



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

Obtención y caracterización de películas  
nanoestructuradas de austenita expandida  
depositadas sobre acero inoxidable empleando la  
técnica de pulverización catódica magnetrón cc en  
fase reactiva

Giovanny Andrés Vergara Lozano

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica.  
Bogotá, Colombia  
2019



Obtención y caracterización de películas  
nanoestructuradas de austenita expandida  
depositadas sobre acero inoxidable empleando la  
técnica de pulverización catódica magnetrón cc en  
fase reactiva

Giovanny Andrés Vergara Lozano

Tesis presentada como requisito para optar al título de:  
Magister en Ingeniería, Materiales y Procesos

Director:  
Carlos Mario Garzón Ospina

Línea de Investigación:  
Películas de acero  
Grupo de Investigación:  
Microscopía electrónica

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica  
Bogotá, Colombia  
2019



Haz lo que tengas que hacer resueltamente, con todo tu corazón. El viajero que duda, únicamente levanta polvo en el camino.

Budha



# Agradecimientos

Al mi orientador el profesor Carlos Mario Garzón Ospina perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia, por su colaboración y acompañamiento en el proceso de desarrollo de este trabajo.

A los integrantes del laboratorio LabPlasma perteneciente al departamento de física de la Universidade do Estado de Santa Catarina Brasil y al profesor Abel Recco por sus aportes y colaboración en la obtención de las películas.

A la Universidad Nacional de Colombia y su programa de becas, asistente docente para estudiante de postgrado, que me brindo los recursos necesarios para el desarrollo de este trabajo.

A mi familia por su gran colaboración y apoyo, durante el desarrollo de la maestría y este trabajo.

A Diana Sánchez por sus enseñanzas, apoyo y comprensión durante el desarrollo de este trabajo.

A mis amigos por su constante motivación y apoyo durante el desarrollo de este trabajo.

A Fernando Cely por su motivación constante y su ayuda en diferentes momentos.

A todas aquellas personas que directa o indirectamente estuvieron involucradas en el desarrollo de cada una de las fases de este trabajo, por la colaboración y sugerencias para la culminación de este.





## Resumen

Por medio de pulverización catódica en atmósfera reactiva se depositaron películas nanoestructuradas, cristalinas y sin nitruros de cromo, sobre sustratos de acero utilizando un blanco del acero austenítico UNS S31603. Estas presentaron estructura ferrítica, austenítica, dúplex (ferrita + austenita) o nitruro MN (M: metal), dependiendo de los parámetros de operación del reactor y del flujo de  $N_2$ . La concentración de nitrógeno varió desde cero (Ar 1,2 sccm) hasta cerca de 50 %-at (Ar 1,2 sccm +  $N_2$  11,2 sccm). La dureza de las películas estuvo entre 8 – 13 GPa, mientras la dureza del blanco fue 2 – 3 GPa. El carácter dúctil – frágil de las películas varió, desde ductilidad muy elevada hasta comportamiento frágil ante cargas de indentación. De forma similar, se obtuvieron películas con elevada adherencia y baja cohesión al sustrato. Este trabajo propone un análisis para explicar la dependencia entre los parámetros de operación del reactor, la estructura, las propiedades mecánicas y las adherencias observadas.

Palabras clave: adherencia, ensayo de rayado, nitrógeno en aceros, nitruro MN, película de acero inoxidable, pulverización catódica reactiva, nanodureza.

## Abstract

Stainless Steel (SS) crystalline films, with no chromium nitride formation, were deposited on SS substrates by reactive sputtering, using a UNS S31603 target. Films obtained showed different structures, namely ferrite, austenite, duplex (ferrite + austenite) and MN nitride, according to both operational reactor parameters and N<sub>2</sub> flow rate. Nitrogen uptake in film varied between N-lean films (Ar 1,2 sccm) up to near 50 %-at N (Ar 1,2 sccm + N<sub>2</sub> 11,2 sccm). Films hardness varied 8-13 GPa, while target hardness was around 2 – 3 GPa. Film ductile vs fragile character varied from very high ductile films, up to films with fragile performance films under contact indentation loads. In a similar manner, film-substrate adherence varied from extremely high up to films with cohesive failure, in both micro-indentation and scratch test. In this research, a depth analysis of sputtering parameters, film structure, and film tribomechanical performance is presented.

Keywords: adherence, MN nitride, Nano hardness, nitrogen in steels, scratch test, stainless steel film, reactive sputtering.

# Contenido

	Pág.
Agradecimientos .....	VII
Resumen.....	IX
Abstract .....	X
Contenido.....	XI
Lista de figuras .....	XIV
Lista de tablas .....	XVII
Lista de Símbolos y abreviaturas.....	XIX
Introducción.....	1
Objetivos.....	1
Objetivo General .....	1
Objetivos Específicos.....	1
1. Revisión bibliográfica .....	2
1.1 Acero inoxidable.....	2
1.2 Aceros inoxidable aleados con nitrógeno.....	3
1.3 Producción de aceros inoxidable aleados con nitrógeno .....	5
1.4 Austenita expandida.....	9
1.5 Pulverización catódica ( <i>sputtering</i> ).....	12
1.5.1 Fenomenología de la pulverización del blanco .....	12
1.5.2 Rendimiento de pulverización ( <i>Sputter Yield</i> ) .....	15
1.5.3 Pulverización de aleaciones .....	16
1.5.4 Pulverización en fase reactiva.....	16
1.6 Diagrama de zonas y estructuras.....	18

