150W la rugosidad se encuentra entre 6-14nm y a 130W la rugosidad se encuentra entre 7-14nm, estimando un promedio de 13nm.

En el caso del sustrato de Ti6Al4V para el mismo recubrimiento el valor de rugosidad aumenta de manera considerable que se encuentra en el rango de 15-39nm para una potencia de 170W, de 10-36nm para 150W y 7-25nm para 130W tal como se indica en la figura 4-15.

El valor tomado para el análisis es Ra, que hace referencia a la desviación media aritmética de la topografía de la superficie en referencia a alturas relativas al plano que contiene al eje de inclinación de la muestra.

Se puede concluir adicionalmente que no hay un cambio significativo en la rugosidad de las muestras analizadas, puesto que se encuentran en un rango promedio, lo que puede ser por una muy buena eficiencia en la formación de material de tipo cerámico.

De acuerdo con *Pogrebnyak et al* [18] los resultados para la superficie de rugosidad no excede los 25nm para recubrimientos de Ti-S-Si-N depositados sobre acero policristalino; a su vez el trabajo de *J.L. Guerra* [28] señala que la medida de rugosidad obtenida para recubrimientos de TiSiN sobre sustrato de acero inoxidable 304 tiene un promedio de 24nm, atribuyéndolo a una mejor combinación entre el crecimiento de monocapas, nucleación y crecimiento de islas que provocan una mayor coalescencia entre estas, lo cual se puede asociar con los resultados obtenidos en la presente investigación de acuerdo con los valores de rugosidad obtenidos tal como se describió anteriormente.

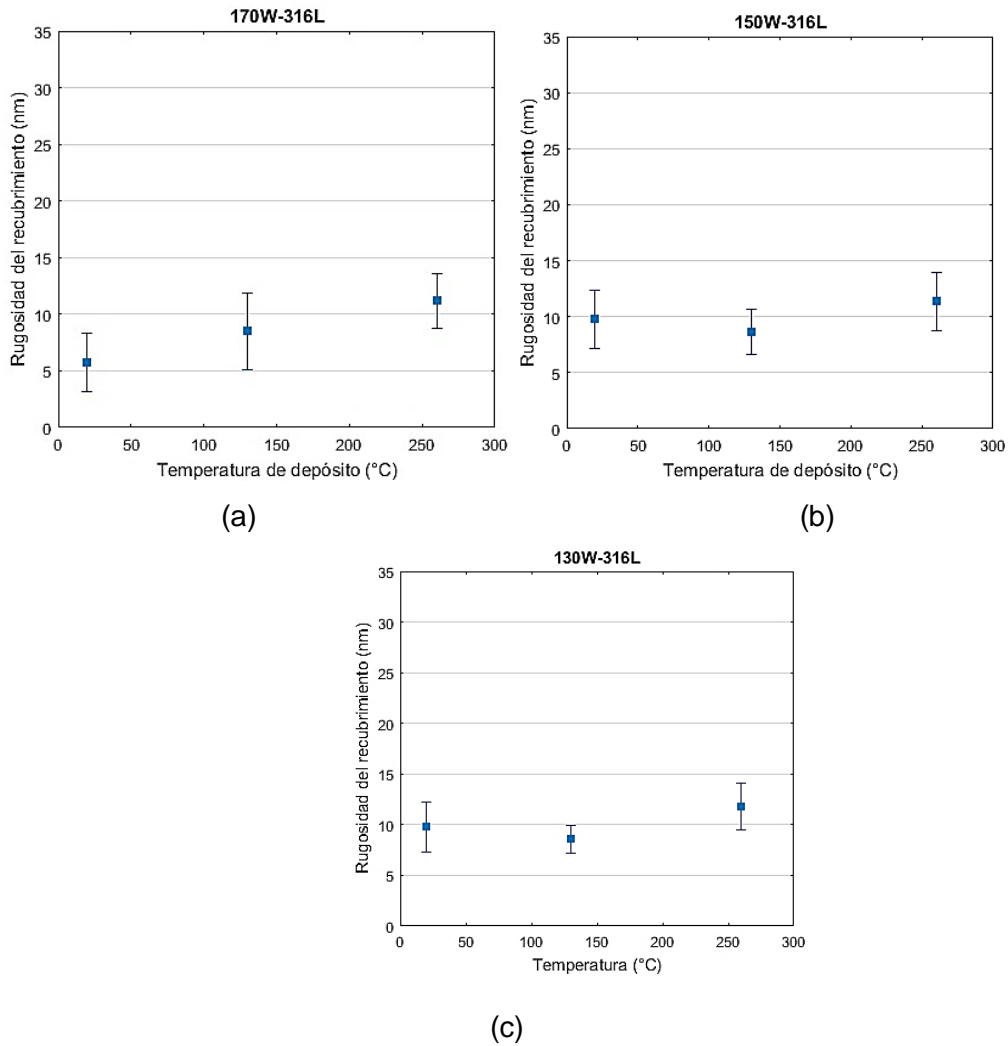
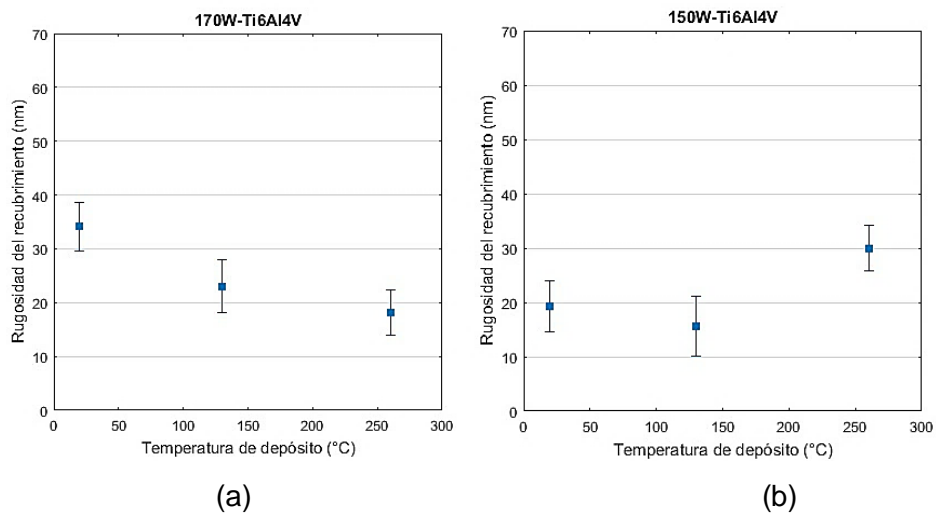
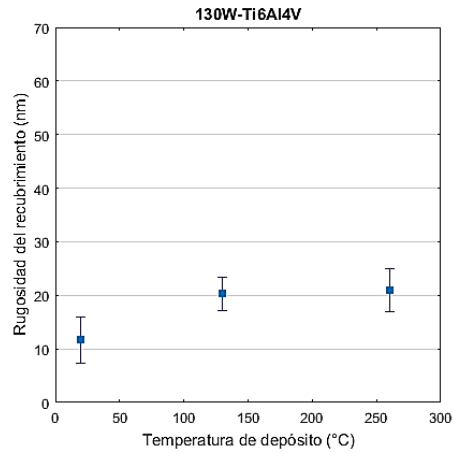


Figura 4-14. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N para sustrato de 316L con potencia RF de (a) 170W (b) 150W (c) 130W





(c)

Figura 4-15. Medidas de rugosidad de recubrimientos de Ti-Zr-Si-N para sustrato de Ti6Al4V con potencia RF de (a) 170W (b)150W (c) 130W

Estos resultados los podemos relacionar con *Gómez et al* [57] donde describe que los recubrimientos de TiZrN muestran una elevada rugosidad, esto se debe a que el flujo de nitrógeno hace que la energía libre de Gibbs sea selectiva en la formación de la aleación de Ti-Zr-N disminuyendo la nucleación de islas que interaccionan en la densificación del recubrimiento.

4.4.4 Prueba de adherencia

En las siguientes figuras se muestran las pruebas de rayado para los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados sobre sustratos de acero 316L y Ti6Al4V para los diferentes parámetros de depósito y el sistema óptimo que se eligió a partir de estas pruebas para realizar los ensayos de oxidación cíclica.

En las figuras se indican las cargas críticas de la falla (L_{C1}) y adhesiva (L_{C2}), así como diferentes grietas transversales a la dirección de rayado. Estos valores se hallaron a partir de la zona donde la carga adopta un comportamiento independiente del coeficiente de fricción: en el punto de carga crítica L_{C1} se presenta una deformación elasto-plástica y posiblemente las primeras cargas grietas o microfisuras (falla cohesiva). La carga crítica L_{C2} es el punto en el cual se presenta la delaminación del recubrimiento.

Se han encontrado ejemplos de los modos de falla observados para películas de nitruro de titanio [133]. De acuerdo con S.J. Bull [102] se realizó una evaluación aproximada de la tenacidad a la fractura de las fases del material del recubrimiento estudiado e indica que el nitruro de zirconio es un material más resistente que el nitruro de titanio y genera menos agrietamiento.

▪ SISTRATOS DE 316L

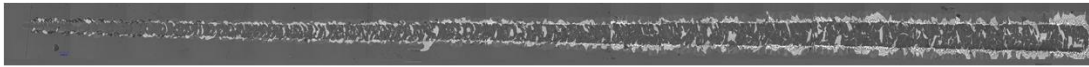


Figura 4-16. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C.

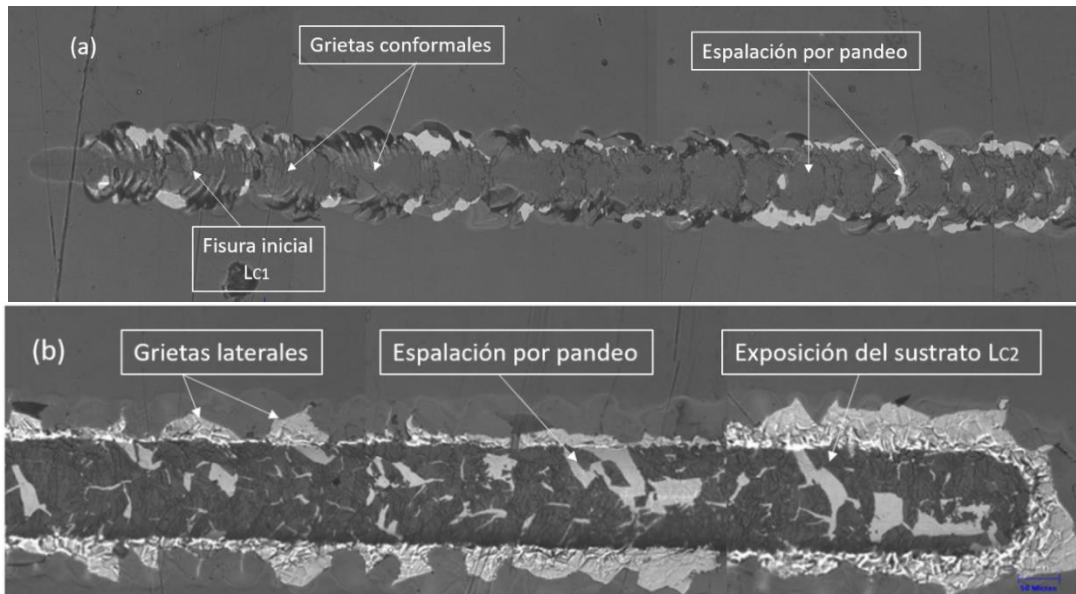


Figura 4-17. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). **(a)** Falla Inicial, **(b)** Falla Total.

En la figura 4-17 (a) se muestra la primera zona de la huella de rayado de la película de Ti-Zr-Si-N dónde aparecen grietas paralelas al movimiento del indentador, así como espalación por pandeo en varias partes de la muestra, con pequeñas zonas de astillamiento sobre los límites de la huella y grietas conformales mostrado en la norma ASTM C1624 [113].

El desprendimiento de la película se da en la zona inicial de la prueba lo que indica que la adherencia no es la óptima a una carga de falla cohesiva $Lc1 = 1,2N$. En la figura 4-17 (b) se observa la marca dejada por el indentador y marcas de astillamiento

por pandeo, la falla por adhesión se da en $Lc2=2,9N$ la cual se da por delaminación causado por el estado de esfuerzos generado por la carga del indentador.

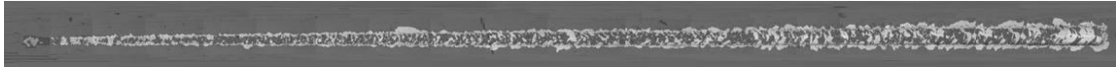


Figura 4-18. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=ambiente

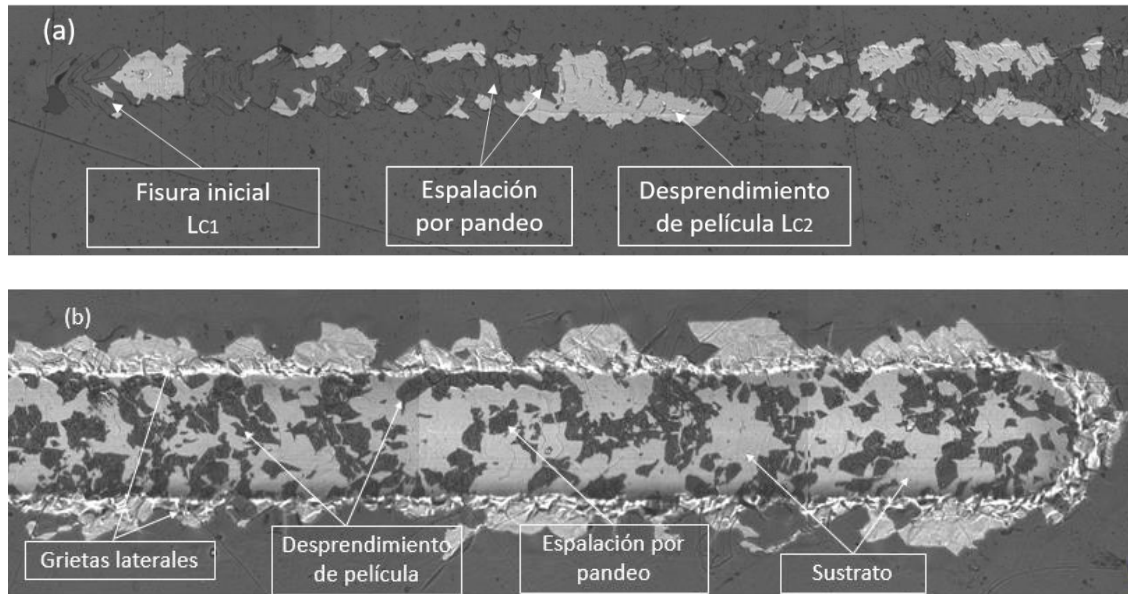


Figura 4-19. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=ambiente. (Rayado de izquierda a derecha). **(a)** Falla Inicial, **(b)** Falla Total.

En la figura 4-19 (a) se aprecia la generación de grietas conformales y espalación por pandeo en la parte inicial de la prueba, así como el desprendimiento de la película, esto debido a la tensión a tracción generado en el borde posterior del indentador, así como grietas laterales en la mayor parte de la huella; tomando $Lc1=1.5N$ y $Lc2=2.7N$

En la figura 4-19 (b) se observa un mayor desprendimiento de la película se puede decir que a medida que aumenta el espesor del revestimiento, este modo de falla se vuelve más probable. Esta es otra condición que no se considera óptima para la adherencia buscada.



Figura 4-20. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C

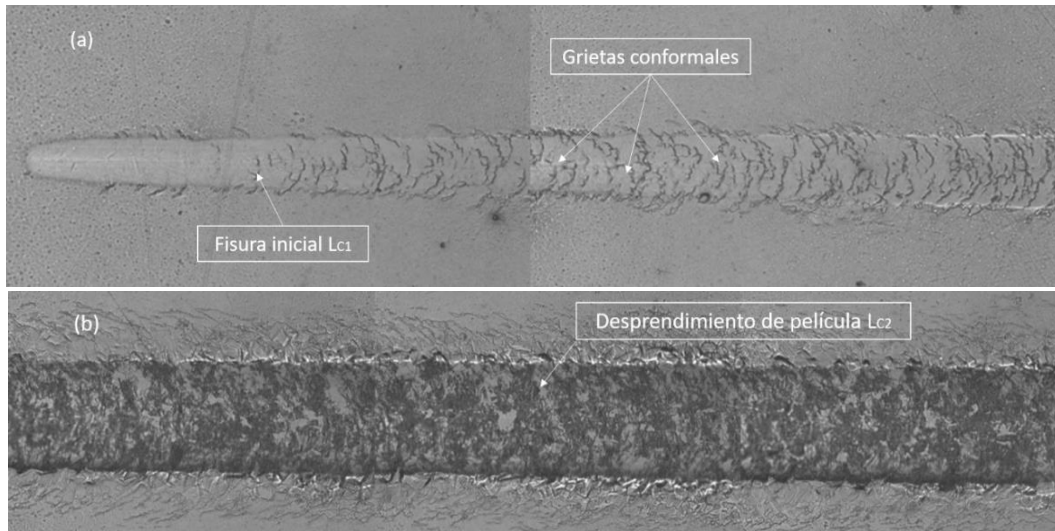


Figura 4-21. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). **(a)** Falla Inicial, **(b)** Falla Total.

En la figura 4-21 (a) se visualiza la aparición de grietas de tipo conformal, así como grietas paralelas al movimiento del indentador y pequeñas microfisuras con una falla cohesiva en $Lc1=1,5N$. Con el movimiento del indentador se generan grietas en forma de anillo que se propagan desde la superficie, y llegan a superponerse y formar una red a lo largo de la línea de rayado a través de la capa hasta el sustrato. [42]

En la parte (b) se aprecian ciertas zonas de apilamiento generadas por los esfuerzos residuales delante del indentador en movimiento con remoción de material, y con un desprendimiento de película $Lc2= 5,5N$. Esta prueba se considera la mejor condición de adherencia obtenida en los ensayos.



Figura 4-22. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C

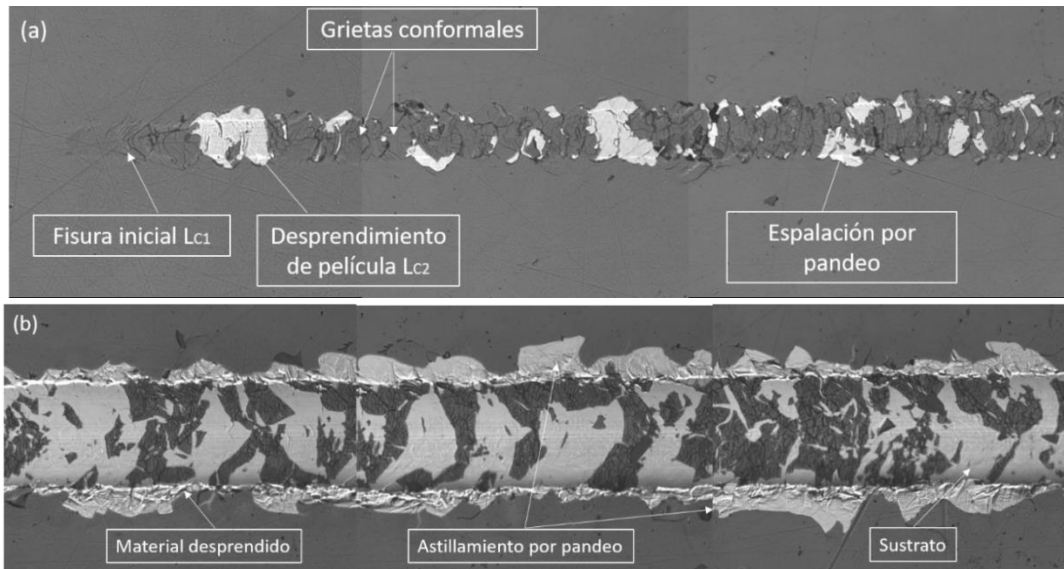


Figura 4-23. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=amb. (Rayado de izquierda a derecha). **(a)** Falla Inicial, **(b)** Falla Total

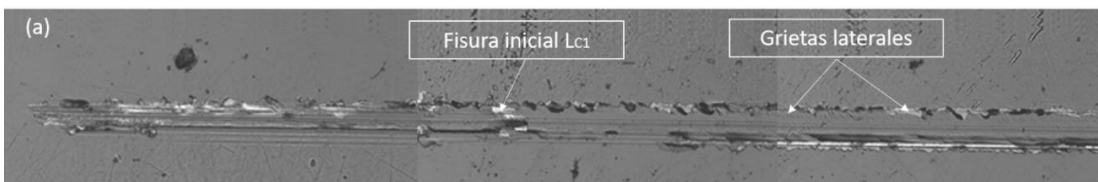
En la figura 4-23 (a) se observa la fisura inicial y el desprendimiento de película con $Lc1 = 1.5N$ y $Lc2 = 2.5N$. En todos los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados en el sustrato de acero 316L se observa falla por adhesión, esto se presenta por los esfuerzos tensión-compresión. Esto puede asociarse a una baja resistencia de los recubrimientos al movimiento del indentador que se debe al fácil deslizamiento entre los planos del recubrimiento [71].

▪ SUSTRATOS DE Ti6AL4V

Ti6AlV 06 DIC



Figura 4-24. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C



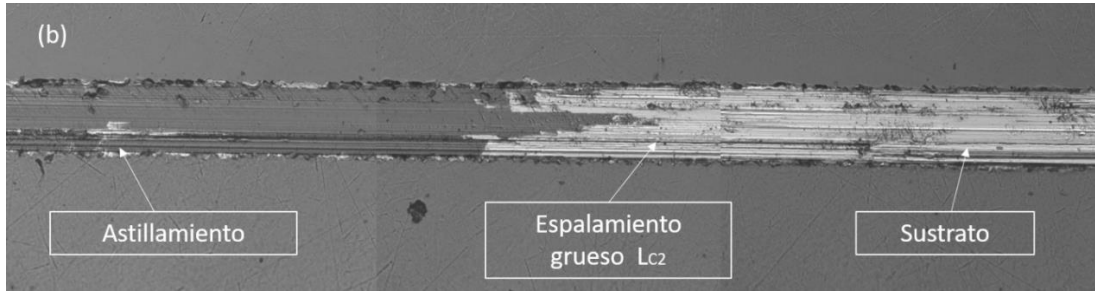


Figura 4-25. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=150W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). **(a)** Falla Inicial, **(b)** Falla Total

El sustrato de Ti6Al4V con la película delgada de Ti-Zr-Si-N tiene un comportamiento diferente en comparación con el sustrato de 316L pues se da un espalamiento grueso dónde el sustrato queda totalmente descubierto ante la huella dejada por el indentador para este caso. Cuando el diamante entra en contacto con el recubrimiento al comienzo del canal se forma una grieta en la interfaz del revestimiento-sustrato que se propaga a una distancia considerable antes de detenerse, esta grieta puede nuclearse en un gran defecto interfacial o derivar de un agrietamiento de espesor total. [3]

En la figura 4-25 (a) se observa el astillamiento de la capa del recubrimiento con falla cohesiva $Lc1 = 1.2 \text{ N}$ que puede ser interpretado como un mecanismo de falla que se caracteriza por la separación de una parte de la capa a fin de minimizar la cantidad de energía elástica almacenada por los esfuerzos compresivos delante del movimiento del indentador. En la parte (b) se observa el espalamiento grueso con falla por adhesión $Lc2 = 3.8 \text{ N}$

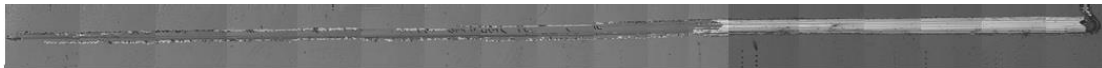


Figura 4-26. Huella ensayo de rayado sobre superficie de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=130°C

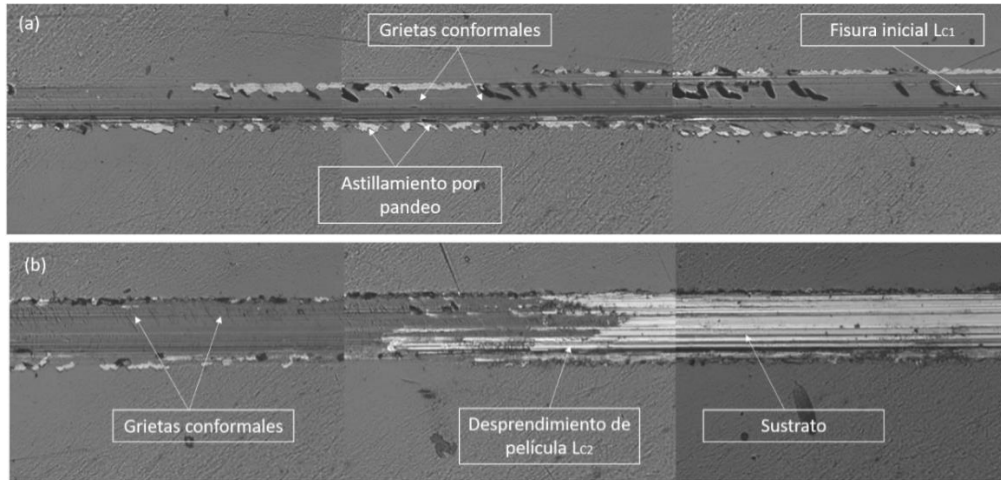


Figura 4-27. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=130°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total

En la figura 4-27 (a) se observan grietas conformales y astillamiento por pandeo debido al movimiento del indentador así como el material desprendido se puede ver en las zonas laterales, con $L_{c1} = 1.6$ N en la parte (b) se observa el modo de falla por espalación en gran parte del área, que es común si la adherencia es baja o el nivel de tensión residual en el revestimiento es alto con $L_{c2} = 3.5$ N. Una vez se produce espalación hay una tendencia a que la grietas se desvíen de la interfaz hacia la superficie, lo que conduce a un gran agrietamiento del área del recubrimiento.

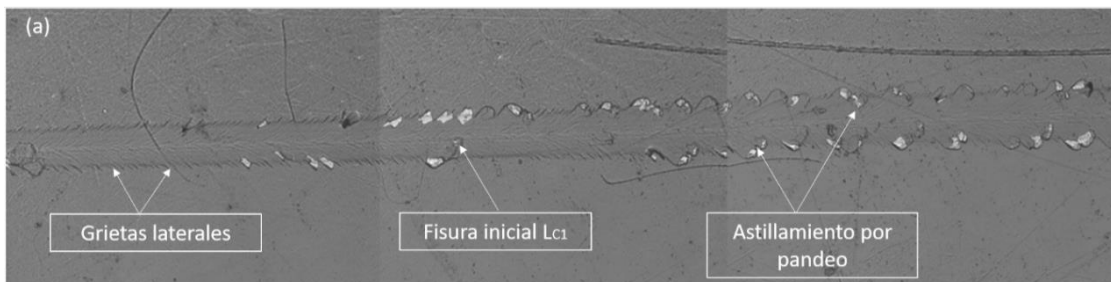


Figura 4-28. Huella de rayado de película Ti-Zr-Si-N con PRF=170W y T=260°C. (Rayado de izquierda a derecha). (a) Falla Inicial, (b) Falla Total

En la figura 4-28 (a) se observan grietas laterales y astillamiento por pandeo en el canal de la huella, debido a la fricción tangencial que agrega tensiones de compresión por delante del indentador con falla cohesiva $L_{c1} = 2.1$ N y falla adhesiva $L_{c2} = 4.7$ N. La diferencia en las cargas críticas obtenidas en el acero 316L y Ti_6Al_4V se deben a la diferencia en las durezas del sustrato y diferencia en composición.

ANÁLISIS DE VARIANZA EXPERIMENTO 1A

Con el fin de determinar si la potencia en la fuente RF y la temperatura de depósito tienen efecto en la variación de la respuesta de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato. Se realizó un Análisis de varianza de dos factores de la adherencia en el recubrimiento en función de la temperatura y la potencia, el cual se muestra en la tabla 4-10. Como resultado se encontró que el p-valor es menor que 0.05 lo que significa que existen diferencias significativas en la adherencia del recubrimiento para las diferentes temperaturas y potencias.

Tabla 4-10. Análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo en función de la temperatura y la potencia en la fuente RF.

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Potencia fuente RF	2	3.620	1.810	38.79	0.000902
Temperatura	1	9.627	9.627	206.29	2.95 E-05
Error	5	0.233	0.047		
Total	8				

En la figura 4-29 se muestra el diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la potencia de la fuente RF, cabe aclarar que la potencia posee 3 niveles A, B, C, los cuales están ordenados de forma descendente referentes a los valores mostrados en el diseño de experimentos.

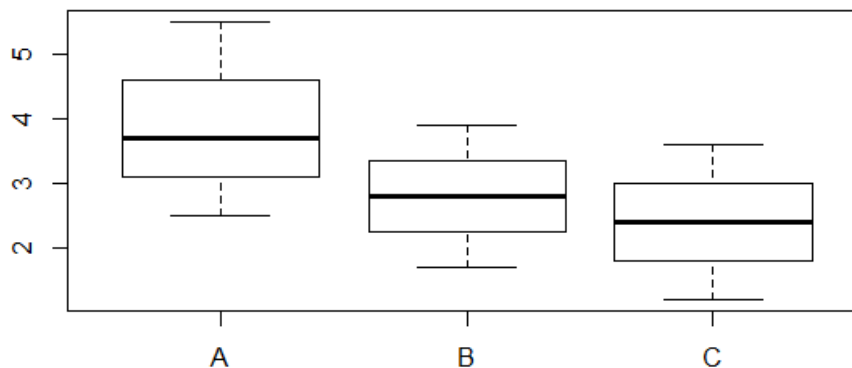


Figura 4-29. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra potencia fuente RF.

En la figura 4-30 se muestra el diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la Temperatura de depósito, cabe aclarar que la temperatura posee 3 niveles 1, 2, 3, los cuales están ordenados de forma ascendente referentes a los valores mostrados en el diseño de experimentos.

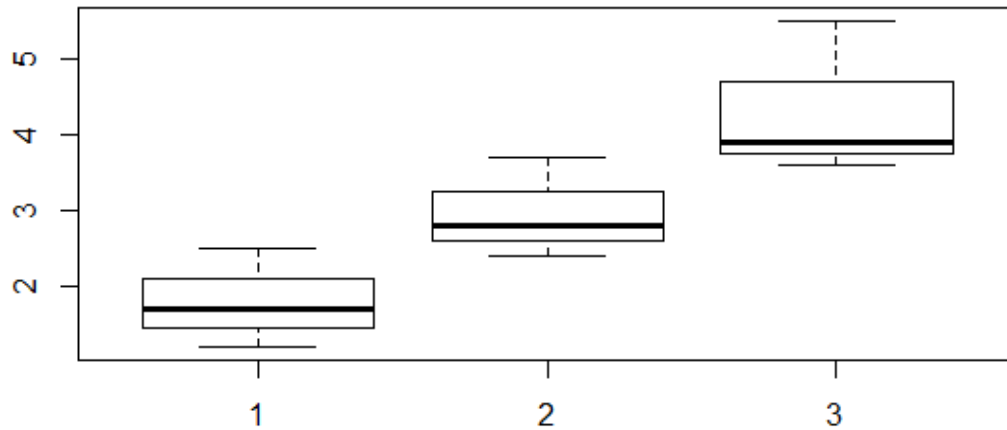


Figura 4-30. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la temperatura de depósito

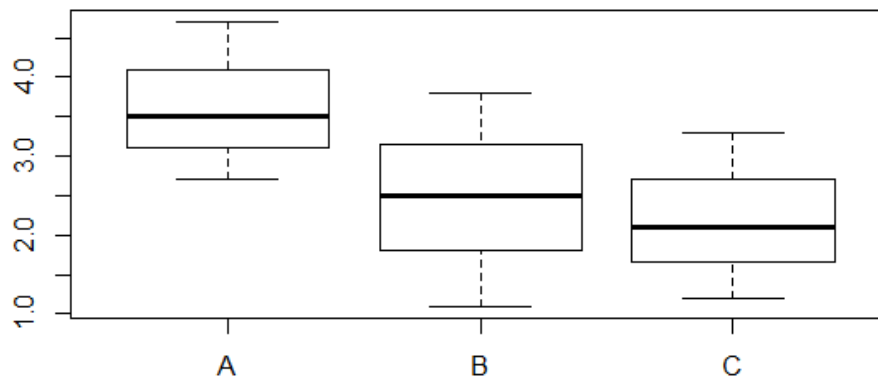
ANÁLISIS DE VARIANZA EXPERIMENTO 1B

Con el fin de determinar si la potencia en la fuente RF y la temperatura de depósito tienen efecto en la variación de la respuesta de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato Ti6Al4V. Se realizó un Análisis de varianza de dos factores de la adherencia en el recubrimiento en función de la temperatura y la potencia, el cual se muestra en la tabla 4-11. Como resultado se encontró que el p-valor es menor que 0.05 lo que significa que existen diferencias significativas en la adherencia del recubrimiento para las diferentes temperaturas y potencias.

ANÁLISIS DE VARIANZA Ti6Al4V**Tabla 4-11.** Análisis de varianza de dos factores de la respuesta de adherencia con una sola muestra por grupo en función de la temperatura y la potencia en la fuente RF.

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad
Potencia fuente RF	2	3.487	1.743	46.7	0.000582
Temperatura	1	7.707	7.707	206.4	2.95e-05
Error	5	0.187	0.037		
Total	8				

En la figura 4-31 se muestra el diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la potencia de la fuente RF, cabe aclarar que la potencia posee 3 niveles A, B, C, los cuales están ordenados de forma descendente referentes a los valores mostrados en el diseño de experimentos.

**Figura 4-31.** Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la potencia de la fuente RF.

En la figura 4-32 se muestra el diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la temperatura de depósito, cabe aclarar que la temperatura posee 3 niveles 1, 2, 3, los cuales están ordenados de forma ascendente referentes a los valores mostrados en el diseño de experimentos.

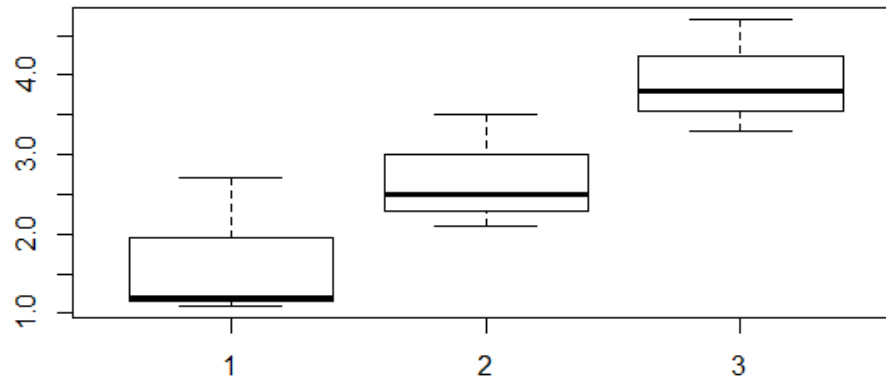


Figura 4-32. Diagrama de caja de la fuerza de adherencia contra la temperatura de depósito.

ANÁLISIS DE VARIANZA EXPERIMENTO 2A

Se realizó un análisis de varianza de dos factores con una sola muestra por grupo para los resultados de variación de masa y así determinar si existe una relación entre la presencia de recubrimiento y el tiempo de ciclo térmico sobre la respuesta (variación de masa). En la Tabla 4-12 se muestra el resultado del análisis de varianza, el cual indica que si hay diferencias significativas derivadas de la presencia de recubrimiento y del ciclo térmico en la respuesta función que es la variación de masa en sustratos de acero 316L. Entonces, como el valor de F observado tanto de las filas y de las columnas es mucho mayor que el valor crítico de la F (2.57862), se asegura que los resultados del análisis de varianza son significativos.

ANÁLISIS DE VARIANZA 316L

Tabla 4-12. Análisis de varianza de dos factores de la respuesta de variación de masa con una sola muestra por grupo en función de la presencia de recubrimiento y tiempo de ciclo térmico.

Origen de las variaciones	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico F
Ciclo Térmico (Horas)	1	0.09413	0.09413	37.1	2.04E-05	2.5786
Presencia de recubrimiento	1	0.02028	0.02028	8.01	0.0127	2.878
Error	15	0.03796	0.00253			
Total	17					

En la figura 4-33 se muestra el diagrama de caja de la variación de masa contra la presencia de recubrimiento, cabe aclarar que existen dos niveles A, B, correspondientes a la presencia o no de recubrimiento respectivamente.

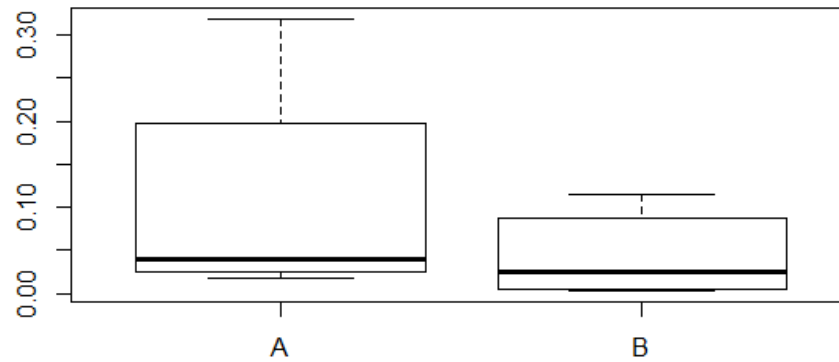


Figura 4-33. Diagrama de caja de la variación de masa contra la presencia de recubrimiento

En la figura 4-34 se muestra el diagrama de caja de la variación de masa contra la cantidad de ciclos térmicos, cabe aclarar que la cantidad de ciclos térmicos posee 9 niveles 1-9, los cuales están ordenados de forma ascendente referentes a los valores mostrados en el diseño de experimentos.

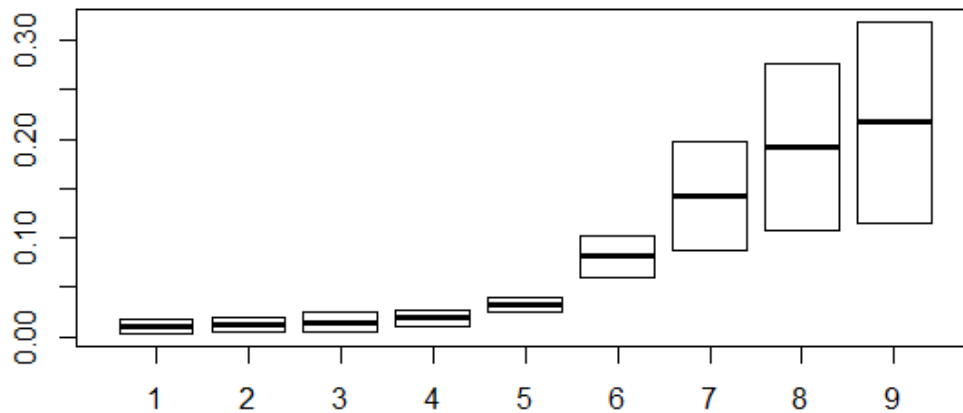


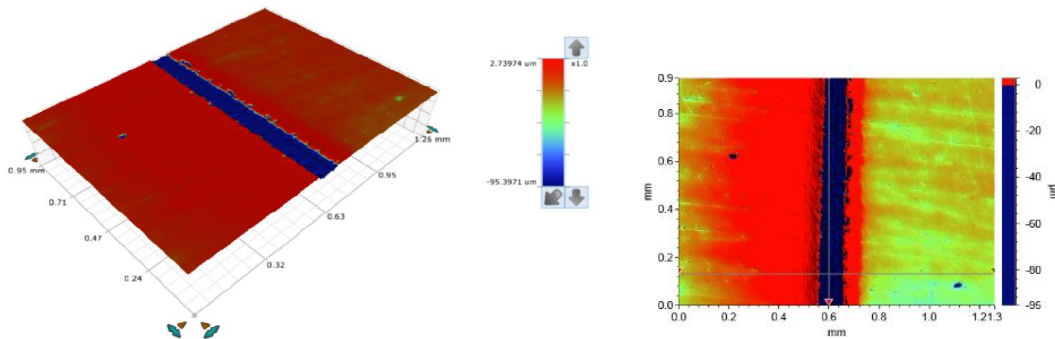
Figura 4-34. Diagrama de caja de la variación de masa contra la cantidad de ciclos térmicos

- **HUELLA DE RAYADO EN LA SUPERFICIE**

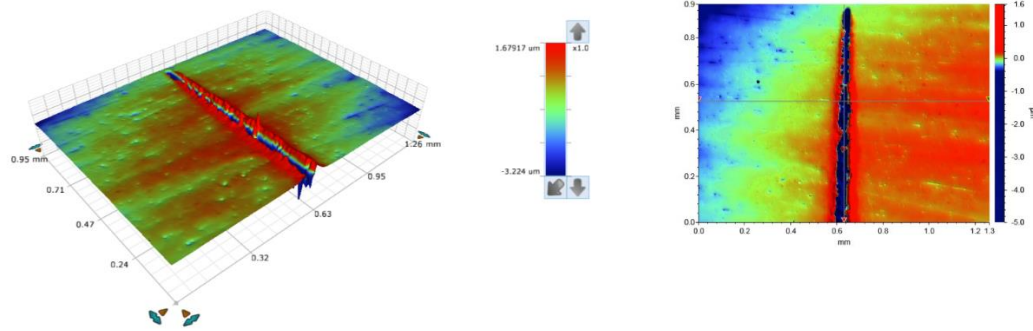
A fin de determinar la profundidad aproximada del indentador usado en la prueba de adherencia sufrida por los recubrimientos obtenidos, se hizo uso del interferómetro Contour G1, en la figura 4-2 se observa la huella dejada y en la figura 4-35 se observan los valores obtenidos para el 316L, en la parte (a) se observa la huella del indentador para recubrimiento obtenido a una potencia de 130W, donde las grietas alcanzaron un tamaño considerable con una rápida falla adhesiva.