2.	Materiales y Métodos .....	20
2.1	Materiales .....	20
2.2	Producción de muestras .....	21
2.2.1	Obtención de sustratos.....	21
2.2.2	Pulido de sustratos .....	21
2.2.3	Limpieza de sustratos.....	22
2.2.4	Descripción y operación del equipo empleado en la producción de películas de acero inoxidable .....	23
2.2.5	Recubrimiento de los sustratos con películas de acero inoxidable.....	25
2.3	Caracterización de las películas .....	29
2.3.1	Composición química de las películas.....	29
2.3.2	Morfología superficial .....	31
2.3.3	Perfilometría.....	32
2.3.4	Difracción de rayos X ( <i>XRD</i> ) .....	33
2.3.5	Indentación.....	33
2.3.6	Adherencia.....	34
3.	Resultados .....	35
3.1	Composición química .....	36
3.1.1	Espectrometría de emisión óptica ( <i>OES</i> ) en el sustrato. ....	36
3.1.2	Espectrometría de rayos X por dispersión de energía ( <i>EDS</i> ) .....	36
3.1.3	Espectrometría de rayos X por dispersión de longitudes de onda ( <i>WDS</i> ) .....	38
3.2	Morfología superficial de las películas .....	42
3.2.1	Microscopía de fuerza atómica ( <i>AFM</i> ) .....	42
3.2.2	Microscopía electrónica de barrido ( <i>SEM</i> ).....	42
3.3	Tasa de depósito.....	45
3.4	Caracterización estructural .....	48
3.4.1	Caracterización de las fases formadas.....	48
3.4.2	Tamaño de cristalito.....	55
3.4.3	Parámetro de red .....	58
3.5	Indentación.....	62
3.5.1	Nanoindentación (indentador Berkovich).....	62
3.5.2	Agrietamiento de películas ante un ensayo de microindentación .....	63
3.6	Adherencia .....	66
3.6.1	Macroindentación .....	66
3.6.2	Ensayo de rayado ( <i>ST</i> ) .....	71
4.	Análisis de Resultados .....	79
4.1	Composición química .....	79
4.2	Tasa de depósito.....	80
4.3	Estructura cristalina.....	81
4.4	Propiedades mecánicas.....	86
4.4.1	Dureza .....	86

---

4.5	Adherencia .....	89
5.	Conclusiones y recomendaciones .....	93
5.1	Conclusiones.....	93
5.2	Recomendaciones.....	96
A.	Anexo: Productos y publicaciones .....	97
6.	Bibliografía.....	103

## Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Sitios intersticiales octaédricos (i) y tetraédricos (i'): (a) estructura <i>FCC</i> , (b) estructura <i>BCC</i> , (c) tamaño de los espacios octaédricos ( $r_6$ ) y tetraédricos ( $r_4$ ) para hierro. Adaptada de [50].	8
Figura 1-2: Curva de histéresis cualitativa de la presión al interior del reactor en función del flujo de gas reactivo suministrado. Adaptada de [87].	17
Figura 1-3: Diagrama de Thornton para el crecimiento de películas producidas por pulverización catódica. Adaptada de [90].	19
Figura 2-1: Máquina rotativa para pulido metalográfico, apta tanto para las etapas de desbaste en papeles abrasivos como para pulido fino con pasta diamantada.	21
Figura 2-2: Equipo utilizado para la limpieza con ultrasonido.	22
Figura 2-3: Reactor a plasma utilizado para tratamientos superficiales empleado en proceso de limpieza con plasma de los sustratos.	23
Figura 2-4: Reactor a plasma empleado para producción de películas de acero inoxidable mediante pulverización catódica.	24
Figura 2-5: Esquema del reactor a plasma empleado para la producción de películas de acero inoxidable (adaptado de [91]).	25
Figura 2-6: Presión al interior del reactor como función del flujo de nitrógeno (curva de histéresis), para una condición inicial de 0,1 sccm flujo de argón a una presión de 0,4 Pa.	26
Figura 3-1: Fotografía de la apariencia de las películas de acero inoxidable obtenidas por pulverización catódica.	35
Figura 3-2: Concentración relativa de las principales especies metálicas para los experimentos más representativos (porcentaje en masa).	37
Figura 3-3: Espectros de emisión de rayos X para las películas:	38
Figura 3-4: Concentración de nitrógeno en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ).	40
Figura 3-5: Concentración de nitrógeno en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje <i>bias</i> ).	40
Figura 3-6: Concentración de nitrógeno como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ).	41
Figura 3-7: Concentración de nitrógeno como función del voltaje <i>bias</i> aplicado (sin calentamiento externo).	41