En la parte (b) se observa la huella dejada para una potencia de 150W, como se describió anteriormente las marcas dejadas en la superficie dependen de la fricción entre el indentador y el recubrimiento. En (c) se observa la huella para una potencia de 170W se observa separación entre las paredes de cada grieta debido al movimiento del indentador.

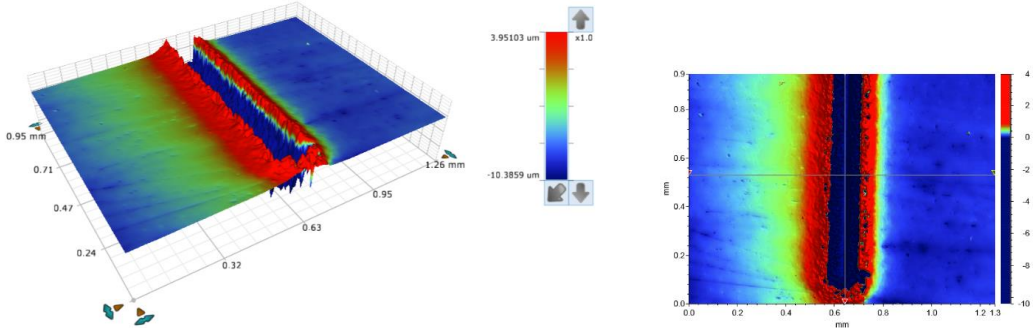
Estos resultados permiten establecer una comparación con las diferentes muestras obtenidas en las distintas condiciones, y se relacionan con los ensayos de adherencia realizados dónde se observa la huella residual de la prueba de rayado realizada al recubrimiento de Ti-Zr-Si-N depositado sobre acero 316L, dónde en todas las muestras se generó desprendimiento del recubrimiento.



(a) Huella de indentador para recubrimiento obtenido a $P=130W$



(b) Huella de indentador para recubrimiento obtenido a P= 150W

(c) Huella de indentador para recubrimiento obtenido a P= 170W
Figura 4-35. Perfil de profundidad para recubrimientos de 316L

4.5 Oxidación cíclica

En las figuras 4-36 y 4-37 se muestra el comportamiento de pérdida de masa durante los 300 ciclos aplicados a los ensayos a 600°C, por medio de regresiones lineales se aproxima el comportamiento de la cinética de corrosión sufrida por cada sustrato con y sin recubrimiento de Ti-Zr-Si-N.

Análisis de resultados experimento 2

Para los sustratos sin recubrimiento los resultados poseen el comportamiento ilustrado en la figura 4-36, los sustratos de acero 316L y Ti6Al4V fueron sometidos a oxidación cíclica a 600°C de temperatura, durante 300 ciclos de ensayo, cada ciclo de 2 horas, una hora de calentamiento una hora de enfriamiento y 16 minutos de estabilización.

Se evidencia que los sustratos en los primeros 20 ciclos obtiene una ganancia de masa, lo cual evidencia la formación de una capa gruesa de óxido que por un tiempo es protectora, según la gráfica de regresión es posible que el comportamiento de los sustratos es exponencial y aumenta de manera drástica en el caso del sustrato de Ti6Al4V.

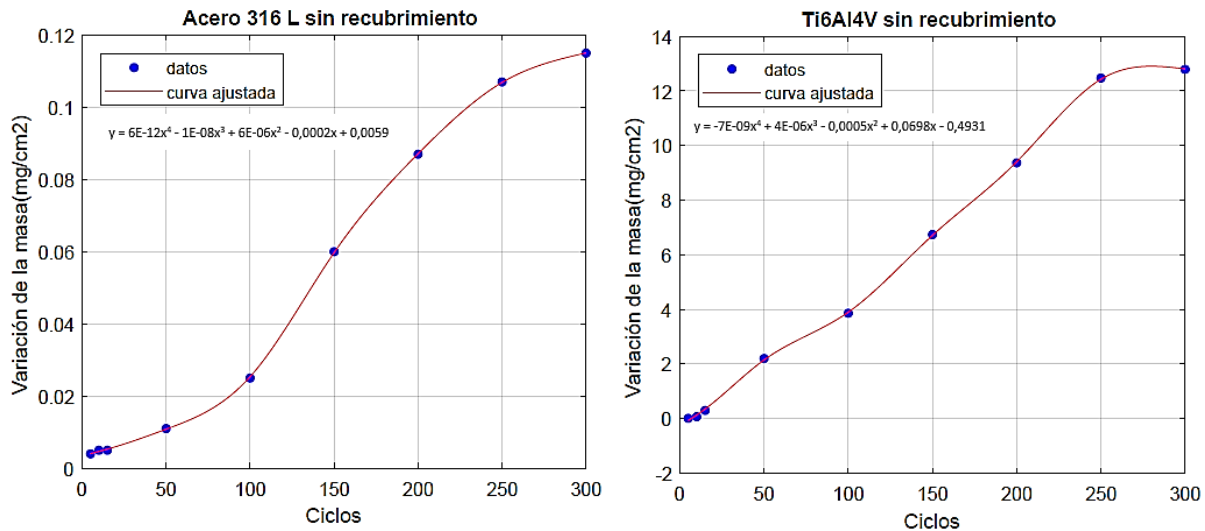


Figura 4-36. Resultados de la variación de la masa durante 300 ciclos térmico sin recubrimiento de Ti-Zr-Si-N

De acuerdo con *Correa et al* [37], en los ensayos de oxidación cíclica se estudia la ganancia de peso que aumenta con la temperatura y el aumento del tiempo de exposición, con el fin determinar la cinética de oxidación y por ende la velocidad de la misma en las muestras tal como se analiza en esta investigación.

La medición de las variaciones en la masa analizada para los dos sustratos con y sin recubrimiento se realizó según el método propuesto por la norma ASTM G1. En la Figura 4-37 se muestra la variación en masa de cada uno de los recubrimientos obtenidos; la variación de la masa aumenta en cada ciclo que luego interactúa con la interfaz de los recubrimientos obtenidos. Para los sustratos con recubrimiento los resultados poseen el comportamiento mostrado a continuación.

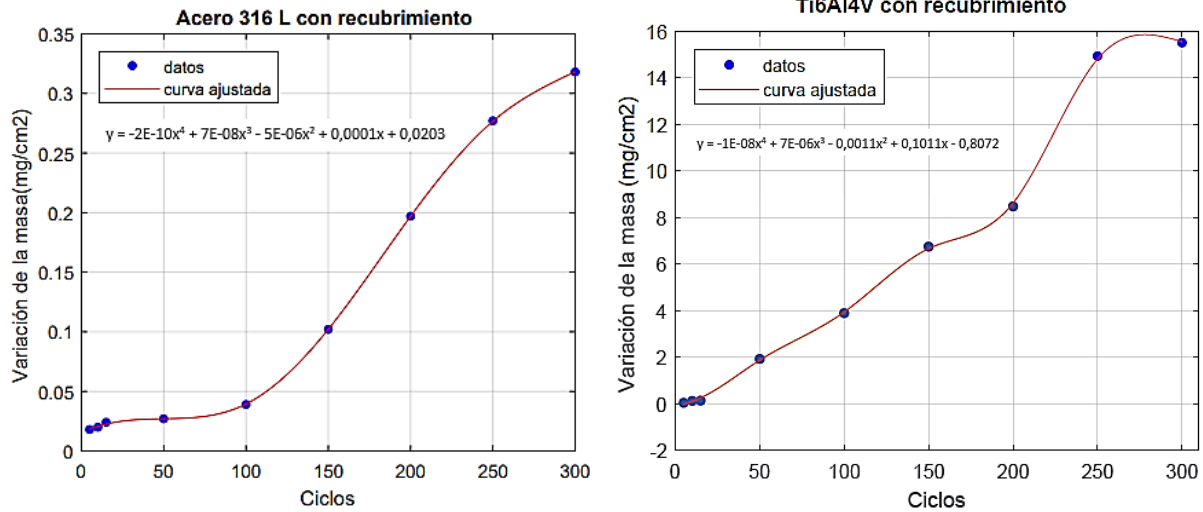


Figura 4-37. Resultados de la variación de la masa durante 300 ciclos térmico con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N

Los resultados obtenidos demuestran que es probable que el modelo que explique el comportamiento de oxidación de los recubrimientos es exponencial, en donde el recubrimiento, al estar en contacto con el aire y posteriormente a alta temperatura produjo una capa de óxido que se generó lentamente, lo cual se puede evidenciar en los primeros 50 ciclos del experimento. Se puede observar que el cambio de masa se hace considerable a medida que aumenta la cantidad de ciclos de corrosión térmica lo que indica que la capa de óxido tiene cierto comportamiento protector. Estos resultados se pueden contrastar con el análisis de DRX en donde se evidencia la aparición de fases de óxidos de hierro y óxidos de cromo.

4.5.1 Rugosidad y morfología superficial

En la figura 4-38 se observa la rugosidad del recubrimiento sometido a oxidación sobre sustrato 316L, para 50, 100, 200,300 ciclos.

Rugosidad del recubrimiento sometido a oxidación sobre sustrato 316L

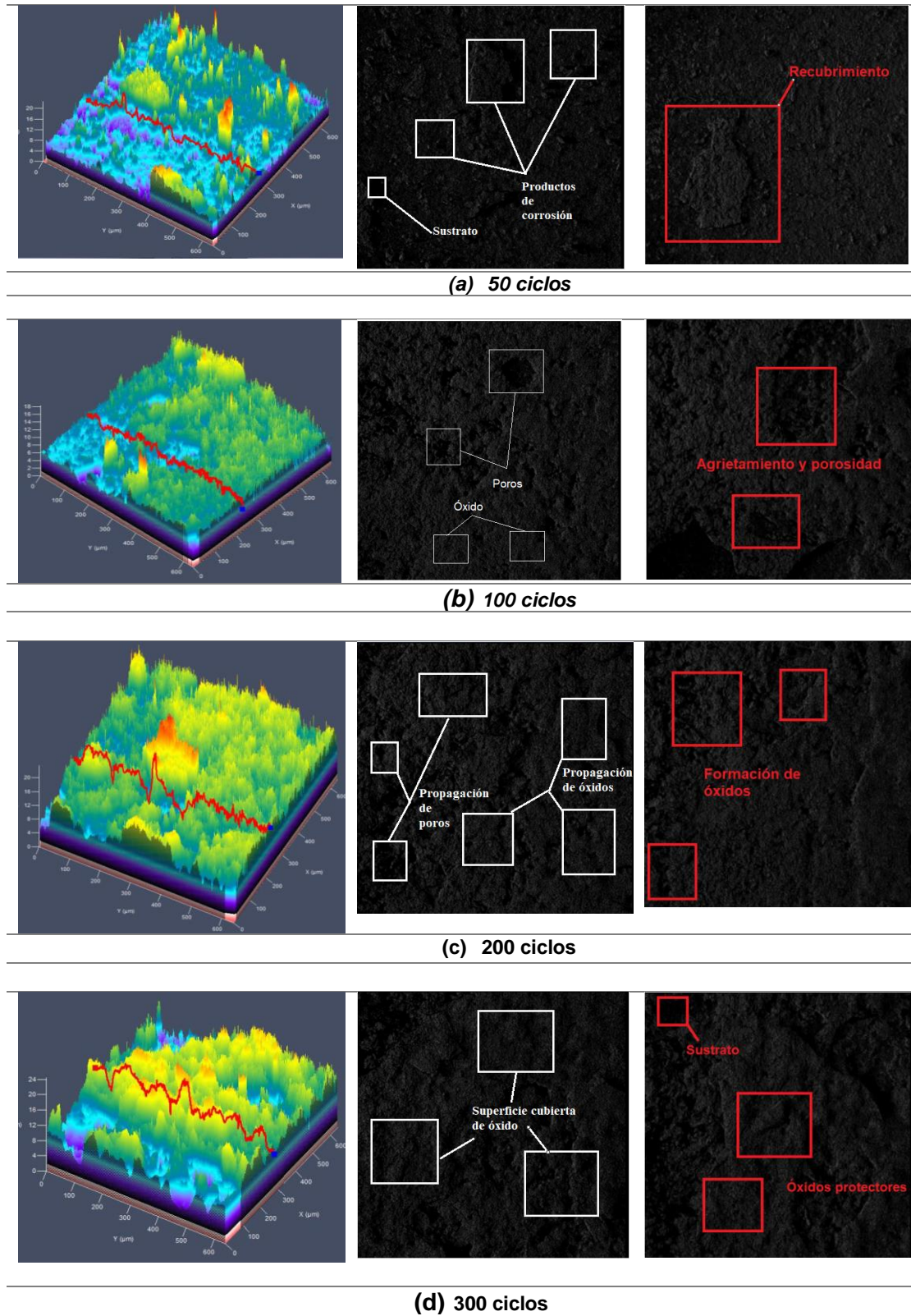


Figura 4-38. Comportamiento del recubrimiento sobre sustrato de 316L sometido a oxidación cíclica: (a) 50 (b) 100 (c) 200 ciclos (d) 300 ciclos

El análisis por microscopía de láser confocal indica que la superficie de los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados con posterior ensayo de oxidación cíclica no es homogénea, en el caso de los sustratos de Ti6Al4V se debe una formación y desprendimiento de óxidos en la capa superficial tal como se aprecia en las figuras 4-38 y 4-39.

Estos resultados se relacionan con la delaminación del componente cerámico, la cual es resultado de los esfuerzos generados durante el ensayo de fatiga térmica. El comportamiento de un recubrimiento como barrera térmica es afectado también por la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica en el metal y el sustrato, los esfuerzos térmicos generados por los gradientes de temperatura, transformaciones de fase, ataques corrosivos y tensiones residuales del proceso de elaboración [114].

Un referente teórico adicional para la presente investigación se relaciona con *Correa et al* [37] que describe que el choque térmico producido por el proceso de calentamiento y enfriamiento debido a la oxidación cíclica genera tensiones causando que la capa de óxido se agrieta y descarna dejando el sustrato desnudo permitiendo la corrosión de éste, tal como se evidencia en los resultados de la presente investigación puesto que los defectos presentados son producto de los ensayos de oxidación cíclica. Algunos productos de corrosión del acero 316L se generan en los límites de grano posiblemente por fenómenos de sensibilización que se presentan en los aceros inoxidable a altas temperaturas [115].

Mediante inspección visual se contrasta los resultados obtenidos en la figura 4-38 parte (a), (b), evidenciándose que para pocos ciclos térmicos se presentan capas de óxidos rugosas, de color opaco y con la presencia de defectos puntuales producto del mecanismo de difusión de cationes de hierro desde el sustrato hacia el exterior. Al evolucionar el ciclo térmico (c), (d), se hace evidente la presencia de una capa de óxido menos estable con tendencia a sufrir desprendimiento inicial en las zonas de coalescencia de grietas y poros, para así dar paso a recubrimientos que al ser sometidos al máximo ciclo térmico, se evidencia el fallo por la falta de protección de estos sobre el sustrato en forma de desprendimiento localizado y/o crecimiento de poros.

Rugosidad del recubrimiento sometido a oxidación sobre sustrato Ti6Al4V

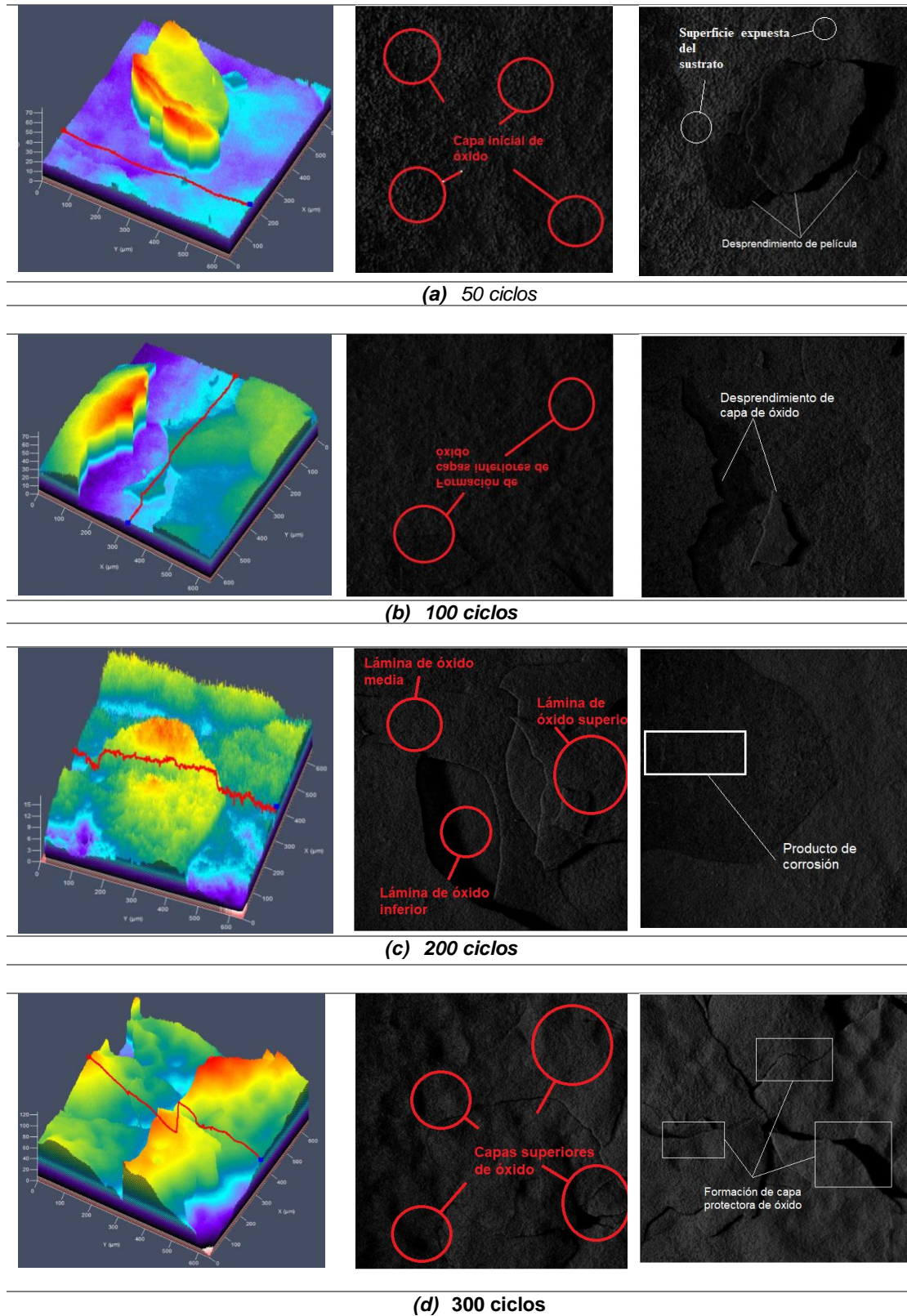


Figura 4-39. Comportamiento del recubrimiento sobre sustrato de Ti6Al4V sometido a oxidación cíclica

En el caso del sustrato de Ti6Al4V la adherencia de la capa de óxido y su resistencia al desprendimiento fueron bastante altos, puesto que la formación de capas de óxido también generó una capa protectora en el sustrato que fue aumentando a medida que aumentaban los ciclos de oxidación tal como se indica en la tabla 4-13. Sin embargo los ciclos de enfriamiento generan un incremento de los esfuerzos compresivos en las capas de óxido formadas, debido a que los coeficientes de expansión térmica de los sustratos metálicos son superiores en un 30-50% a los de los óxidos, lo que, se puede producir un agrietamiento de las capas de óxido, delaminación y desprendimiento como se aprecia en la figura 4-39 (b), (c), (d), (f).

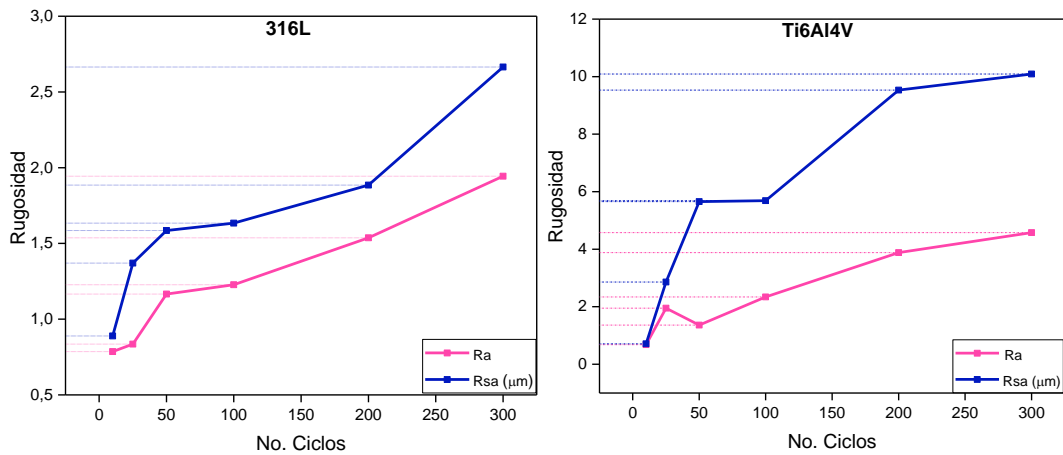
De acuerdo con *Bolívar* [35] la presencia de esfuerzos térmicos provoca desprendimiento de capas protectoras de óxido, por lo que el daño producido en las capas de óxido es generado por el aumento (generalmente) de esfuerzos térmicos durante los procesos de enfriamiento que se da por la diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el metal y la capa de óxido, lo cual se puede relacionar con la presente investigación puesto que en el caso de los sustratos de Ti6Al4V se generó un desprendimiento y formación de las capas de óxido generadas.

La morfología de una superficie es la naturaleza y el grado de rugosidad de la superficie. [116]. Esto puede ser de la superficie en general o de las características de la superficie. Esta morfología de la superficie del sustrato, en la escala micrométrica y submicrométrica, es importante para la morfología de la película depositada, la cobertura superficial y las propiedades de la película. La rugosidad superficial (acabado de la superficie) se puede especificar en cuanto al acabado Ra, que es la media aritmética de la salida del perfil de rugosidad de una línea media (micropulgadas, micras).

En la siguiente tabla 4-13/figura 4-40 se observan los valores de rugosidad promedio para los recubrimientos analizados en función de los sustratos (Acero 316L y Ti6Al4V) en los ciclos 10, 25, 50, 100, 200, 300. Los resultados se pueden contrastar con el análisis de DRX dónde se evidencia la aparición de fases de óxidos de hierro y de cromo característicos del proceso de oxidación del acero 316L y Ti6Al4V los cuales forman diversas capas de óxido los cuales se analizan con DRX.

Tabla 4-13. Rugosidad en de los recubrimientos después de oxidación cíclica

No. De ciclos	Acero 316L		Ti6Al4V	
	Ra	Rsa (μm)	Ra	Rsa (μm)
10	0,786	0,889	0,682	0,709
25	0,835	1,370	1,950	2,858
50	1,166	1,585	1,363	5,656
100	1,227	1,634	2,340	5,686
200	1,537	1,885	3,88	9,533
300	1,944	2,665	4,576	10,09

**Figura 4-40.** Gráfica de rugosidad para acero 316L y Ti6Al4V

Después del ensayo de oxidación, el color plateado brillante que tenían los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N en el sustrato de 316L cambio a un color gris oscuro. En la superficie se presentan algunos huecos y poros. En el caso del sustrato de Ti6Al4V el crecimiento de óxidos fue tal que se generaron varias capas que protegieron el sustrato.

Dichas características obtenidas se pueden relacionar con el trabajo de *Proy et al.*, [104] en la oxidación cíclica, se puede contemplar la distribución estratificada de las películas de óxido debido a las tensiones cíclicas laterales, producidas durante el calentamiento y enfriamiento. Se obtuvo información sobre la composición química del recubrimiento a partir de los rayos X emitidos, por medio de EDS, dónde se encontraron porcentajes de Ti, Zr, Si, N. Se observó la presencia de grietas o cavidades que suponen una volatilización del recubrimiento. Los óxidos generados sobre el recubrimiento de Ti-Zr-Si-N exhibieron una alta concentración de oxígeno.

En la figura 4-41 se observan los difractogramas obtenidos para los primeros ciclos de oxidación, se evidencia la aparición de picos productos de corrosión como: ZrO_2 , TiO, Zr_3N_2 , Fe_2O_3 , CrO, SiO_2 para el sustrato de acero 316L con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N. Estos óxidos formados coinciden con los obtenidos por *Pogrebnyak et al* [117] el patrón de DRX tomados para el recubrimiento de Ti-Zr-Si-N después de estar sometido a recocido a temperatura de 800°C dónde se encuentra el TiO_2 , ZrO_2 , TiO, Fe_2O_3 , TiN y con los resultados preliminares descritos anteriormente.

En referencia con *Luddey et al* [118] en su trabajo sobre la oxidación de acero inoxidable austenítico AISI SAE 317 a temperaturas de 700 y 750°C en ambiente con vapor de agua, describe que durante la oxidación seca de este tipo de aceros se produce una capa de cromita siendo esta capa de tipo protectora. Describiendo que la oxidación comienza en los límites de grano hasta el centro de los mismos, lo que se asocia con las capas formadas en el sustrato de Ti6Al4V con recubrimiento de Ti-Zr-Si-N. Así en los límites es dónde se genera la nucleación de óxidos ricos en hierro debido a que la velocidad de difusión del cromo es mayor en los límites de grano lo cual se relaciona con los resultados obtenidos en este trabajo en la formación de dicha capa compuesta de óxido de cromo.

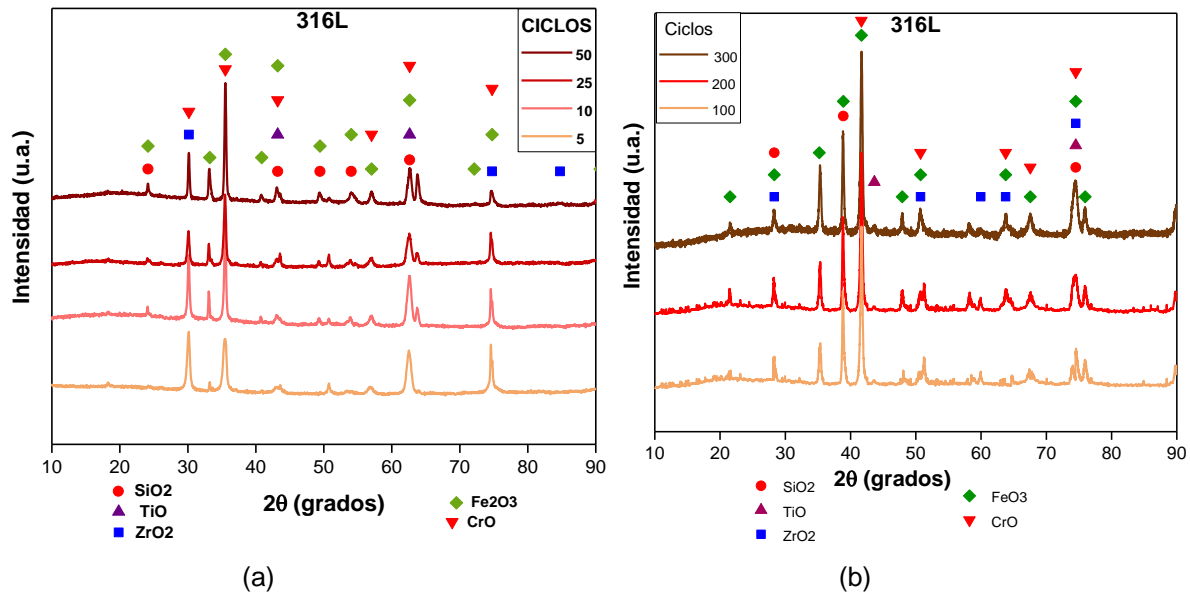


Figura 4-41. Difractogramas de oxidación cíclica de recubrimiento sobre sustrato de 316L

Rebouta et al [119] en su trabajo indicaron que el (TiZr) N muestra una velocidad de oxidación a 500°C que es más alto en magnitud que la velocidad de oxidación de otros compuestos como el caso del (TiAl) N. La presencia de zirconio no cambia significativamente la oxidación, en comparación con la oxidación del nitruro de titanio TiN lo cual se puede relacionar con los resultados obtenidos en la presente investigación con la aparición de TiO. Adicional al recubrimiento depositado, la función del sustrato acero inoxidable AISI 316L se destaca por presentar potenciales de corrosión muy estables conforme se modifican las condiciones del medio [120], como en el presente caso de estudio siendo termodinámicamente estable.

En referencia con *Parra Sua et al* [121] los patrones de difracción para recubrimientos de $BixTiyOz$ depositados sobre sustratos de acero 316L luego de realizado el ensayo de oxidación cíclica mostraron la aparición de óxidos correspondientes a CrO, Fe₃O₄, Fe₂O₃, Cr₂Fe₁₄C que aumentan su intensidad a medida que aumenta el tiempo de oxidación, este trabajo permite ser un referente válido al utilizarse el mismo sustrato, y algunos de estos óxidos son consistentes con los resultados obtenidos en la presente investigación en los últimos ciclos del ensayo de oxidación.

En el difractograma mostrado en la figura 4-42 se pueden apreciar picos de los óxidos formados tales como: SiO_2 , TiO , Fe_3O_2 , ZrO , CrO y TiN así como picos de titanio alfa y beta descritos en la tabla 4-14. Se pueden apreciar picos de rutilo de intensidad media en 27.44° , 54.34° , 56.66° , 62.97° , 74.53° , 89.58° . Uno de los óxidos de titanio más importantes son el TiO_2 (dióxido de titanio) que se presenta principalmente como anatasa, rutilo y broquita, aunque existen otras formas de óxidos, estas son las más importantes debido a que tienen mayor aplicación en tecnología por sus índices de refracción y características superficiales [122]. El rutilo y la anatasa se caracterizan por un arreglo cristalino de seis átomos de oxígeno por uno de titanio en una estructura octaédrica distorsionada, en donde cada estructura posee una conformación distinta de su celda [123].

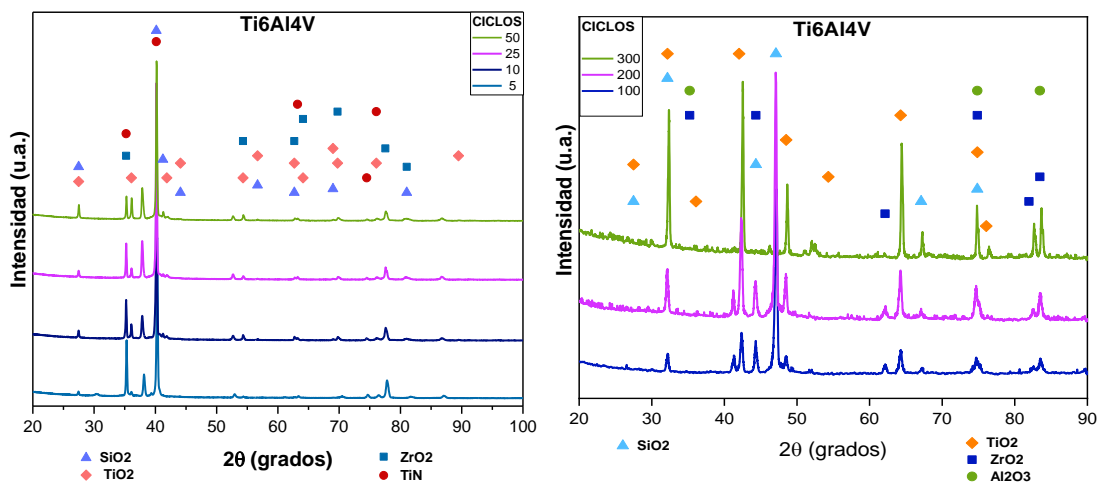


Figura 4-42. Difractograma de oxidación cíclica de recubrimiento sobre sustrato de Ti6Al4V

Tabla 4-14. Planos y estructuras cristalinas obtenidas en la oxidación de los recubrimientos de Ti-Zr-Si-N depositados en sustratos de Ti6Al4V.

No. Ciclos	Tipo de estructura	Plano (h,k,l)	Ángulo 2 θ
5	Rutilo	(1,1,0)	27,44
	Ti α	(1,0,0)	35,29
	Ti α	(0,0,2)	38,15
	Ti α	(1,0,2)	40,29
	Ti α	(1,0,2)	52,97
	Ti α	(1,1,0)	63,32
	Ti β	(2,1,1)	70,45
	10	Rutilo	(1,1,0)
Ti α		(1,0,0)	35,54
Ti α		(0,0,2)	37,94
Rutilo		(2,1,1)	54,34
Rutilo		(2,2,0)	56,69
Rutilo		(0,0,2)	62,97
25		Rutilo	(1,1,0)
	Ti α	(0,0,2)	37,92
	Rutilo	(2,1,1)	54,33
	Rutilo	(2,2,0)	56,66
	Rutilo	(0,0,2)	62,97
	Rutilo	(2,3,0)	74,53
	Rutilo	(2,2,2)	89,58
	50	Rutilo	(1,1,0)
Ti α		(1,1,0)	35,69
Ti α		(0,0,2)	38,02
Ti α		(1,0,1)	40,19
Rutilo		(2,1,1)	54,38

En el agrietamiento por tensión y el pandeo se observan comúnmente la influencia de las condiciones de deposición, la microestructura y, por lo tanto, las tensiones intrínsecas en los recubrimientos depositados al vacío que son sensibles a las condiciones de deposición.

Como se muestra en la figura 4-43 para los ciclos de oxidación del recubrimiento de Ti-Zr-Si-N depositado sobre acero 316L (a) 50 (b) 100 (c) 200 (d) 300 ciclos; se puede observar una superficie rugosa dónde aparecen núcleos de productos de corrosión, mediante SEM/EDS se determina que estos productos están compuestos principalmente Fe, Cr y O, lo cual se contrastan con los resultados obtenidos con DRX en donde se aprecia la formación de compuesto tipo óxidos metálicos de cromo y hierro.

Adicional se evidencia la aparición de defectos como grietas y poros debido al choque térmico y a la diferencia existente entre los coeficientes de dilatación térmica del recubrimiento y el sustrato, así como la presencia de productos de corrosión ubicados preferentemente sobre los vacíos productos del mecanismo de difusión de especies desde el sustrato hacia la superficie.

Análisis SEM para sustrato 316L sometido a oxidación

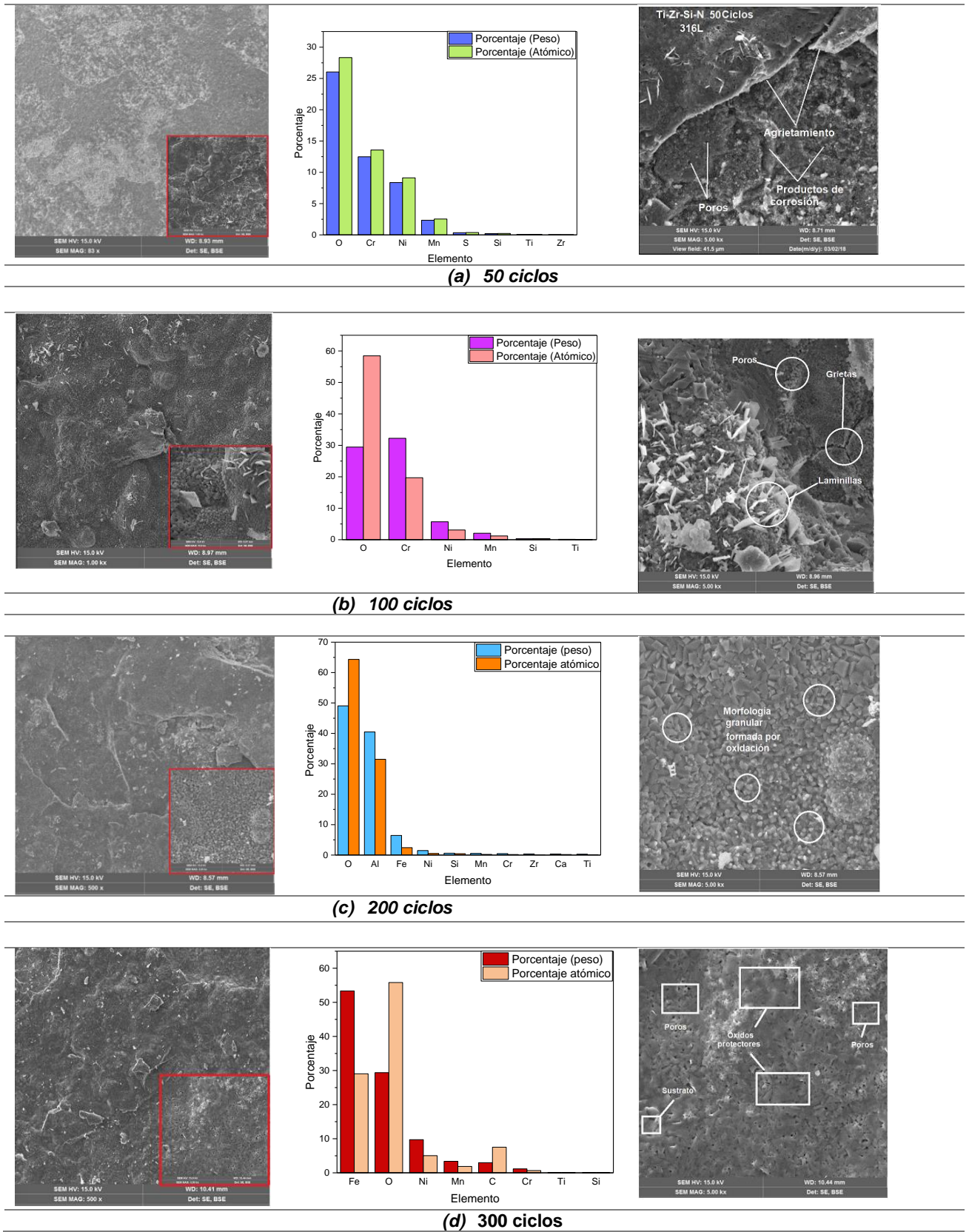


Figura 4-43. Análisis SEM para sustratos de acero 316L sometidos a oxidación cíclica

La composición característica de estos defectos viene dada por compuestos formados por Fe, Cr y O; así como la presencia de compuestos intermetálicos. En (c-d) se hace evidente la generación de núcleos de mayor tamaño de productos de corrosión y la presencia de defectos de mayor tamaño, además se evidencia la generación de una capa poco homogénea de productos de corrosión lo cual se contrasta con la prueba de DRX, así como la generación de núcleos aislados de defectos tipo poros.

En la figura 4-44 se muestra una representación del fenómeno de corrosión a altas temperaturas.