Figura 3-8: Apariencia de la superficie generada a partir de microscopía de fuerza atómica <i>AFM</i> , para las muestras más representativas. ....	43
Figura 3-9: Apariencia de la superficie observada en el <i>SEM</i> para los grupos de estudio, los numerales a – d corresponden a sus iguales en las columnas. ....	44
Figura 3-10: Tasa de depósito de la película como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	46
Figura 3-11: Tasa de depósito de la película como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	46
Figura 3-12: Tasa de depósito como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	47
Figura 3-13: Tasa de depósito como función del voltaje <i>bias</i> aplicado (sin calentamiento externo). ....	47
Figura 3-14: Difractogramas de varios del flujo de nitrógeno, para películas obtenidas sin calentamiento externo. ....	51
Figura 3-15: Difractogramas de varios del flujo de nitrógeno, para películas obtenidas con calentamiento externo a 300 °C. ....	52
Figura 3-16: Difractogramas para varias densidades de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo. ....	53
Figura 3-17: Difractogramas para para varios voltajes <i>bias</i> , aplicados, para películas obtenidas sin calentamiento externo. ....	54
Figura 3-18: Tamaño de cristalito como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	56
Figura 3-19: Tamaño de cristalito como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	57
Figura 3-20: Tamaño de cristalito como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	57
Figura 3-21: Tamaño de cristalito como función del voltaje <i>bias</i> aplicado (sin aplicación de calentamiento externo). ....	58
Figura 3-22: Parámetro de red como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	60
Figura 3-23: Parámetro de red como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	61
Figura 3-24: Parámetro de red como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> ). ....	61
Figura 3-25: Parámetro de red como función del voltaje <i>bias</i> aplicado (sin calentamiento externo). ....	62
Figura 3-26: Apariencia superficial de microindentaciones <i>Vickers</i> (observadas en el <i>SEM</i> ) a una carga de 1 kgf. ....	65
Figura 3-27: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el <i>SEM</i> ) como función del flujo de nitrógeno, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> y a una densidad de potencia cercana a 7 W/cm <sup>2</sup> . Para una carga de 150 kgf. (Nota antes). ....	68

Figura 3-28: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el <i>SEM</i> ) como función del flujo de nitrógeno, con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje <i>bias</i> a -250 V y a una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm <sup>2</sup> . Para una carga de 150 kgf.....	69
Figura 3-29: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el <i>SEM</i> ) como función de la densidad de potencia aplicada, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> y para un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm. Para una carga de 150 kgf.....	70
Figura 3-30: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el <i>SEM</i> ) como función del voltaje <i>bias</i> , sin calentamiento externo, para un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm y a una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm <sup>2</sup> . Para una carga de 150 kgf.....	71
Figura 3-31: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el <i>SEM</i> ) como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> y a una densidad de potencia cercana a 7 W/cm <sup>2</sup> .....	74
Figura 3-32: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el <i>SEM</i> ) como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje <i>bias</i> a -250 V y a una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm <sup>2</sup> . .....	75
Figura 3-33: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el <i>SEM</i> ) como función de la densidad de potencia aplicada, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje <i>bias</i> y para un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm.....	76
Figura 3-34: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el <i>SEM</i> ) como función del voltaje <i>bias</i> , sin calentamiento externo, para un flujo de 0,53 sccm y a una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm <sup>2</sup> .....	77



## Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Comparación cualitativa de las principales propiedades de los cinco grupos de aceros inoxidables (según su microestructura), tomada de [24].	2
Tabla 1-2: Composición química de algunos aceros inoxidables con alto contenido de nitrógeno (porcentaje en masa). Adaptada de [38].	4
Tabla 1-3: Cambio relativo en el parámetro de red (a) de hierro <i>FCC</i> producido por la adición de nitrógeno y carbono determinado mediante $100 \cdot \Delta a/a_0 \cdot C\%$ %-atómico (%-at). Adaptada de [50].	9
Tabla 2-1: Composición química para el material del blanco y el sustrato (porcentaje en masa).	20
Tabla 2-2: Parámetros utilizados para la limpieza por plasma de los sustratos.	23
Tabla 2-3: Parámetros utilizados para la limpieza del blanco con plasma de argón.	26
Tabla 2-4: Parámetros generales utilizados para el recubrimiento de sustratos con películas de acero inoxidable.	27
Tabla 2-5: Parámetros de operación utilizados para la producción de cada serie experimental de películas de acero inoxidable.	28
Tabla 2-6: Parámetros utilizados para realizar mediciones <i>EDS</i> .	29
Tabla 2-7: Parámetros utilizados para realizar mediciones <i>WDS</i> .	31
Tabla 2-8: Parámetros utilizados para la observación en el <i>SEM</i> de la superficie de las muestras sin someter a ensayos y de las muestras sometidas a diferentes ensayos mecánicos.	31
Tabla 2-9: Parámetros utilizados para generar imágenes mediante <i>AFM</i> de la superficie de las muestras sin someter a ensayos mecánicos.	31
Tabla 2-10: Parámetros utilizados para realizar los ensayos de nanoindentación.	32
Tabla 2-11: Parámetros utilizados para realizar mediciones de perfilometría.	32
Tabla 2-12: Parámetros utilizados para efectuar ensayos de DRX (configuración Bragg-B).	33
Tabla 2-13: Parámetros utilizados para realizar los ensayos de microindentación Vickers.	33
Tabla 2-14: Parámetros utilizados para realizar el ensayo con el indentador <i>RC</i> .	34
Tabla 2-15: Parámetros utilizados para realizar el ensayo de rayado con indentador cónico de punta de diamante tipo Rockwell.	34
Tabla 3-1: Composición química del material de blanco y sustrato (porcentaje en masa).	36

Tabla 3-2: Concentración relativa promedio de las principales especies metálicas presentes en las películas (porcentaje en masa).....	37
Tabla 3-3: Concentración de nitrógeno para los experimentos realizados (porcentaje atómico). .....	39
Tabla 3-4: Espesor de película para los experimentos realizados.....	45
Tabla 3-5: Dureza y módulo de elasticidad (Young) obtenidos a partir de ensayos de nanoindentación.....	63