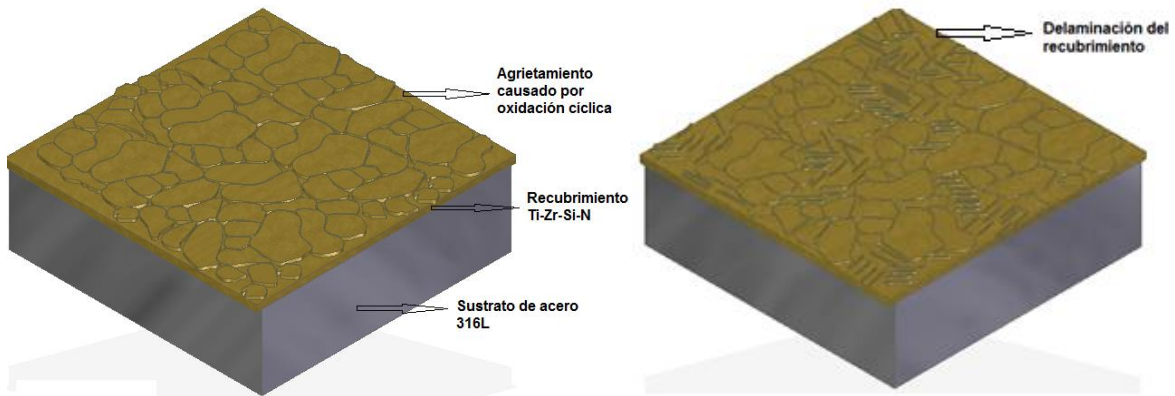


Figura 4-44. Representación esquemática del agrietamiento y delaminación del recubrimiento causada por oxidación a altas temperaturas.

Estos resultados se pueden asociar con el trabajo de *Corredor et al* [124] donde describe que la morfología superficial de muestras expuestas a oxidación cíclica presenta estructuras cristalinas sobre toda la superficie de los recubrimientos, y formaciones de granos, reconocidas como la morfología de las fases de óxidos de hierro, entre otros.

En la figura 4-45 se observan los análisis SEM para sustratos de Ti6Al4V sometidos a oxidación cíclica, como se muestra en la parte (a), (b), (c), (d), (e) se evidencia la aparición de óxidos protectores en forma de capas.

Análisis SEM para sustratos Ti6Al4V sometido a oxidación

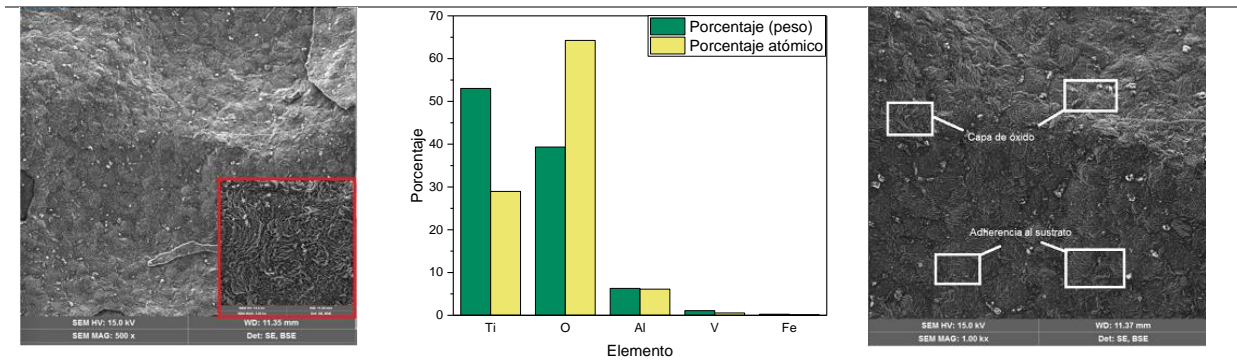
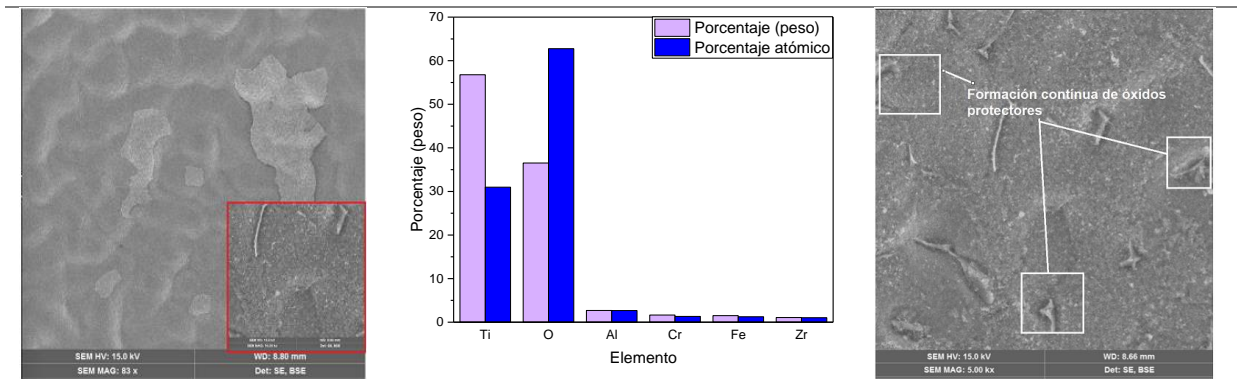
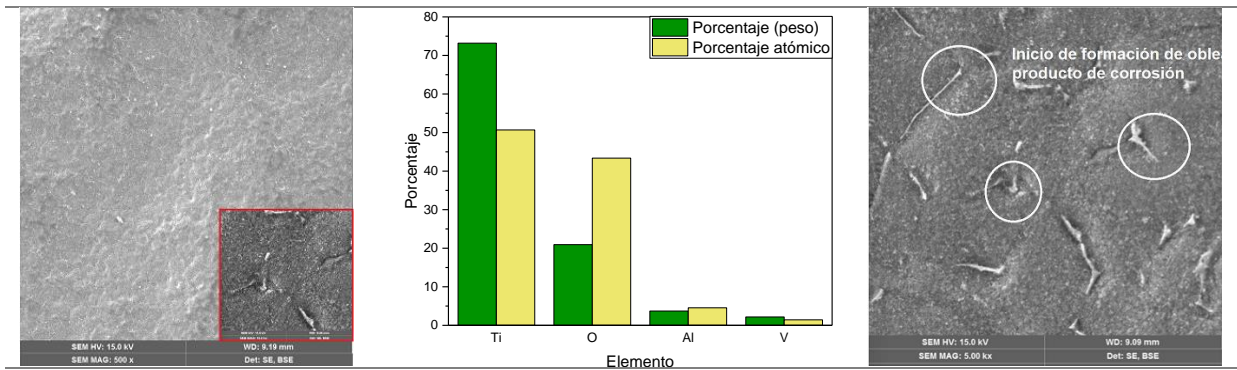
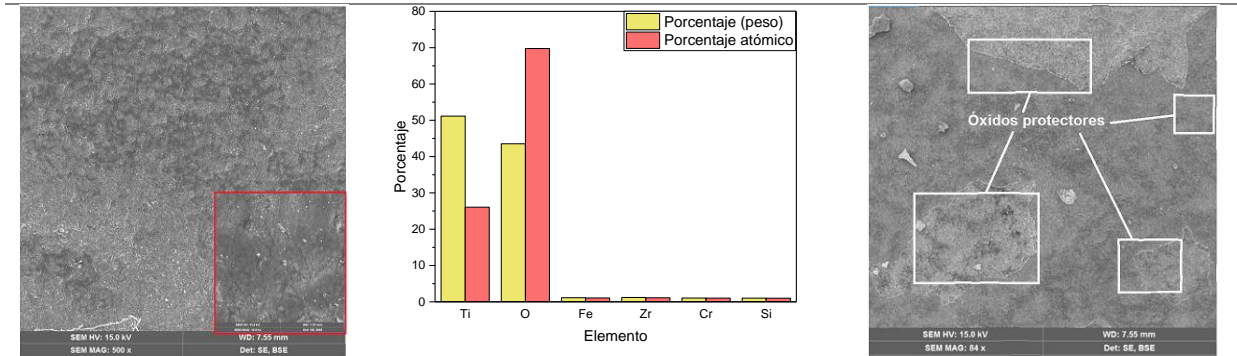


Figura 4-45. Análisis SEM para sustratos de acero Ti6Al4V sometidos a oxidación cíclica

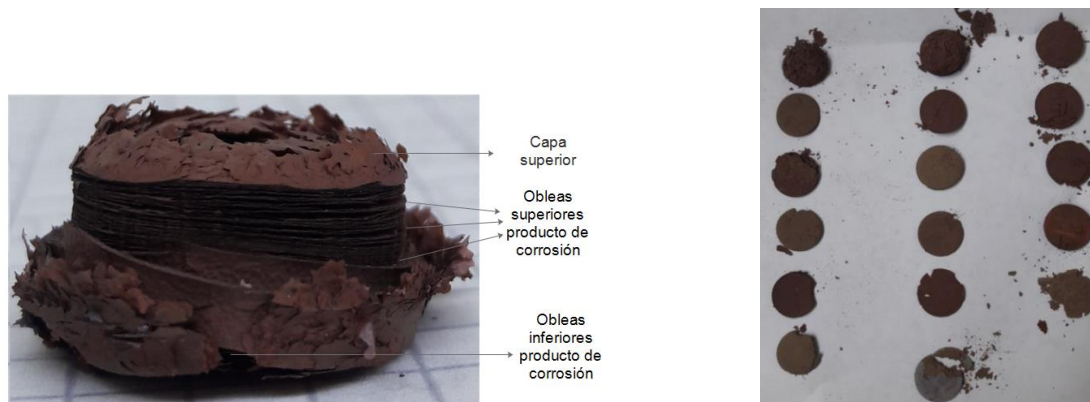


Figura 4-46. Formación de productos de corrosión para recubrimientos de Ti-Zr-Si-N sobre sustratos de Ti6Al4V.

Estos resultados se pueden relacionar con el estudio de *Caballero et al* [125] donde presenta una comparación entre la aleación de Ti6Al4V y el acero inoxidable 316L, en el caso de la aleación imágenes SEM de la presente investigación se indica una microestructura homogénea dónde es fácilmente identificar la fase Beta y alfa, en comparación con el acero que indica una microestructura constituida por granos austeníticos con presencia de inclusiones no metálicos propios de su fabricación.

De acuerdo con *Pinilla et al* [126] el método más eficiente para calcular la velocidad de oxidación en una aleación es determinar el crecimiento del óxido a diferentes temperaturas. Debido a que la cantidad de metal disminuye a medida que aumenta la capa de óxido, esta aumenta su espesor tal como ocurrió en este trabajo.

Las muestras de Ti6Al4V con recubrimiento y sometidas a oxidación indica el crecimiento de cristales con formación de granos y una película de óxido en la superficie, por lo que la nucleación de óxido se lleva de forma completa cuando se entra en contacto inmediato con oxígeno, generando la formación de una cascarilla de óxido muy delgada con aglomeración y crecimiento que cubre de manera completa la superficie, el cual se muestra en la figura 4-46; esto se relaciona con el trabajo desarrollado por [100.] De acuerdo con *Montes* [74] Cuando un metal reacciona con oxígeno se caracteriza por el cambio de energía libre que acompaña a la formación de su óxido.

La reacción de oxidación será termodinámicamente posible si la reacción va acompañada por una disminución de la energía libre. Por el contrario, si la energía libre de formación del óxido es positiva, el metal no se oxidará. De acuerdo con la tabla 4-15 las energías libres de Gibbs para los óxidos formados en el presente trabajo son negativas.

Una característica para una capa de óxido protector representada como alta estabilidad termodinámica representada en energías libres de formación de Gibbs altamente negativas de modo que integre perfectamente otro posible producto de reacción. En la tabla 4-16 se indican las energías libres de formación por mol de oxígeno de algunos óxidos a 800°C

Tabla 4-15. Energía libre de Gibbs para óxidos obtenidos a 25°C [127]

Compuesto	Observación	Energía libre de Gibbs (Δg_0^0) [Kcal/mol]* ²
TiN	Sólido	-73.17
TiO ₂	Sólido	-201.4
ZrO ₂	Sólido/monoclínico	-244.6
FeTiO ₃	Sólido, Ilmenita	-277.06
SiO ₂	Sólido	-192,4
ZrN	Sólido	-75.9

Tabla 4-16. Energías libres de formación para varios óxidos a 800°C [128]

ELEMENTO	ΔG (kJ/mol)	ELEMENTO	ΔG (kJ/mol)
Aluminio	-1336,04	Hierro	-194,26
Cromo	-853,85	Níquel	-142,22
Titanio	-749,8	Cobre	-90,33
Silicio	-717,54	Paladio	-4,38
Magnesio	-485,05	Zinc	-239,75

En aleaciones la composición es una variable importante para tener cuenta ya que la energía libre de Gibbs de una fase determinada depende de la composición, así como la temperatura y presión. [129]

En la figura 4-47 y 4-48 se muestran los análisis SEM de los productos de corrosión formados para el recubrimiento de Ti-Zr-Si-N depositados sobre la aleación de Ti6Al4V, donde se aprecian poros, con partículas de color blanco, así como formaciones columnares. En la parte (a), (b), (c) el material fundido en la superficie del componente está rodeado por el polvo generando un perfil característico de rugosidad superficial que se hace más fuerte en los siguientes ciclos tal como se muestra en la parte (d), (e), (f).

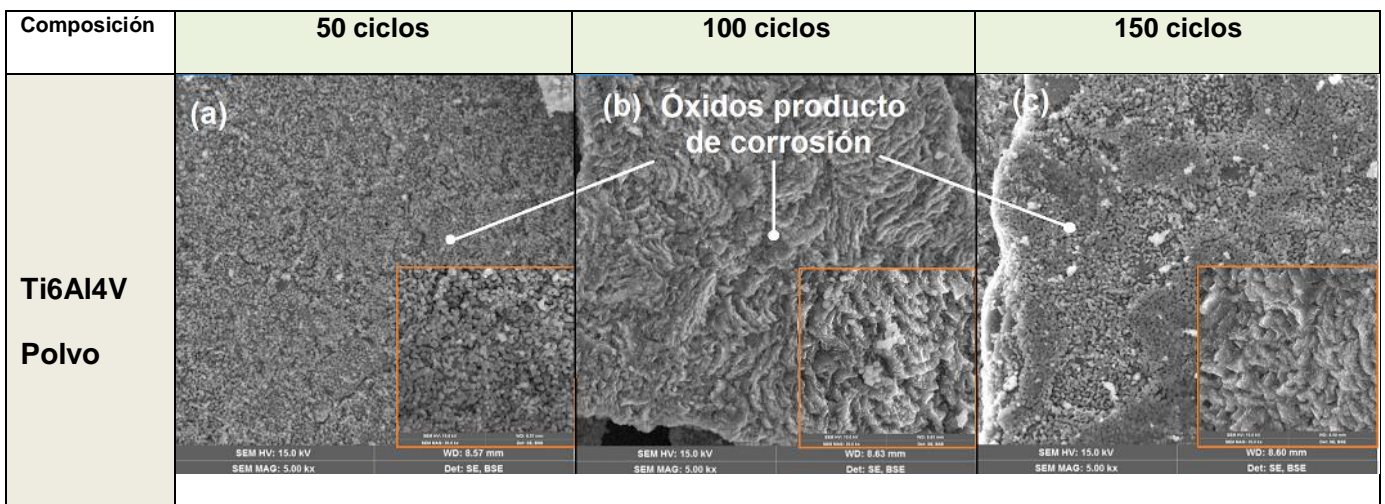


Figura 4-47. Análisis SEM de productos de corrosión formados en la aleación de Ti6Al4V. Ciclos iniciales.

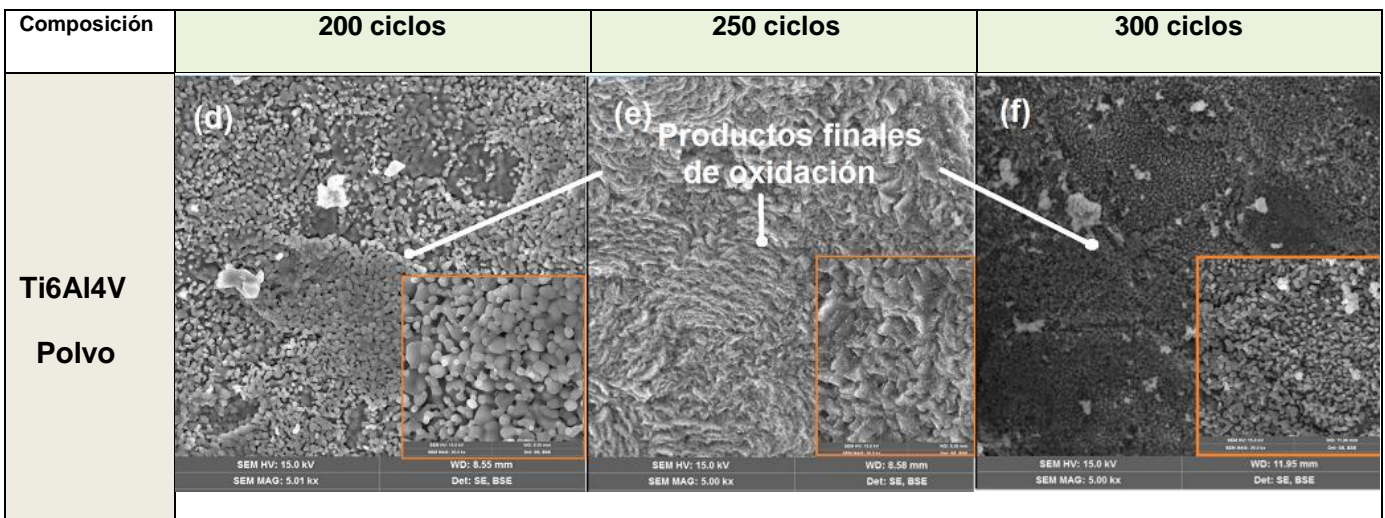
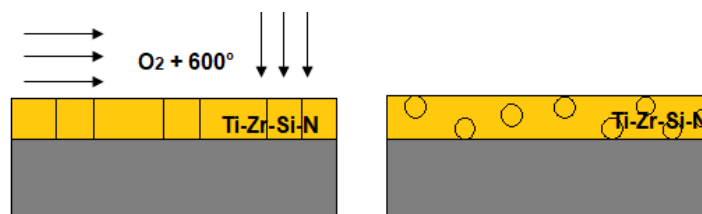


Figura 4-48. Análisis SEM de productos de corrosión formados en la aleación de Ti6Al4V. Ciclos finales.

De manera inicial se da la adsorción de especies gaseosas en este caso oxígeno entre la interfase metal-sustrato, generando micro vacíos producto de la reorganización microestructural del recubrimiento Figura4-47/4-48, micro vacíos por los cuales se activa el proceso de difusión entre especies desde el sustrato hacia la superficie, dando como resultado la generación de islas no homogéneas y aisladas de óxidos metálicos entre la interfase sustrato- recubrimiento; de igual manera se activa un proceso de transformación microestructural del recubrimiento produciendo un evolución de fase amorfa a cristalina para el caso de los recubrimientos de alto porcentaje de silicio. Al aumentar los ciclos térmicos el proceso de difusión aumenta al interior de la interfase dando se un movimiento de aniones sujeto a un gradiente de potencial eléctrico causado por el oxígeno y la temperatura que es absorbido y capturado por los electrones de la superficie de la interfase.

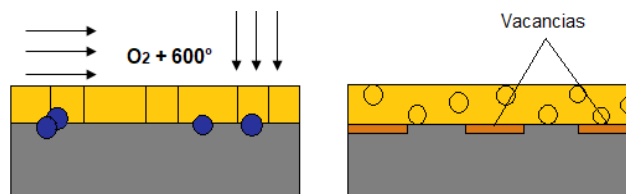
4.5.2 Mecanismo de oxidación a alta temperatura

A partir de la información suministrada por la prueba de caracterización llevada a cabo se propone como mecanismo de corrosión a 600°C para ciclos de calentamiento y enfriamiento durante 700 horas. Los recubrimientos presentaron productos de corrosión en degradación de manera visible en ciertas áreas de la superficie del acero 316L y una bastante pronunciada en el caso del Ti6Al4V.



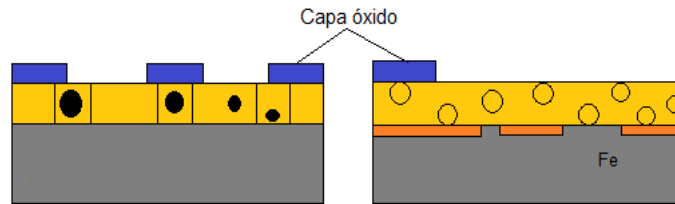
(a)

En la figura se ilustra el recubrimiento sobre los sustratos, se inicia el proceso de corrosión a altas temperaturas, teniendo en cuenta los ciclos establecidos.



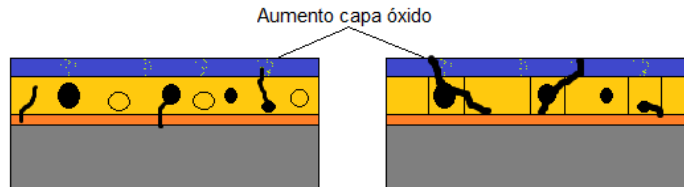
(b)

Se inicia la absorción de O_2 en la interfase, así como la aparición de vacancias producto de la reorganización microestructural y aparición de capa de óxido interfase



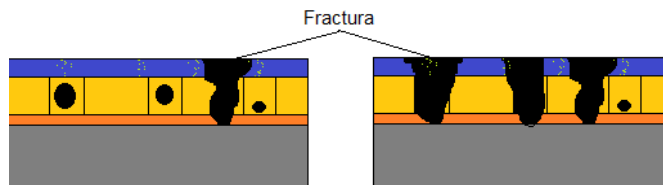
(c)

Presencia de capa protectora óxido base de Fe y Cr, con un aumento en la capa de óxido interfase



(d)

Formación de poros y grietas productos de los ciclos de oxidación, y aumento en la capa protectora de óxido base.



(e)

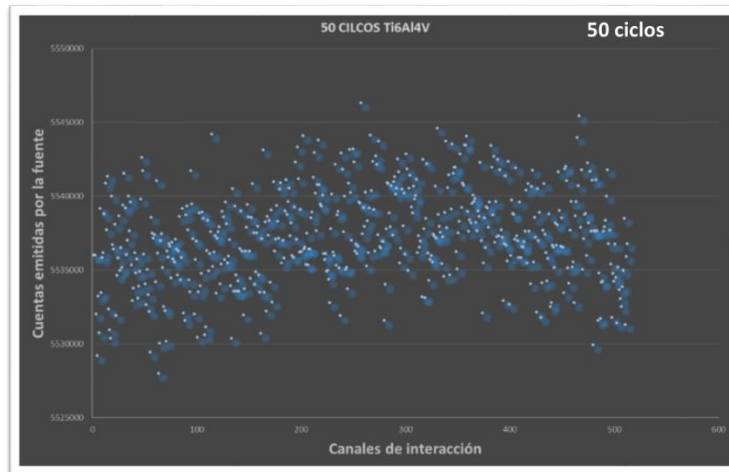
Se presenta fractura del recubrimiento y pérdida de protección al sustrato. Adaptado de [71,75]

4.6 Espectroscopía Mossbauer

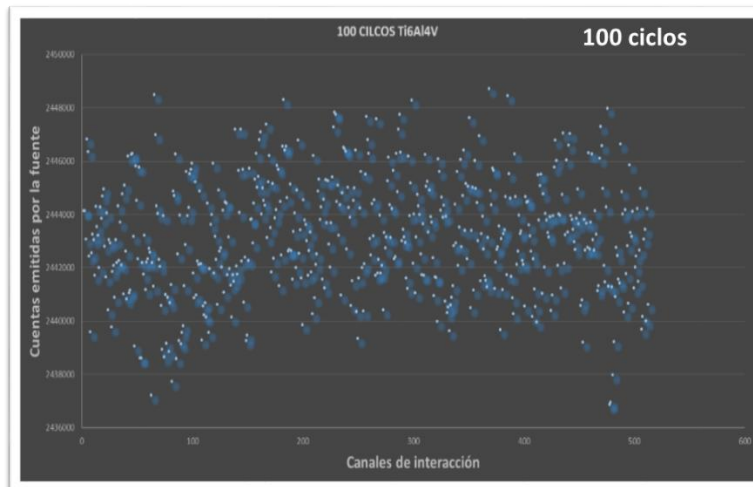
Los resultados obtenidos de acuerdo a los análisis de espectroscopía Mössbauer indican que no hubo formación de óxidos de hierro o fue muy baja de acuerdo con las imágenes mostradas en la figura 4-49, esto concuerda con los análisis EDS/SEM obtenidos donde el mayor porcentaje atómico y en peso de los elementos presentes

son Oxígeno y Titanio en todos los ciclos dónde se realizó el análisis (50, 100,200,300). El equipo utiliza fuentes de Mössbauer: Cobalt-5, con efecto de emisión gamma sin retroceso, clasificación ISO C54344.

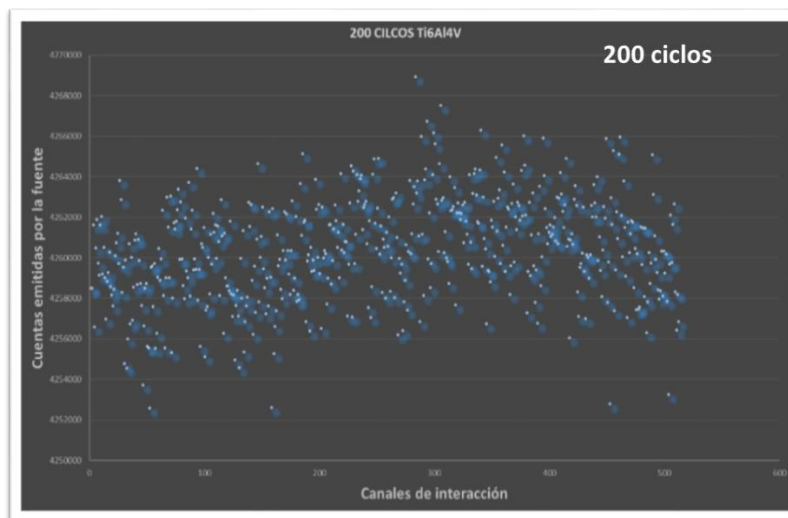
El efecto de la interacción eléctrica cuadrupolar en el caso de un núcleo Mössbauer en estado excitado genera una tendencia en el espectro generado, lo cual no se evidencia en los resultados.



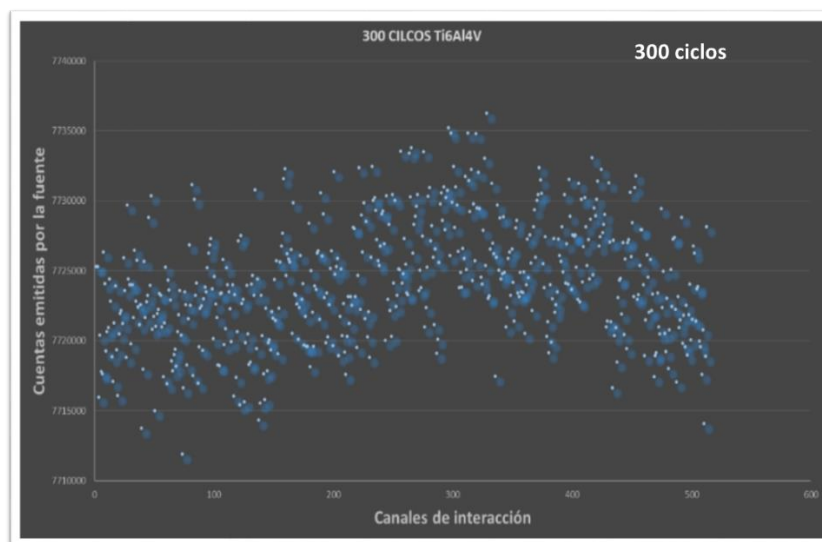
(a) Análisis Mössbauer para productos de oxidación obtenidos a 50 ciclos



(b) Análisis Mössbauer para productos de oxidación obtenidos a 100 ciclos



(c) Análisis Mössbauer para productos de oxidación obtenidos a 200 ciclos



(d) Análisis Mössbauer para productos de oxidación obtenidos a 300 ciclos

Figura 4-49. Análisis Mössbauer para productos de oxidación cíclica para recubrimiento de TiZrSiN depositado sobre sustrato de Ti6Al4V

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Se observa la formación de la fase de (Ti,Zr)N y los planos cristalográficos (111) (200), que corresponden a la estructura FCC se puede observar el efecto de la temperatura y la potencia: a medida que aumenta la temperatura de depósito y la potencia de descarga la película se vuelve más policristalina.

A medida que aumenta la temperatura en el depósito de los recubrimientos, aumenta el tamaño del cristalito en relación con los resultados obtenidos, en cuanto a la potencia la tendencia se mantuvo. Los valores de microdeformación no mostraron una tendencia definida, estos son positivos, por lo tanto está a tensión.

Se puede observar un cambio morfológico en la superficie del sustrato- recubrimiento, después de estar sometido a oxidación cíclica evidenciado en resultados SEM, así como un aumento de rugosidad.

El recubrimiento de Ti-Zr-Si-N muestra un buen comportamiento hasta los 150 ciclos es decir funciona como barrera térmica, el cual tiene gran efectividad; desde los 200 hasta 300 ciclos se presenta una delaminación de la película delgada debido a la constante exposición al ensayo de oxidación.

Se depositaron recubrimientos de Ti-Zr-Si-N sobre sustratos de acero inoxidable AISI 316L y Ti6Al4V dónde se variaron las condiciones de depósito para obtener la mejor condición en función del ensayo de adherencia, dónde se encontró la fase principal de la solución sólida de (Ti,Zr)N en el ángulo $2\theta = 39,954^\circ$ mediante difracción de rayos X con una estructura cristalina definida.

Se realizó la caracterización utilizando técnicas como DRX, EDS para conocer la composición química y las posibles fases presentes, dando como principal resultado que los recubrimientos producidos poseen una composición química con elementos como Ti, Zr, Si, N en los recubrimientos depositados para ambos sustratos lo cual era fundamental para la realización de la presente investigación.

En los recubrimientos analizados mediante el ensayo de adherencia se observó falla por adhesión, dando como mejor condición una potencia RF 170W Y temperatura 260°C

Después realizar el ensayo de oxidación cíclica se observa la aparición de picos con presencia de óxido de cromo, óxido de titanio, óxido de hierro. Los cálculos de variación de masa arrojan que el material con recubrimiento que tiene un mejor comportamiento a la corrosión a altas temperaturas es el acero inoxidable 316L comparado con la aleación de Ti6Al4V.

5.2 Recomendaciones

En futuros trabajos se sugiere hacer recubrimiento a todas las caras de la probeta para evaluar la resistencia a la corrosión por oxidación cíclica, así como el uso de técnicas de caracterización de composición química tales como XPS y Auger a fin de establecer los enlaces presentes en las fases obtenidas, así como fluorescencia de rayos X.

A. Anexo: Ciclos iniciales de oxidación 316L – Ti6Al4V

CICLOS INICIALES. Rugosidad del recubrimiento sometido a oxidación sobre sustrato 316L

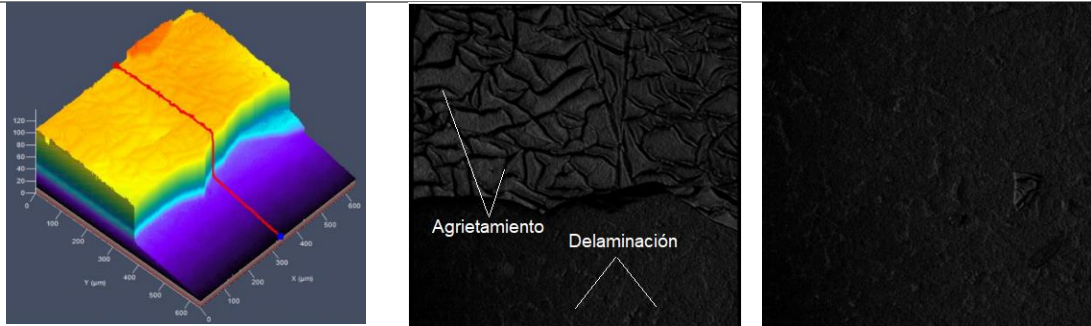


(a) 10 ciclos

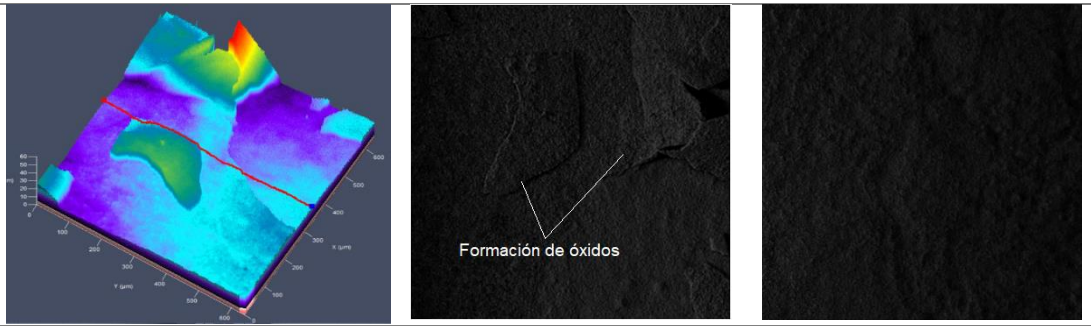


(b) 25 ciclos

CICLOS INICIALES. Rugosidad del recubrimiento sometido a oxidación sobre sustrato Ti6Al4V

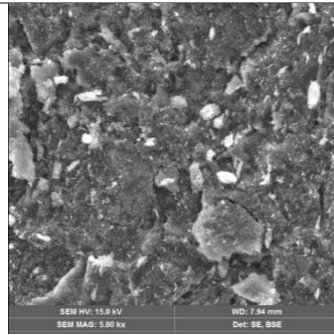
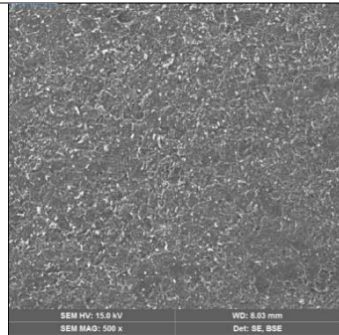


(a) 10 Ciclos



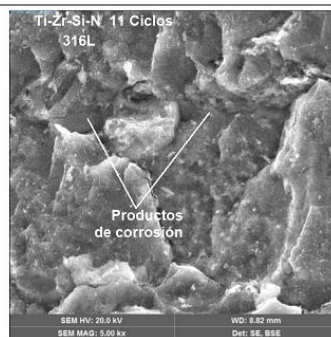
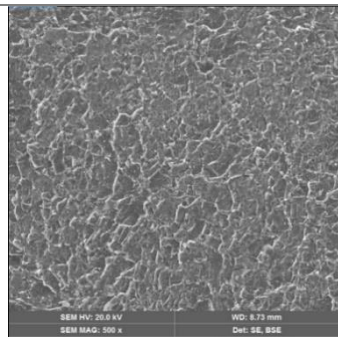
(b) 25 ciclos

CICLOS INICIALES. Análisis por microscopía electrónica de barrido de recubrimiento 316L sometido a oxidación



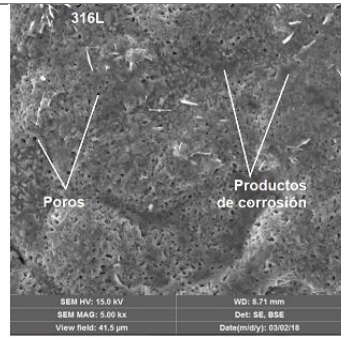
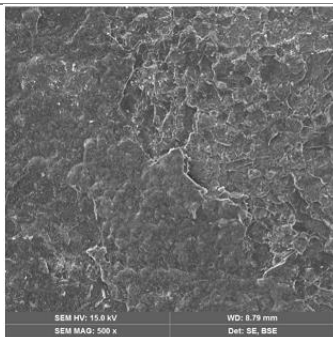
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Cr	24	K-series	27.19	33.18	21.71
Fe	26	K-series	22.28	27.19	16.56
O	8	K-series	20.32	24.79	52.70
Ni	28	K-series	11.46	13.99	8.11
Si	14	K-series	0.59	0.72	0.87
Zr	40	L-series	0.09	0.11	0.04
Ti	22	K-series	0.02	0.02	0.02
Total:			81.96	100.00	100.00

5 Ciclos



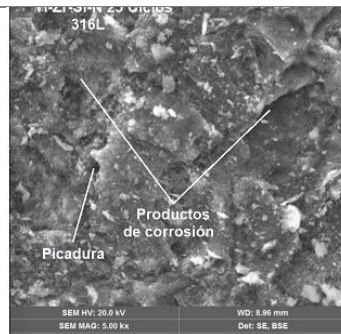
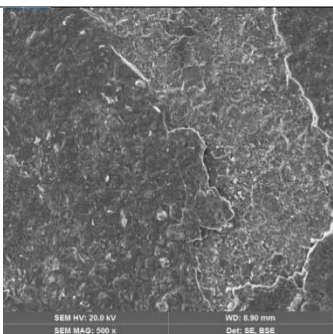
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Fe	26	K-series	44.44	46.65	27.49
O	8	K-series	26.54	27.86	57.30
Ni	28	K-series	11.79	12.38	6.94
Cr	24	K-series	7.78	8.17	5.17
Mn	25	K-series	3.99	4.18	2.51
Zr	40	L-series	0.26	0.27	0.10
S	16	K-series	0.21	0.22	0.23
Si	14	K-series	0.15	0.16	0.19
Ti	22	K-series	0.10	0.11	0.08
Total:			95.26	100.00	100.00

(a) 10 ciclos



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Fe	26	K-series	38.25	41.42	24.01
O	8	K-series	26.23	28.40	57.48
Cr	24	K-series	16.25	17.59	10.96
Ni	28	K-series	8.38	9.07	5.00
Mn	25	K-series	2.17	2.35	1.39
S	16	K-series	0.79	0.85	0.86
Si	14	K-series	0.22	0.24	0.28
Zr	40	L-series	0.06	0.07	0.02
Ti	22	K-series	0.01	0.01	0.00
Total:			92.37	100.00	100.00

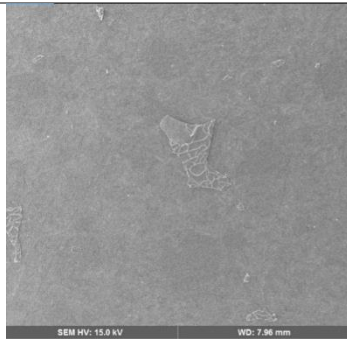
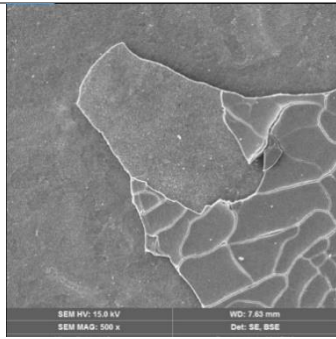
(b) 15 ciclos



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Cr	24	K-series	31.99	37.81	23.51
O	8	K-series	23.21	27.43	55.43
Fe	26	K-series	17.83	21.07	12.20
Ni	28	K-series	9.09	10.75	5.92
S	16	K-series	1.74	2.06	2.07
Si	14	K-series	0.52	0.61	0.71
Ti	22	K-series	0.14	0.17	0.11
Zr	40	L-series	0.09	0.10	0.04
Total:			84.61	100.00	100.00

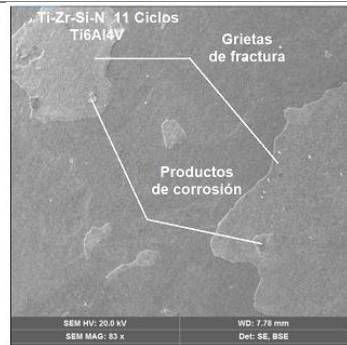
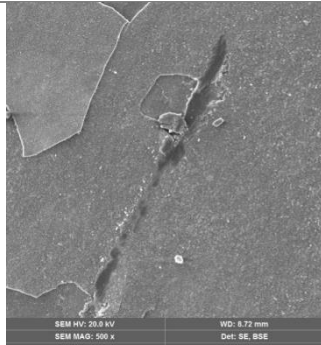
(c) 25 ciclos