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
a	Parámetro de red	nm	Sección 3.4.3
$a(\gamma_N)$	Parámetro de red de la austenita expandida propuesto por Dearnley y Aldrich-Smith	Å	Sección 3.4.3
i	Sitios intersticiales octaédricos	-	Sección 1.3
i'	Sitios intersticiales tetraédricos	-	Sección 1.3
Pv	Presión parcial de nitrógeno	Pa	Sección 1.3
r6	Tamaño de los espacios octaédricos	nm	Sección 1.3
r4	Tamaño de los espacios tetraédricos	nm	Sección 1.3
S	Sputter Yield (rendimiento de pulverización en español)	-	Sección 1.5.2
t	Tamaño de cristalito	Å	Sección 3.4.2
$v_i$	Velocidad inicial del ion incidente	m/s	Sección 1.5.1
$v_i'$	Velocidad final del ion incidente	m/s	Sección 1.5.1

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
$\alpha$	Función creciente del cociente $m_b/m_i$	-	Sección 1.5.2
$2\theta$	Angulo de Bragg	Grado (°)	Sección 2.3.4

### Subíndices

Subíndice	Término
A	Atmósfera gaseosa
B	Blanco
C	Crítico
C1	Crítica 1
C2	Crítica 2
F	Fusión
I	Ion incidente

Subíndice	Término
L	Líquido
S	Sustrato
V	vapor
4	Estructura tetraédricos
6	Estructura octaédrica

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
<i>AISI</i>	Instituto americano del hierro y el acero
<i>Bal</i>	Balance
<i>cc</i>	Corriente continua
<i>DC</i>	Direct Current
<i>Fase S</i>	Austenita expandida
<i>FWHM</i>	Full width at half maximum (Anchura a media altura en español)
<i>HF</i>	Índice de adherencia según norma VDI – 3198
<i>HiPIMS</i>	High-power impulse magnetron sputtering (pulverización catódica con pulsos de alta energía en español)
<i>HNSS</i>	High Nitrogen Stainless Steels (Acero inoxidable con alto contenido de nitrógeno en español)
<i>H<sub>2</sub></i>	Hidrogeno diatómico
<i>ICDD</i>	International Center for Diffraction Data
<i>ks</i>	Kilosegundo
<i>Máx.</i>	Máxima
<i>N<sub>2</sub></i>	Nitrógeno diatómico
<i>PVD</i>	Physical vapor deposition (Pulverización catódica en español)
<i>RF</i>	Radiofrequency
<i>S</i>	Sputter Yield (rendimiento de pulverización en español)
<i>Sccm</i>	Standard cubic centimeter per minute (centímetros cúbicos por minuto en condiciones estándar en español)
<i>SZDs</i>	Structure-zone diagram (diagrama de zonas y estructuras en español)
<i>Temp.</i>	Temperatura

---

Abreviatura	Término
<i>UNS</i>	Sistema unificado de numeración
<i>Volt.</i>	Voltaje
$\gamma_N$	Austenita expandida



# Introducción

La producción de películas protectoras sobre diferentes sustratos permite la fabricación de componentes que en su región superficial presentan elevado desempeño ante sollicitaciones que el material volumétrico no tiene la capacidad de soportar sin presentar falla catastrófica.

En particular, los aceros inoxidable austeníticos son recubiertos con películas protectoras al desgaste o al rayado, puesto que el acero inoxidable austenítico volumétrico (en estado recocido) presenta bajo desempeño ante esas condiciones. Es común proteger aceros inoxidable austeníticos con recubrimientos cerámicos duros (por ejemplo, TiN, CrN, ZrN, entre otros). Aunque la capacidad de soportar sollicitaciones de rayado o desgaste de estos recubrimientos duros es notablemente superior a la del acero inoxidable, los aceros protegidos con dichos recubrimientos cerámicos suelen presentar fallas prematuras por causa de la inadecuada adherencia película – sustrato, el elevado carácter frágil del recubrimiento, la baja capacidad de soportar cargas de contacto (especialmente si son cargas súbitas), entre otros.

En este trabajo se estudió el comportamiento mecánico (ante cargas de contacto en ensayos de indentación) y la adherencia película – sustrato (bajo condiciones de carga cuasiestáticas en los ensayos de indentación y carga de rayado) de películas de acero inoxidable obtenidas por la técnica pulverización catódica, sobre sustratos de acero inoxidable (el material de blanco y sustrato tuvieron idéntica composición química). Ambos película y sustrato, presentan propiedades mecánicas diferentes entre sí, como consecuencia de las variaciones en la microestructura [1]–[3] y mientras las películas presentan estructura esencialmente nanométrica, el acero volumétrico (en estado recocido) presenta estructura esencialmente micrométrica. El recubrimiento de metales con películas de acero inoxidable busca proteger ante corrosión [4], [5] y rayado [6], [7]. Estos recubrimientos no presentan características antidesgaste como la presentan películas de CrN [8]. El mismo acero austenítico puede ver su resistencia a la corrosión aumentada si es revestido por pulverización catódica, con películas de similar composición química, como resultado del carácter nanométrico de la estructura del recubrimiento [9].

En 1970 Dahlgren [10] observó que la estructura cristalina de las películas obtenidas por pulverización catódica, puede ser similar o diferir significativamente de la estructura del material del blanco, a partir del trabajo de Dahlgren diferentes autores han explorado los usos de este tipo de películas tanto para producción de recubrimientos protectores como para la

obtención de intercapas. Los potenciales usos (reportados) para este tipo de películas abarcan diferentes áreas tecnológicas por sus propiedades magnéticas [11], [12], eléctricas [13], [14], de resistencia a la corrosión [4], [5], [15], de biocompatibilidad [16], reflectivas [17]–[19] y de resistencia al desgaste [2], [3], [9], [20]–[23]. Para el autor de este trabajo, estas películas presentan potenciales usos no reportados en, capas de adherencia para el depósito de películas cerámicas duras sobre aceros, capas antioxidación en recubrimientos multicapa, depósito de superficies reflectoras (para la fabricación de espejos) sobre sustratos dúctiles o elásticos, recubrimientos decorativos de polímeros de uso general y cerámicas arquitectónicas, bisutería y colectores de calor para la industria de la energía solar.