CICLOS INICIALES: Análisis por microscopía electrónica de barrido de recubrimiento Ti6Al4V sometido a oxidación – Ciclos iniciales



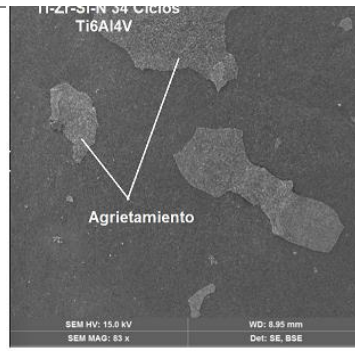
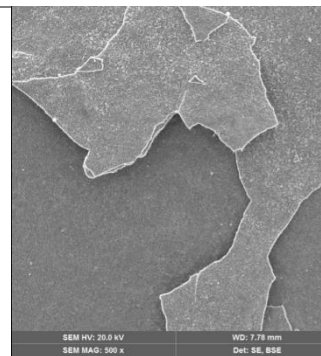
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Ti	22	K-series	78.58	73.07	50.08
O	8	K-series	19.00	17.67	36.24
Al	13	K-series	4.50	4.19	5.09
N	7	K-series	3.38	3.14	7.36
V	23	K-series	2.03	1.88	1.21
Zr	40	L-series	0.05	0.05	0.02
Total:			107.53	100.00	100.00

5 ciclos



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Ti	22	K-series	78.58	73.07	50.08
O	8	K-series	19.00	17.67	36.24
Al	13	K-series	4.50	4.19	5.09
N	7	K-series	3.38	3.14	7.36
V	23	K-series	2.03	1.88	1.21
Zr	40	L-series	0.05	0.05	0.02
Total:			107.53	100.00	100.00

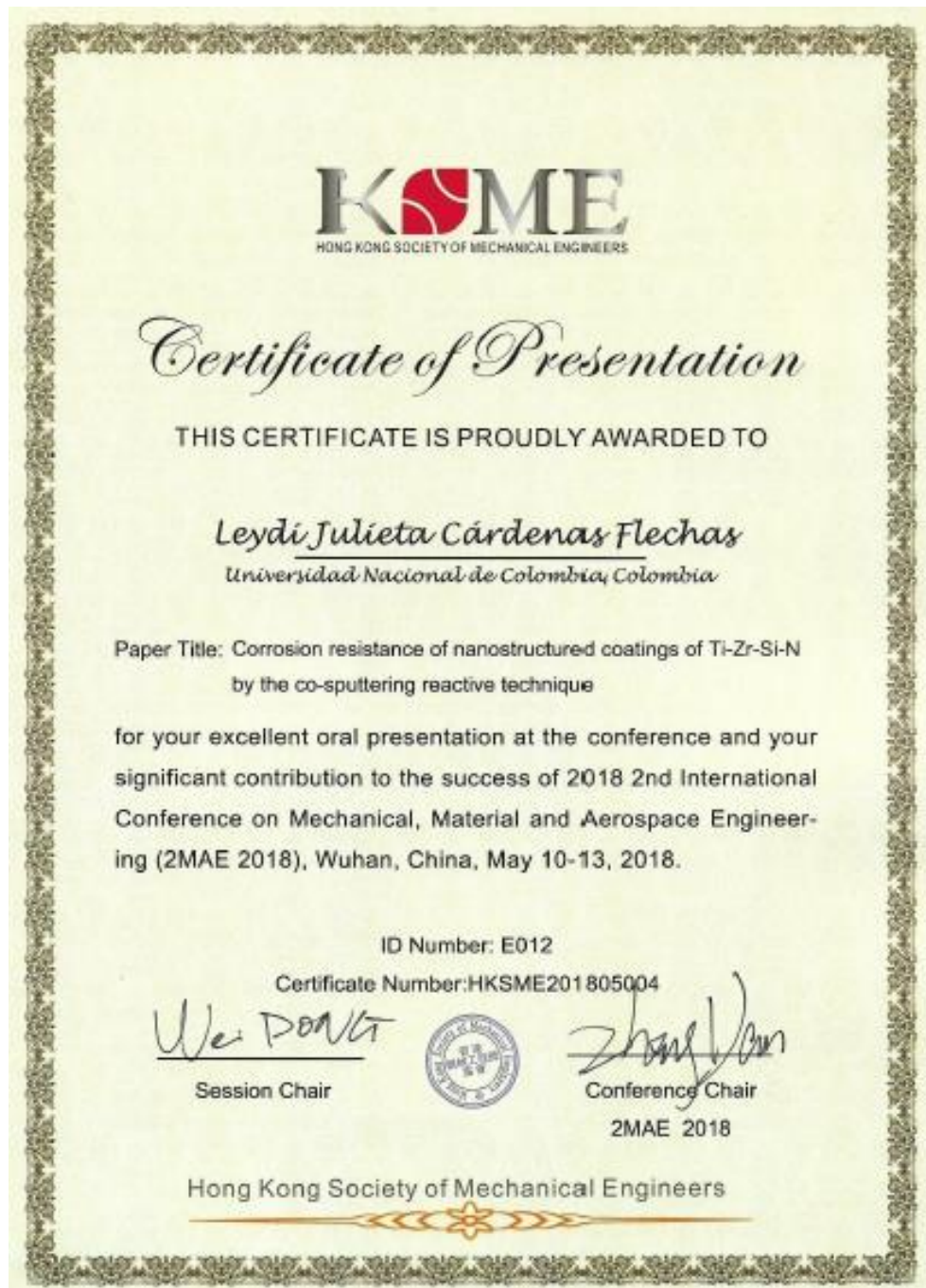
10 ciclos



El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]
Ti	22	K-series	38.91	51.39	27.20
O	8	K-series	31.89	42.12	66.71
Al	13	K-series	4.82	6.37	5.98
Si	14	K-series	0.09	0.11	0.10
Total:			75.71	100.00	100.00

15 ciclos

B. Anexo: Ponencia en 2018 2nd International Conference on Mechanical, Material and Aerospace Engineering (2MAE 2018).



C. Anexo: Ponencia y poster presentados en XI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum realizada por la Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.



Sociedad Mexicana de Ciencia
y Tecnología de Superficies y Materiales A.C.



XI

International Conference
on Surfaces, Materials
and Vacuum 2018
24-28 September 2018, Riviera Maya, México

The Conference Organizing Committee certifies that

**Leydi Julieta Cardenas Flechas, Jhon Jairo Olaya Florez, María
Luisa Pinto Salamanca**



presented the following poster contribution

25-THF

**"Behavior of Ti-Zr-Si-N thin films obtained by the co-
sputtering technique subjected to thermal fatigue."**

Dr. Gregorio Hernández Cocoltzi
President SMCTSM

D. Anexo: Certificación de publicación de artículo.

 <p style="text-align: center;">Biotax: Revista de la Facultad de Ciencias Básicas. 2017. 15(2): 81-95</p> 
<p style="text-align: center;">EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE PELICULAS DE Ti-Zr-Si-N PRODUCIDAS POR COSPUTTERING</p> <p style="text-align: center;">EVALUATION OF THE RESISTANCE TO THE OXIDATION OF FILMS OF Ti-Zr-Si-N PRODUCED BY COSPUTTERING</p>
<p style="text-align: center;">Leydi Julieta Cardenas Flechas¹; Edgar Torres Barahona²; Maria Luisa Pinto Salamanca³; Jersson Xavier León Medina⁴; Jhon Jairo Olaya Florez⁵</p>
<p>¹ Ingeniera Electromecánica, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Joven investigadora Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, email: julicf-08@hotmail.com</p> <p>² Ingeniero Electromecánico, Magister en Ingeniería Mecánica, Docente asistente, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, email: edgar.torres@uptc.edu.co.</p> <p>³ Ingeniera Electrónica, Magister en automatización Industrial, docente asistente, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, email: marialuisa.pinto@uptc.edu.co.</p> <p>⁴ Ingeniero Electromecánico, Magister en Ingeniería Mecánica, estudiante de doctorado en Ingeniería Mecánica, Universidad Nacional de Colombia. email: jxleonm@unal.edu.co</p> <p>⁵ Ingeniero Metalúrgico, Doctor en Ingeniería, docente titular, Universidad Nacional de Colombia. email: jjolaya@unal.edu.co</p>
<p>Resumen</p> <p>Películas delgadas de Ti-Zr-Si-N se depositaron sobre sustratos de acero inoxidable 316 L usando la técnica de co-sputtering reactivo. El análisis de la estructura se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), el análisis morfológico se realizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía óptica 3D. Los estudios de oxidación cíclica se realizaron en un horno en ambiente seco con un total de 300 ciclos, cada uno con una tasa de calentamiento de 46 °C/min hasta lograr una temperatura de 600 °C, la cual fue sostenida durante 30 min y finalmente enfriado a 20 °C/min. Los recubrimientos mejoraron la resistencia a la corrosión del acero inoxidable a altas temperaturas en un 30% debido a la formación de óxidos protectores. En este trabajo se discute el mecanismo de corrosión por oxidación cíclica para los recubrimientos realizados.</p> <p>Palabras clave: recubrimientos nanoestructurados, oxidación cíclica, acero 316L, barreras térmicas.</p>
<p>Abstract</p> <p>Thin Ti-Zr-Si-N films were deposited on 316 L stainless steel substrates using the co-sputtering reagent technique. The analysis of the structure was performed by X-ray diffraction (XRD), the morphological</p>

D. Certificación publicación de artículo "SYNTHESIS AND EVALUATION OF THE CORROSION RESISTANCE OF Ti-Zr-Si-N COATINGS DEPOSITED BY MEANS OF CO-SPUTTERING ON 316L AND Ti6Al4V STEEL" A la revista: Corrosion Engineering Science and Technology. Q2

CORROSION ENGINEERING, SCIENCE AND TECHNOLOGY
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2019.1573498>



Synthesis and high-temperature corrosion resistance of Ti-Zr-Si-N coatings deposited by means of sputtering

Julieta Cardenas ^{a,b}, Jersson Leon ^{a,b} and Jhon J. Olaya ^a

^aDepartment of Mechanical and Mechatronic Engineering, Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, Bogotá, Colombia; ^bSchool of Electromechanical Engineering, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, Duitama, Colombia

ABSTRACT

We present a study of the synthesis and an evaluation of the corrosion resistance of Ti-Zr-Si-N coatings deposited by means of the co-sputtering technique on 316L steel and Ti6Al4V alloy substrates. The thin films were obtained using Ti_5Si_2 and Zr targets with 99.9% purity for the deposition, and a power of 200 W was applied in the DC source and 170 W in the RF source. The corrosion resistance was evaluated via the cyclic oxidation test with consistent cycles of 1 hour of cooling, 1 hour of heating, and 16 minutes of stabilisation for 300 cycles at a temperature of 600°. The coatings were characterised by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and confocal laser microscopy. The coating was effective up to 150 cycles for the case of 316L steel, and up to 50 cycles for the Ti6Al4V alloy.

ARTICLE HISTORY

Received 19 September 2018
Revised 26 December 2018
Accepted 19 January 2019

KEYWORDS

Ti-Zr-Si-N coatings; co-sputtering; corrosion resistance

E. Anexo: Participación en Semana de la investigación Uptc 2017



LA UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD SEDE DUITAMA
Y EL CENTRO DE GESTIÓN DE INVESTIGACIÓN Y EXTENSIÓN
DE LA FACULTAD SECCIONAL DUITAMA - CIFAD

Informan que:

LEYDI JULIETA CÁRDENAS FLECHAS

Obtuvo reconocimiento MERITORIO por obtener un puntaje mayor a 80 puntos en la Exposición de Poster

Con el proyecto titulado:

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE TI-ZR-SI-N POR LA TÉCNICA DE CO-SPUTTERING

En el marco de la 21 Jornada de Investigación y Extensión "Investigación Conocimiento de Paz", desarrollado el día 4 de Octubre de 2017.



Adán Bautista Morantes
Decano Sede Duitama



María Luisa Pinto Salamanca
Directora CIFAD

INVESTIGACIÓN
CONOCIMIENTO DE PAZ



Uptc[®]
Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia

ACREDITACIÓN INSTITUCIONAL
DE ALTA CALIDAD
MULTICAMPUS
RESOLUCIÓN 3910 DE 2015 MEN / 6 AÑOS

BIBLIOGRAFIA

- [1] Li, J., Sun, Y., Sun, X., & Qiao, J. (2005). Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania - Nickel nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 192(2–3), 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.082>
- [2] Tsai, P. C., & Hsu, C. S. (2004). High temperature corrosion resistance and microstructural evaluation of laser-glazed plasma-sprayed zirconia/MCrAlY thermal barrier coatings. *Surface and Coatings Technology*, 183(1), 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.08.090>
- [3] Kiryukhantsev-Korneev, F. V., Shirmanov, N. A., Sheveiko, A. N., Levashov, E. A., Petrzhik, M. I., & Shtanskii, D. V. (2010). Nanostructural wear-resistant coatings produced on metal-cutting tools by electric-arc evaporation and magnetron sputtering. *Russian Engineering Research*, 30(9), 910–920. <https://doi.org/10.3103/S1068798X10090133>
- [4] Beresnev, V. M., Kaverin, M. V, Makhmud, A., Smolyakova, M. Y., Kolesnikov, D. A., Kirik, G. V, Nemchenko, U. S. (2012). Triboengineering properties of nanocomposite coatings Ti-Zr-Si-N deposited by ion plasma method. *Journal of Friction and Wear*, 33(3), 167–173. <https://doi.org/10.3103/s1068366612030026>.
- [5] M A Arias. Evaluación electroquímica de recubrimientos nanoestructurados de AlHfN obtenidos por sputtering, 156. Universidad Veracruzana. 2014.
- [6] Kutschej, K., Mayrhofer, P. H., Kathrein, M., Polcik, P., & Mitterer, C. (2004). A new low friction concept for Ti_{1-x}Al_xN based coatings in high-temperature applications. *Surface and Coatings Technology*, 188–189(1–3 SPEC.ISS.), 358–363 <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.022>.
- [7] Musil, J., (June 12- 15, 2016). Advanced hard nanocomposite coatings: unique properties and role of energy. *International Conference on Technological Advances of Thin Films & Surface Coatings*, Singapore.
- [8] Saladukhin, I. A., Abadias, G., Michel, A., Uglov, V. V, Zlotski, S. V, Dub, S. N., & Tolmachova, G. N. (2015). Structure and hardness of quaternary TiZrSiN thin films deposited by reactive magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films*, 581, 25–31. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.020>.
- [9] Pogrebnyak, A. D., Sobol', O. V., Beresnev, V. M., Turbin, P. V., Dub, S. N., Kirik, G. V., & Dmitrenko, A. E. (2009). Features of the structural state and mechanical properties of ZrN and Zr(Ti)-Si-N coatings obtained by ion-plasma

- deposition technique. *Technical Physics Letters*, 35(10), 925–928. <https://doi.org/10.1134/S1063785009100150>.
- [10] Mae, T., Nose, M., Zhou, M., Nagae, T., & Shimamura, K. (2001). The effects of Si addition on the structure and mechanical properties of ZrN thin films deposited by an r.f. reactive sputtering method. *Surface and Coatings Technology*, 142–144, 954–958. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01187](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01187).
- [11] D. M. Mattox. *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*. Noyes Publications, 1998, pp. 31-32.
- [12] Komarov, F. F., Pil'ko, V. V., & Klimovich, I. M. (2015). Influence of Conditions Employed in Application of Ti–Zr–Si–N Nanostructured Coatings on their Composition, Structure, and Tribomechanical Properties. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 88(2), 358–363. <https://doi.org/10.1007/s10891-015-1200-z>.
- [13] Beresnev, V. M., Klimenko, S. A., Toryanik, I. N., Pogrebnjak, A. D., Sobol', O. V., Turbin, P. V., & Grankin, S. S. (2014). Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow. *Journal of Superhard Materials*, 36(1), 29–34. <https://doi.org/10.3103/S1063457614010055>.
- [14] J Guerra Betancourt. *Producción y caracterización de recubrimientos de TiSiN obtenidas por la técnica de magnetron sputtering reactivo*. Universidad del Valle. 2012.
- [15] Ruden, A., González, J. M., Calderón, W., Falleiros, N. A., & Sequeda, F. (2011). Análisis de corrosión y tribológico de capas delgadas metálicas de Ti y aleación titanio – circonio depositadas por DC magnetron sputtering no reactivo sobre acero inoxidable de aplicación médica. *Revista Informador Técnico*, (75), 5–10. Retrieved from http://senaastin.com/index.php/inf_tec/article/view/21.
- [16] L. Velasco Estrada. *Producción, Caracterización Microestructural y Estudio de la Resistencia a la Corrosión de Recubrimientos Nanoestructurados de Nb_xSi_yN_z Depositados con el Sistema de UBM*. Universidad Nacional de Colombia. 2011.
- [17] Kirik, G. V., Kozak, C., & Opielak, M. (2012). Protective coatings based on Zr-Ti-Si-N their physical and mechanical properties and phase composition. *Przeglad Elektrotechniczny*, 88(10 A), 319–321. Retrieved from

- <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84867220104&partnerID=tZOtx3y1>.
- [18] Pogrebnjak, A., Baidak, V., Beresnev, V., Turbin, P., Makhmudov, N., Yashenko, M. I. L., Tashmetov, M. (2013). Physical-Mechanical Properties of Superhard Nanocomposite Coatings on Base Zr-Ti-Si-N, 19(2), 3–6.
- [19] Bautista-ruiz, J., Francisco, U., Santander, D. P., Física, D. De, & De, S. J. (2018). Caracterización Anticorrosiva y de Biocompatibilidad en Recubrimientos Silicio-Titanio-Zirconio Sintetizados Vía Sol-gel y Depositados sobre Sustratos 316L Anticorrosive and Biocompatibility Characterization of Silicon-Titanium-Zirconium Coatings Synthesized by Sol-gel and Deposited on Substrates 316L, 29(1), 201–210.
- [20] P. Patsalas., N. Kalfagniannis., S. Kassavetis. Optical Properties and Plasmonic Performance of Titanium Nitride. *Materials*. ISSN 1996-1944. 2015.
- [21] Sobol', O. V., Pogrebnjak, A. D., & Beresnev, V. M. (2011). Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N coatings. *The Physics of Metals and Metallography*, 112(2), 188–195. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11020268>.
- [22] J J., Florez, O., L, Y., Godoy, C., E, S., & Posada, R. (2012). Resistencia a la corrosión de recubrimientos de nitruros metálicos depositados sobre acero AISI M2 Corrosion resistance of transition metal nitride films deposited on AISI M2 steel, 3461.
- [23] Beresnev, V. M., Klimenko, S. A., Toryanik, I. N., Pogrebnjak, A. D., Sobol', O. V., Turbin, P. V., & Grankin, S. S. (2014). Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow. *Journal of Superhard Materials*, 36(1), 29–34. <https://doi.org/10.3103/S1063457614010055>.
- [24] W.-D. Münz, Titanium aluminium nitride films—A new alternative to TiN coatings, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4(6), 2717–2725 (1986).
- [25] Martin, P. J., Bendavid, A., Cairney, J. M., & Hoffman, M. (2005). Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition. *Surface and Coatings Technology*, 200(7), 2228–2235. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.06.012>.
- [26] Cui, X., Jin, G., Hao, J., Li, J., & Guo, T. (2013). The influences of Si content on biocompatibility and corrosion resistance of Zr-Si-N films. *Surface and*

- Coatings Technology, 228(SUPPL.1), 524–528.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.060>.
- [27] Choi, H., Jang, J., Zhang, T., Kim, J. H., Park, I. W., & Kim, K. H. (2014). Effect of Si addition on the microstructure, mechanical properties and tribological properties of Zr-Si-N nanocomposite coatings deposited by a hybrid coating system. *Surface and Coatings Technology*, 259(PC), 707–713. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.10.008>.
- [28] J.L. Guerra. Producción y caracterización de recubrimientos de TiSiN obtenidas por la técnica de magnetron sputtering reactivo. Universidad del Valle. 2012.
- [29] Parra, E. R. (2008). Carburo De Titanio Some Concepts About Titanium Nitride and Titanium Carbide. *Dyna*, 76(157), 213–224.
- [30] Correa, F., Aperador, W., & Bejarano, G. (2008). Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140 utilizando multicapas de titanio / nitruro de titanio Corrosion resistance improvement of steel AISI 4140 by using a titanium / titanium nitride multilayer coating system. *Corrosion*, 7–14.
- [31] Purandare, Y., Ehiasarian, A., Santana, A., & Hovsepian, P. (2014). ZrN coatings deposited by high power impulse magnetron sputtering and cathodic arc techniques. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 32(3), 0–19. <https://doi.org/10.1116/1.4869975>.
- [32] Beake, B. D., Vishnyakov, V. M., Valizadeh, R., & Colligon, J. S. (2006). Influence of mechanical properties on the nanoscratch behaviour of hard nanocomposite TiN/Si₃N₄ coatings on Si. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(7), 1392–1397. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/7/009>.
- [33] Barshilia, H. C., Deepthi, B., & Rajam, K. S. (2006). Deposition and characterization of TiAlN/Si₃N₄superhard nanocomposite coatings prepared by reactive direct current unbalanced magnetron sputtering. *Vacuum*, 81(4), 479–488. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2006.07.003>.
- [34] L. Angarita. Síntesis de películas delgadas por la técnica de magnetron sputtering a partir de blancos de renio y boro. Universidad EAFIT. 2017.
- [35] Bolivar Osorio, F. (2009). Evaluación del comportamiento a elevadas temperaturas de recubrimientos de Al, Si y de Al modificado con Si Y Hf depositados mediante CVD-FBR sobre aceros ferrítico-martensíticos (9-12 %Cr). Tesis de doctorado. Universidad Complutense de Madrid Universidad Complutense de Madrid. <https://doi.org/ISBN:978-84-693-1123-3>.