La protección de metales con recubrimientos cerámicos duros, producidos mediante pulverización catódica en general, requieren el uso de blancos de elevado costo (como Ti, Zr, Cr, entre otros). Por otro lado, los blancos de acero inoxidable se pueden producir a una fracción de dichos valores (1% del costo) utilizando corte por oxiacetileno para conformarlos a partir de láminas de acero comercial.

El proceso de recubrimiento de diferentes sustratos con películas de acero inoxidable tiene también potencial aplicación (no reportada) para la sustitución del cromado y niquelado (que son altamente contaminantes y presentan deficiencias en la adherencia al sustrato) en la producción industrial.

Aunque las películas de acero inoxidable obtenidas por pulverización catódica se estudian desde hace cincuenta años y el número de reportes en la literatura sobre sus aplicaciones crece año tras año, no hay un estudio amplio que permita relacionar las propiedades mecánicas de este tipo de películas con su estructura y a su vez permita relacionar las estructuras observadas en estas películas con los parámetros de proceso. En particular ni el carácter dúctil – frágil ni la adherencia a los sustratos han sido estudiados. En este trabajo se observó que, bajo condiciones de proceso muy específicas, es posible obtener películas con niveles elevados de ductilidad no reportados en la literatura para ningún tipo de recubrimiento obtenido por pulverización catódica (se obtuvieron películas con espesores del orden de magnitud de 1  $\mu\text{m}$  que luego de ser sometidas a ensayos de macroindentación con carga de 150 kgf se deformaron en el orden de magnitud de 1 mm, presentando nula formación de grietas), también se observó que al cambiar las condiciones de operación del reactor, alejándose de las ya referidas, es posible perder el carácter dúctil mencionado y llegar a películas con comportamiento frágil similar al exhibido por nitruros duros. Otro aspecto no abordado en la literatura y que fue posible abordar en este trabajo (basándose en los resultados experimentales obtenidos), fue la jerarquía en la estabilidad de las fases obtenibles, entre los que se resalta la obtención del nitruro MN (donde M representa metal) de carácter dieléctrico o la producción de estructuras tipo dúplex (ferrita + austenita).

Este trabajo busca la optimización de las condiciones de proceso (potencia aplicada al blanco, voltaje *bias* y composición de la atmósfera gaseosa) para la producción de películas nanoestructuradas de acero inoxidable UNS S31603 depositadas sobre sustratos del mismo



---

acero, empleando la técnica de pulverización catódica, encaminados a la obtención de materiales inoxidables con elevado desempeño en ensayos tribológicos y mecánicos.

Este texto presenta a continuación una descripción detallada de los objetivos establecidos, luego se reportan los principales conceptos científicos y técnicos para abordar adecuadamente la lectura del texto (a modo de revisión bibliográfica). Más adelante se presentan los métodos experimentales para la obtención de las películas por pulverización catódica y para su caracterización de composición química, morfología, estructura cristalina, desempeño mecánico ante ensayos de indentación y adherencia ante ensayos de macroindentación y rayado. Se presentan luego en dos capítulos separados, los resultados y sus análisis. Finalmente se encuentran las conclusiones que los resultados permitieron establecer.



# Objetivos

## Objetivo General

Optimizar las condiciones de depósito (potencia aplicada al blanco, voltaje *bias* y composición de la atmósfera gaseosa) para la producción de películas nanoestructuradas de acero inoxidable (UNS S31603) depositadas sobre sustratos del mismo acero, empleando la técnica de pulverización catódica magnetrón, encaminados a la obtención de materiales inoxidables con elevado desempeño en ensayos tribológicos y mecánicos.

## Objetivos Específicos

1. Producir películas nanoestructuradas de acero inoxidable (UNS S31603), con variados contenidos de nitrógeno y libres de precipitación de nitruros de cromo, sobre sustratos del mismo tipo de acero, empleando la técnica de pulverización catódica magnetrón.
2. Realizar la caracterización de las películas obtenidas respecto a: composición química, estructura cristalina y subestructura de los cristalitos, morfología de las superficies, morfología de los agregados de cristalitos, adherencia película-sustrato, comportamiento elastoplástico durante ensayos de nanoindentación.
3. Evaluar la capacidad de soportar carga del conjunto película-sustrato en ensayos de micro y macro indentación.
4. Desarrollar un modelo de análisis para interpretar la relación existente entre parámetros de depósito, estructuras obtenidas y desempeño de las películas.
5. Determinar las condiciones óptimas de depósito para las películas en desarrollo, de acuerdo con las diversas potenciales aplicaciones de los materiales en desarrollo.

# 1.Revisión bibliográfica

## 1.1 Acero inoxidable

El término “acero inoxidable” abarca un amplio grupo de aleaciones de hierro con elevada resistencia a la corrosión y contenidos de cromo superiores al 10,5 %-masa. Algunas de estas aleaciones pueden presentar un desempeño sobresaliente relacionado a la resistencia al desgaste, resistencia a la deformación por fluencia (o *creep* en inglés), resistencia al impacto y una elevada relación resistencia/peso [15]. En general, estas aleaciones permiten la obtención de piezas con acabados lisos y apariencia lustrosa.