- [36] Chipatecua YL: Resistencia a la Corrosión de Multicapas Nanométricas de CrNX / Cr Depositadas con Magnetron Desbalanceado. Universidad Nacional de Colombia; 2011.
- [37] Correa Valencia, C. A., & Ramírez López, C. A. (2017). Oxidación cíclica en tres aceros utilizados en la construcción de calderas a una temperatura de 600 y 700 grados Celsius a condiciones variables (Bachelor's thesis, Pereira: Universidad Tecnológica de Pereira).
- [38] R. Dumpala, M. Chandran, M.S. Rao (2015). Engineered CVD Diamond Coatings for Machining and Tribological Applications
- [39] P. Eh. Hovsepian, D. B. Lewis, C. Constable, Q. Luo, Y. N. Kok, and W.-D. Munz, Combined steered cathodic arc/unbalanced magnetron grown C/Cr nanoscale multilayer coatings for tribological applications, Surf. Coat. Technol. 174, 762–769 (2003).
- [40] J.W. Cahn. On spinodal decomposition. Acta Metallurgica, 9:795–801, 1961.
- [41] J. Abella, Laminas Delgadas y Recubrimientos. Madrid, España: Universidad Politecnica de Cataluña, 2003.
- [42] Musil, J. (2012). Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness. Surface and Coatings Technology, 207, 50–65. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.05.073>.
- [43] Kaiser, N. (2002). Review of the fundamentals of thin-film growth. Applied Optics, 41(16), 3053. <https://doi.org/10.1364/AO.41.003053>.
- [44] Musil, J. (2007). Properties of hard nanocomposite thin films. Nanocomposite Thin Films and Coatings, (i), 281–328. https://doi.org/10.1142/9781860949975_0005.
- [45] Olaya JJ. Recubrimientos de nitruros metálicos depositados con la técnica de espurreo asistido con campos magnéticos variables. Tesis Doctoral. Mexico.Universidad Nacional Autonoma de Mexico. 2005.
- [46] PIERSON, H., O. Handbook of refractory carbides and nitrides, 1996.
- [47] ANBUKARASU, P. Pulsed Laser Deposition of Epitaxial Titanium Nitride on Magnesium Oxide substrate. University of Tokyo. 2012.
- [48] Restrepo, E., Arango, J., Casanova., S. Algunos conceptos sobre nitruro de titanio y el carburo de titanio. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.2008

-
- [49] E. Restrepo., P. Arango., S. Casanova. Algunos conceptos sobre nitruro de titanio y el carburo de titanio. Revista DYNA, Facultad de Minas. Noviembre de 2008. ISSN En línea: 2346-218.
- [50] M. Hillert. A Theory of Nucleation for Solid Metallic Solutions. Praca doktorska, Massachusetts Institute of Technology, 1954.
- [51] J.L. Guerra. Producción y caracterización de recubrimientos de TiSiN obtenidas por la técnica de magnetron sputtering reactivo. Universidad del Valle. 2012.
- [52] P.J.C. Caicedo. Producción y caracterización de superredes de nitruro de titanio-nitruro de zirconio como recubrimientos duros sobre acero para sustitución de un producto importado en el corte de papel. Universidad del Valle. 2006.
- [53] M. I. Lembke, D. B. Lewis, W.-D. Münz, and J. M. Titchmarsh, Joint second prize—Significance of Y and Cr in TiAlN hard coatings for dry rich speed cutting, *Surf. Eng.* 17(2), 153–158 (2001) 63. D.
- [54] K. Wasa, M. Kitabatake, and H. Adachi, “Thin film materials,” *Met. Finish.*, vol. 97, no. 9, p. 117, Sep. 1999.
- [55] Musil, J. (2015). Flexible hard nanocomposite coatings. *RSC Adv.*, 5(74), 60482–60495. <https://doi.org/10.1039/C5RA09586G>.
- [56] J. E. Greene. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings 2005, pp. 711-71.
- [57] Pilloud, D., Dehlinger, A. S., Pierson, J. F., Roman, A., & Pichon, L. (2003). Reactively sputtered zirconium nitride coatings : structural, mechanical , optical and electrical characteristics, 175, 338–344. <https://doi.org/10.1016/S0257-8972>.
- [58] S. Dominguez. Recubrimientos protectores nanoestructurados preparados por magnetron sputtering .Instituto de Ciencia de materiales de Sevilla. 2016.
- [59] Sputter Deposition. (25 de junio de 2017) [Online] (http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm).
- [60] Cubillos G.I., Olaya J.J., Bethencourt M., Antorrena G., Amrani K.: Synthesis and characterization of zirconium oxynitride ZrOxNy coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics* .2013.
- [61] J. Abella, Láminas Delgadas y Recubrimientos. Madrid, España: Universidad Politécnica de Cataluña, 2003.

- [62] Henini, M. (2000). Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques. Microelectronics Journal (Vol. 31). [https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(99\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0026-2692(99)00122-6).
- [63] A. Esquivel. Producción y caracterización de bicapas de DLC/ZrxOy usando técnicas de sputtering y CVD asistido por plasma. Universidad Nacional de Colombia. 2017. 137
- [64] Christie, D. J., Sproul, W. D., & Carter, D. (2003). Mid-Frequency Dual Magnetron Reactive Co-sputtering for Deposition of Customized Index Optical Films. 46th Annual Technical Conference Proceedings (2003), 393–398.
- [65] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9718>
- [66] E. Nieto F. Fernández, P. Duran, C. Moure. Películas delgadas: Fabricación y aplicaciones Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. Arganda del Rey. Madrid.
- [67] R. Arnell and P.Kelly, Recent advances in magnetron sputtering. Surf. Coatings Technol. Vol. 112, No. 1–3. 1999. pp170-176.
- [68] D.L. Smith, Thin-Film Deposition Principles and Practice, Mc Graw Hill, New York (1995) pp. 144.
- [69] A. R. Muñoz. Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (CrN) sintetizado por Magnetron Sputtering reactivo DC. Universidad Nacional de Colombia.2011.
- [70] E. Espejo Mora. Análisis de Falla en Sistemas CP. Universidad Nacional de Colombia.2013.
- [71] F. Mahecha. Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y desgaste adhesivo de recubrimientos nanoestructurados de la aleación Zirconia (ZrO₂)-Sílice (SiO₂) depositados con la técnica Sputtering reactivo. Universidad Nacional de Colombia.2017.
- [72] Bradford S.A. In High temperature corrosion, Handbook A. Ed. 1994.pp 62-76.
- [73] M. Hillert. A Theory of Nucleation for Solid Metallic Solutions. Praca doktorska, Massachusetts Institute of Technology, 1954. 136
- [74] M. L. Montes. Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias. Instituto Politécnico Nacional. 2007.
- [75] J. Parra Sua. Evaluación de la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y su comportamiento como barrera termica de BixTiyOz. Universidad Nacional de Colombia.2014.

-
- [76] O. Kubaschewski, E. L. Evans, C. B. Alcock. Metallurgical Thermochemistry. Pergamosn Press. 1967.pp 85-90.
- [77] J.E. Joffré. Termodinámica Metalúrgica. Universidad Autónoma de San Luis Potosi.1993.
- [78] American Society for Metals ASM, Corrosion, Handbook Vol. 13. 1998.
- [79] ASTM international, Corrosion test and standards.
- [80] Bermudez M D , Brostow W , Carrion-Vilches F J , Cervantes J J , Damarla G and Perez J M (2005), ' Scratch velocity and wear resistance ', e-Polymers, 3 : 1 – 11.
- [81] B.-J. Kim, Y. C. Kim, and J.-J. Lee, The effect of NH₃ plasma pre-treatment on the adhesión property of (Ti_{1-x}Al_x)N coatings deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition, Surf. Coat. Technol. 114, 85–89 (1999).40.
- [82] https://www.ecured.cu/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido.
- [83] W. F. Smith, Foundation of material science and engineering. 2006, p. 133.
- [84] D. Askeland, Ciencia e ingenieria de los materiales, 3rd ed. Missouri: PWS Publishing Company, 1998.
- [85] C.Koch, I. Ovid'ko,I. Sudipta , S Veprek. Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications. pp.95.
- [86] A. Kamal A. N.M. Aly, Y. Algamal, M.A.Qaid , Estimation of lattice strain for zirconia nano-particles based on Williamson- Hall analysis, Materials Chemistry and Physics .2017.
- [87] Mössbauer Effect Data Center, "Properties of Isotopes Relevant to Mössbauer Spectroscopy." [Online]. Available: Properties of Isotopes Relevant to Mössbauer Spectroscopy. [Accessed: 08-Mar-2018].
- [88] GmbH CZM: LSM 700 Operating Manual. Jena, Germany; 2009.
- [89] Royal Society of Chemistry, "Introduction to Mössbauer Spectroscopy." [Online]. Available: <http://www.rsc.org/membership/networking/interestgroups/mossbauerspect/intro part 1.asp>. [Accessed: 08-Mar-2017]
- [90] <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=mq316p>.
- [91] Campanelli, S. L., Contuzzi, N., Ludovico, A. D., Caiazzo, F., Cardaropoli, F., & Sergi, V. (2014). Manufacturing and characterization of Ti6Al4V lattice components manufactured by selective laser melting. Materials, 7(6), 4803–4822. <https://doi.org/10.3390/ma7064803>.

- [92] A. Cavaleiro, J. Hosson. Nanostructured coatings. Springer. 2006.
- [93] S. Yang and D. G. Teer, Investigation of sputtered carbon and carbon/chromium multi-layered coatings, *Surf. Coat. Technol.* 131, 412–416 (2000).
- [94] D. M. Mattox. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Noyes Publications, 1998, pp. 80-81; 343-344.
- [95] A. Amaya. Caracterización de los efectos corrosivos de biodiesel de palma de aceite sobre fundición de hierro gris y recubrimientos de carburo de niobio y carburo de vanadio. Universidad Nacional de Colombia.2017.
- [96] A. Vencl, S. Arostegui, G. Favaro, F. Zivic, M.Mrdak, S. Mitrovic, V. Popovic . Evaluation of adhesion/cohesion bond strength of the thick plasma spray coatings by scratch testing on coatings cross-sections. *Tribology International.*2011.
- [97] R. Kuehl. Diseño de experimentos: Principios estadísticos para el diseño y análisis de investigaciones. Thomson Learning. Segunda Edición, 2000. Cap. 15, Diseño con mediciones repetidas.
- [98] Fernandes, F. A. P., Casteletti, L. C., Totten, G. E., & Gallego, J. (2012). Decomposition of expanded austenite in AISI 316L stainless steel nitrided at 723K. *International Heat Treatment & Surface Engineering*, 6(3), 103–106. <https://doi.org/10.1179/1749514812Z.00000000025>
- [99] Pinedo, C. E. (2013). Low temperature plasma carburizing of AISI 316L austenitic stainless steel and AISI F51 duplex stainless steel. *REM - Revista Escola de Minas*, 66(2), 209–214.
- [100] Kumar, P. A., Pandey, S., Mishra, R., & Yadav, R. (2016). ISSN : 2454-132X CHARACTERIZATION OF STAINLESS STEEL 316L COATED BY THERMAL SPRAY COATING, *International Journal of advance research, ideas and innovations in technology*.
- [101] Li, J., Sun, Y., Sun, X., & Qiao, J. (2005). Mechanical and corrosion-resistance performance of electrodeposited titania - Nickel nanocomposite coatings. *Surface and Coatings Technology*, 192(2–3), 331–335. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.082>.
- [102] Bull, S. J. and Jones, A. M. (1996). “Multilayer coatings for improved performance”. *Surface and Coatings Technol- ogy*, vol. 78, No. 1-3 (January), pp. 173-184.

-
- [103] Argon, A. S., & Yip, S. (2006). The strongest size. *Philosophical Magazine Letters*, 86(11), 713–720. <https://doi.org/10.1080/09500830600986091>.
- [104] Proy M, Utrilla MV, Otero E. (2014). “Estudio del comportamiento del acero 2.25Cr-1Mo frente a los fenómenos de oxidación cíclica e isoterma”. *Rev. Metal.* 50: 150-161. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.003>.
- [105] M A Arias. Evaluación electroquímica de recubrimientos nanoestructurados de AlHfN obtenidos por sputtering, 156. Universidad Veracruzana. 2014.
- [106] Parra JP, Piamba OE, Olaya JJ. (2015). Resistencia a la corrosión a alta temperatura en películas delgadas de Bix Tiy Oz producidas por sputtering R. F. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales.* 36: 2–8.
- [107] Lin, Y. W., Huang, J. H., Yu, G. P., Hsiao, C. N., & Chen, F. Z. (2015). Influence of ion bombardment on structure and properties of TiZrN thin film. *Applied Surface Science*, 354, 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.190>.
- [108] A. Bendavid, P.J. Martin, T.J. Kinder, E.W. Preston, *Surf. Coat. Technol.* 163 (2003) 347.
- [109] Rizzo, A., Signore, M. A., Penza, M., Tagliente, M. A., De Riccardis, F., & Serra, E. (2006). RF sputtering deposition of alternate TiN/ZrN multilayer hard coatings. *Thin Solid Films*, 515(2 SPEC. ISS.), 500–504. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.279>.
- [110] Yalamanchili, K., Forsén, R., Jiménez-Piqué, E., Johansson Jöesaar, M. P., Roa, J. J., Ghafoor, N., & Odén, M. (2014). Structure, deformation and fracture of arc evaporated Zr-Si-N hard films. *Surface and Coatings Technology*, 258, 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.07.024>.
- [111] Kirik, G. V., Kozak, C., & Opielak, M. (2012). Protective coatings based on Zr-Ti-Si-N their physical and mechanical properties and phase composition. *Przegląd Elektrotechniczny*, 88(10 A), 319–321. Retrieved from <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84867220104&partnerID=tZOtx3y1>.
- [112] Devia, D. M., Restrepo, J., Ruden, A., González, J. M., Sequeda, F., & Arango, P. J. (2009). The Tribological Characteristics of TiN, TiC, TiC/TiN Films Prepared by Reactive Pulsed Arc Evaporation Technique. *Society of Vacuum Coaters*, 505(May 2016), 32–36.

- [113] Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramics Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing, vol. ASTM C1624-05 (2010).
- [114] González A, Ageorges H, Rojas O, Lopez E, Bolivar F, Vargas F. (2013). Estudio de la resistencia a la corrosión y al choque térmico de recubrimientos a base de circona elaborados por proyección térmica por plasma atmosférico. Congreso Internacional de Materiales. Colombia.
- [115] Ayers, L. (2012). Spinodal Decomposition The Mechanism of Spinodal Decomposition, 2(1), 1–10.
- [116] Rempel, A. A., & Gusev, A. I. (2018). Springer Series in Materials Science 256 Nanostructured Lead , Cadmium , and Silver Sulfides.PP 4-5.
- [117] Pogrebnjak, A. D., Shpak, A. P., Beresnev, V. M., Kolesnikov, D. A., Kunitskii, Y. A., Sobol, O. V., ... Grudnitskii, V. V. (2012). Effect of Thermal Annealing in Vacuum and in Air on Nanograin Sizes in Hard and Superhard Coatings Zr–Ti–Si–N. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12(12), 9213–9219. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.6777>.
- [118] Luddey, J., Arevalo, M., & Baron, J. A. (2013). 317 a 700 Y 750oc Steam Oxidation in Stainless Steel Aisi 317 At 700 and, 151–156.
- [119] Rebouta, L., Vaz, F., Andritschky, M., & da Silva, M. F. (1995). Oxidation resistance of (Ti,Al,Zr,Si)N coatings in air. *Surface and Coatings Technology*, 76–77, 70–74. [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(95\)02501-4](https://doi.org/10.1016/0257-8972(95)02501-4).
- [120] APERADOR, W., BAUTISTA, J. H., & BETANCUR, J. D. (2012). Resistencia Al Desgaste Erosivo-Corrosivo De Aceros Austeníticos Fermanal. *Erosive-Corrosive Wear Resistance of Fermanal Austenitic Steels.*, (18), 49–59. Retrieved from <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=a9h&AN=89393393&lang=es&site=ehost-live>.
- [121] Sua, J. P. P., Tulcan, O. E. P., & Florez, J. J. O. (2015). resistencia a la corrosión a alta temperatura en películas delgadas de BixTiyOz producidas por sputtering R.F . high-temperature corrosion resistance of BixTiyOz thin deposited by. *Rev. Latinam.Metal.Mat*, 36(1), 2–8.
- [122] Gónzalez L. Síntesis sonoquímicas de TiO2 y estudio de sus propiedades optoelectrónicas. 2009:1530.
- [123] Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Sci. direct*. 2002:177.

- [124] Corredor Acuña, Jacqueline, & Echeverría Echeverría, Félix. (2012). Preparación y evaluación mediante oxidación cíclica a 700°C de recubrimientos electroless ni-p y ni-p-magnetita. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(1), 107-120. Recuperado en 10 de agosto de 2018, de http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522012000100013&lng=es&tlng=es.
- [125] Caballero, H. B., Navarro, Y., Hernández, C., Alfonso, C., & López, Q. (2016). CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS Ti6Al4V Y EL ACERO INOXIDABLE AISI.
- [126] O. Pinilla, A. Siado. Caracterización microestructural de la aleación de titanio Ti6Al4V oxidada térmicamente. Universidad Autónoma del Caribe. 2014.
- [127] H.W.Wang, M. M. Stack, S. B. Lyon, P. Eh. Hovsepian, and W.-D.Munz, Wear associated with growth defects in combined cathodic arc/unbalanced magnetron sputtered CrN/NbN superlattice coatings during erosion in alkaline slurry, *Surf. Coat. Technol.* 135, 82–90 (2000).
- [128] HSC Chemistry for Windows, version 5.0, 2001.
- [129] D.A. Porter, K.E. Easterling. *Phase transformations in metals and alloys*. second ed. 1992. Chapman and Hall.
- [130] Pierson HO: *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. In.: William Andrew Publishing/Noyes; 1996.
- [131] J. Buitrago Crecimiento de Películas de NbN por la técnica de pulverización catódica y caracterización estructural y eléctrica. Universidad Nacional de Colombia. 2008.
- [132] P. A. Steinmann, Y. Tardy, H. E. Hintermann. Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. *Volume 154, Issues 1–2*. 1987. pp 333-349.
- [133] Technology, C. (1991). Failure modes in scratch adhesion testing*, 50, 25–32.
- [134] Deelear, T., Buranawong, A., Choeysupaket, A., Witit-Anun, N., Chaiyakun, S., & Limsuwan, P. (2012). Structure and composition of TiVN thin films deposited by reactive DC magnetron co-sputtering. *Procedia Engineering*, 32, 1000–1005. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.02.045>.
- [135] I. J. Smith, W.-D. Munz, L. A. Donohue, I. Petrov, and J. E. Greene, Improved Ti1-xAlxN PCD coatings for dry high speed cutting operations, *Surf. Eng.* 14(1), 37–41 (1998).