En la superficie de estos aceros y por acción del oxígeno, se forma una capa rica en óxidos de cromo (espesor aproximado de 130 Å), llamada capa pasiva, la cual está altamente adherida al metal y le confiere a este su elevada resistencia a la corrosión. Cuando dicha capa es destruida o removida por acción mecánica o química, se restaura espontáneamente, aunque el material se encuentre en una atmósfera de bajo oxígeno.

Además del cromo, como principal elemento de aleación, los aceros inoxidables son comúnmente aleados con proporciones variables de Ni, Mo, Si, Cu, Ti, Nb, V, W, C o N.

Actualmente existen más de sesenta especificaciones de aceros inoxidables en diferentes normas alrededor del mundo. Sin embargo, se acostumbra a clasificarlos en cinco grupos de acuerdo a su microestructura: austeníticos, ferríticos, martensíticos, dúplex y endurecibles por precipitación. En la Tabla 1-1 se presenta una descripción comparativa de las principales propiedades de los grupos de acero inoxidable mencionados antes, según su microestructura.

Tabla 1-1: Comparación cualitativa de las principales propiedades de los cinco grupos de aceros inoxidables (según su microestructura), tomada de [24].

Grupo Propiedades	Austenítico	Dúplex	Ferrítico	Martensítico	Endurecidos por precipitación
Ferromagnetismo	No	Si	Si	Si	Si

Endurecimiento por deformación	Muy elevada	Media	Media	Media	Media
Resistencia a la corrosión	Elevada	Muy elevada	Media	Media	Media
Endurecible	Endurecimiento por deformación	No	No	Por temple y revenido	Endurecimiento por envejecimiento
Ductilidad	Muy elevada	Media	Media	Baja	Media
Resistencia a altas temperaturas	Muy elevada	Baja	Elevada	Baja	Baja
Resistencia a bajas temperaturas	Muy elevada	Media	Baja	Baja	Baja
Soldabilidad	Muy elevada	Elevada	Baja	Baja	Elevada

NOTA: Se reportan las propiedades de manera muy general, para fines comparativos. Estas pueden variar considerablemente de acuerdo al estado termomecánico de la aleación.

## 1.2 Aceros inoxidable aleados con nitrógeno

Los aceros inoxidable se alean con nitrógeno buscando mejorar la resistencia a la corrosión (por picadura, sobre tensión e intergranular) [25]–[28], la resistencia al desgaste (erosión, cavitación y deslizamientos) [29], [30] la resistencia mecánica (a tracción, deformación por fluencia y fatiga) [31]–[33], así como las propiedades magnéticas (susceptibilidad magnética).

Recientemente se designó una familia de aceros inoxidable aleados con nitrógeno como “aceros inoxidable con alto contenido de nitrógeno” (*High Nitrogen Stainless Steels – HNSS* en inglés), sin embargo, no se dispone de criterios ampliamente aceptados que permitan clasificar los aceros inoxidable entre convencionales o con alto contenido de nitrógeno. En una primera aproximación se podrían diferenciar los aceros inoxidable con alto contenido de nitrógeno de los convencionales, como aquellos en los cuales el nitrógeno está presente como elemento de aleación y no como elemento residual. Para intentar reducir la incertidumbre de una clasificación tan genérica, diferentes autores han propuesto valores para el contenido de nitrógeno límite, sobre el cual el acero se puede considerar como uno con alto contenido de nitrógeno.

Speidel [34] propuso que aceros austeníticos con contenidos de nitrógeno mayores que 0,4 %-masa, aceros ferríticos 0,02 %-masa, aceros martensíticos y dúplex 0,08 %-masa, pueden ser considerados como aceros con alto contenido de nitrógeno. Gavriljuk y Berns [35] propusieron definir este límite de contenido en torno al 0,1 %-masa para aceros resistentes a fluencia, 0,9 %-masa para aceros inoxidable austeníticos y 2 %-masa para aceros de herramientas. Por otro lado Feichtinger y Zheng [36] definieron que el límite de contenido fuera igual al límite de solubilidad del nitrógeno en acero a 1600 °C o en la temperatura de *solidus*,

bajo una (1) atmósfera (atm) de presión parcial de nitrógeno gaseoso. Finalmente, Paton *et al* [37] en un enfoque similar propusieron como límite para el alto contenido de nitrógeno, el límite de solubilidad del nitrógeno en el acero líquido.

Según la recopilación realizada por Mudali y Raj [38] el primer trabajo sobre el efecto de la adición de nitrógeno al acero inoxidable fue realizado por Andrew en 1912, quien reporto un marcado efecto en las propiedades mecánicas y la cualidad de este para estabilizar la fase austenita. El primer informe sobre el incremento de la resistencia a la corrosión mediante aleación con nitrógeno fue el realizado por Uhlig en 1942.

En la década de 1960 se produjeron los primeros aceros comerciales con alto contenido en nitrógeno y fueron los denominados Nitronic 40 (marca registrada ARMCO), similar a un acero UNS S31726 (AISI 317LMN, con 0,18 %-masa de N) [38]. En nuestros días hay gran variedad de aceros con alto contenido en nitrógeno, la mayoría de ellos designados por AISI en los grados 200 y 300 [39]. En la Tabla 1-2 se presentan algunos aceros aleados con nitrógeno comerciales producidos en las últimas décadas.

Tabla 1-2: Composición química de algunos aceros inoxidables con alto contenido de nitrógeno (porcentaje en masa). Adaptada de [38].

Aleación	UNS	Cr	Ni	Mo	Mn	N	Otros	Fabricante
P 900		19	0,42	0,07	19,06	0,57		VSG, Essen
Nicrofer 3033	R20033	33	30	1,45	0,74	0,38		Krupp VDM
Nicrofer 5821	2.4700	20	58	20	0,16	0,09		Krupp VDM
Gronidur 30		15,5		1,02		0,38	Si, C	VSG, Essen
Nitronic 40	S21600	20	7		9	0,15		Armco
Cronifer 1925	N08926	20	25	6,2		0,2		Krupp VDM
Cromanite	1.3840	19			10	0,5		Columbus & Nitrofer AG
Nitrinox		24		0 – 4	20	< 1,20	Nb, V, Ti	Nitrofer AG
Amagnit 3947	1.3947	23	17	3	6	0,4	Nb	KTN, Thyssen
934 LN		20	15	4,5	10	0,4		Avesta
Safurex		29	6,6	2,2		0,4		Sandvik
AL-6NX	N08367	20	24	6,3		0,22		Allegheny Ludlum
DP3	S31260	25	7	3		0,15	W	Sumitomo
Ferralium 255	S32550	25	6	3		0,15	Cu	Langley
654 SMO	S32654	24	22	7,3	3	0,5		Avesta

### 1.3 Producción de aceros inoxidable aleados con nitrógeno

Como se mencionó antes, la adición de nitrógeno al acero puede potencialmente inducir una mejora en varias de sus propiedades mecánicas y anticorrosivas, razones por las cuales se buscó su producción de forma industrial. Sin embargo, la producción de estos aceros por métodos tradicionales que involucran procesos de fusión y solidificación, se ve obstaculizada por la baja solubilidad del nitrógeno en el acero líquido y la ferrita delta, además de su naturaleza volátil. Impedimentos que se vieron reflejados en los primeros años de la producción comercial a gran escala, en los cuales los principales problemas tecnológicos para su producción consistieron en (i) la imposibilidad de añadir al acero líquido un elemento de aleación que se encontrara en estado gaseoso y (ii) evitar la desorción del nitrógeno durante la solidificación del acero (así como la formación de poros al interior del acero solidificado).

Aunque la adición de nitrógeno al acero líquido puede ser realizada mediante nitrógeno gaseoso o por materiales que contengan aleaciones de nitrógeno [40], [41], algunos trabajos recopilados por Balachandran [42] indican que la adición de nitrógeno por vía gaseosa es más viable, debido a que el uso de materiales con aleaciones de nitrógeno requiere procesos adicionales, lo que incrementa el costo de producción.

En la producción de aceros adicionando nitrógeno gaseoso, la dificultad para mantener este nitrógeno disuelto en el acero durante la fusión y solidificación proviene de la elevada tendencia del nitrógeno a formar moléculas gaseosas, lo que conduce a la formación de poros en el acero o la desorción del nitrógeno, desde el acero hacia la atmósfera circundante. La formación de poros (por causa de la formación de burbujas de nitrógeno) se produce cuando la presión de vapor  $P_V$  ( $P_V$  es la presión parcial de nitrógeno correspondiente al límite de solubilidad de nitrógeno para el equilibrio gas-metal), es mayor que la suma de la presión en la atmósfera gaseosa  $P_A$  y la presión ferrostática ejercida por el baño de líquido  $P_L$ , sumada a la presión ejercida por la tensión superficial sobre la burbuja de nucleación ( $2\sigma/r$ ):

$$P_V > P_L + P_A + \frac{2\sigma}{r} \quad 1-1$$

donde  $\sigma$  es la tensión superficial y  $r$  el crítico para la nucleación de una burbuja de nitrógeno.

Una técnica para la producción de aceros inoxidable con alto contenido de nitrógeno, empleando procesos de fusión y solidificación, consiste en controlar el límite de solubilidad del nitrógeno respecto al equilibrio gas-metal, mediante la adición de elementos de aleación (V, Nb, Cr, Ta, Al, Mn, Mo y Ti) para reducir la presión de vapor del nitrógeno y así incrementar su solubilidad a elevadas temperaturas [43]. Sin embargo, este método solamente es adecuado para una pequeña familia de aleaciones con altos niveles de Cr y Mn y bajos niveles de N. Otra técnica de producción consiste en fundir la aleación en atmósferas de presión elevada ( $P_A$  elevada), esta es la más empleada actualmente. En ambas técnicas de producción, la adición de elementos que incrementan la tensión superficial como S y O (que aumentan la tendencia a

la formación de sulfuros y óxidos), se emplea para impedir la desorción del nitrógeno gaseoso, desde la aleación hacia la atmósfera.

Cuando en el proceso de solidificación se presenta la formación de ferrita delta, en lugar de la austenita, puede ocurrir la formación de burbujas de nitrógeno en la interfase entre la ferrita dendrítica y el metal líquido [44], especialmente por la segregación del nitrógeno en esta interfase, de acuerdo con la ecuación 1-1, cabe resaltar, que estas burbujas se convertirán en poros en el material solidificado. En esos casos, se requiere la aplicación adicional de elevadas presiones durante la solidificación de la aleación.

Las técnicas de producción de aceros inoxidable con alto contenido en nitrógeno, que involucran procesos de fusión y solidificación de metal son:

1. Fusión en hornos de inducción.
2. Fusión en hornos eléctricos.
3. Fusión en atmósferas gaseosas de alta presión.
4. Atomización de un flujo de líquido empleando nitrógeno gaseoso.
5. Refusión bajo escoria electroconductora a alta presión.
6. Fusión por arco de plasma.
7. Fusión bajo escoria en arco eléctrico.

Todas estas técnicas, a excepción de la refusión bajo escoria electroconductora a alta presión, implican la adición de nitrógeno al acero durante el proceso. La técnica de refusión bajo escoria electroconductora a alta presión, aprovecha esta presión existente en la cámara, para mantener el nitrógeno en el baño líquido solamente y no para introducirlo. En esta técnica, la adición de nitrógeno se realiza mediante el uso de escorias ricas en este, que se funden en un sistema a elevada presión.

Otro conjunto de técnicas para la producción de aceros con alto contenido en nitrógeno, prescinde de las etapas de fusión y solidificación, por medio de la adición de nitrógeno en estado sólido. Esto gracias a la elevada solubilidad de este elemento en la austenita (el límite de solubilidad del nitrógeno en la austenita para condiciones de equilibrio es del orden de 1 %-masa) y a la lenta cinética de formación de nitruros en estado sólido (que varía en función de la temperatura de proceso). Estas técnicas consisten en exponer piezas macizas de acero o de materiales particulados o porosos a atmósferas ricas en nitrógeno a elevada temperatura. En el caso de emplear metalurgia de polvos, se mezclan, polvos de alto contenido en nitrógeno con polvos de acero inoxidable comercial, en molinos de alta energía.

También se pueden emplear tratamientos termoquímicos sobre piezas de acero, esto consiste en el enriquecimiento superficial con nitrógeno en atmósferas ricas de este, proceso denominado nitruración gaseosa, esta puede realizarse a elevada temperatura (alrededor de 1000 °C) o baja temperatura (alrededor de 500 °C). En la nitruración gaseosa a elevada temperatura, se emplean temperaturas de tratamiento entre 1000 y 1200 °C, para aceros inoxidables



convencionales (austenítico, ferrítico-austenítico, martensítico y martensítico-ferrítico). Con este proceso se pueden obtener piezas con capas de alto contenido de nitrógeno (con espesores entre 1 y 2 mm) y elevadas tensiones residuales de compresión, estas tensiones pueden potencialmente facilitar la obtención de elevadas propiedades mecánicas [29], [45], [46]. Generalmente, la capa nitrurada está libre de precipitados, pero para elevadas presiones parciales de nitrógeno o temperaturas de nitruración cercanas a 1000 °C pueden producirse precipitados de nitruros de tipo MN o M<sub>2</sub>N [47], estos precipitados deben evitarse [48], [49] pues limitan la mejora en la resistencia a la corrosión que la adición de nitrógeno puede potencialmente generar.

Existe un amplio conocimiento sobre las propiedades relacionadas con la estructura del acero inoxidable aleado con carbono y dado que ambos carbono y nitrógeno son elementos intersticiales en la estructura cristalina de aceros libres de precipitados (carburos o nitruros) es posible analizar el efecto de la sustitución de carbono a nitrógeno como estrategia para estudiar la relación estructura-propiedades en aceros inoxidables con altos contenidos de nitrógeno.

Las diferencias en el comportamiento mecánico y químico presentadas por aceros inoxidables aleados con carbono y nitrógeno están relacionadas principalmente con las diferencias en la configuración electrónica, la distribución y movilidad de las dislocaciones, la distribución de estos elementos en la solución sólida (como en el caso de presentar ordenamiento de corto alcance) y la distorsión de la red cristalina [50]. En trabajos desarrollados por Berns y Gavriluk [50], [51] se observó que la sustitución parcial o total de carbono por nitrógeno en aceros austeníticos y martensíticos, promueve no solo un ordenamiento de corto alcance de los átomos (tanto en especies intersticiales como sustitucionales), sino también aumenta el carácter metálico de los enlaces atómicos, aumenta la tendencia de las dislocaciones para formar defectos planos y aumenta la distorsión de la red cristalina.

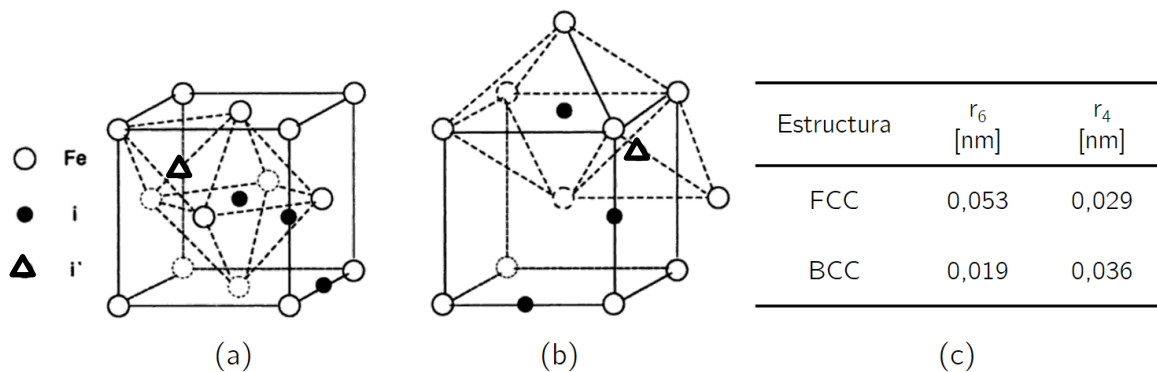
El ordenamiento atómico de corto alcance generado por la adición de nitrógeno a los aceros inoxidables favorece también una distribución plana de dislocaciones. Al comparar la energía requerida para el deslizamiento de dislocaciones entre dos soluciones sólidas, una ordenada y otra desordenada, se encuentra que para esta última, se requiere una cantidad adicional de energía para desconfigurar el ordenamiento atómico en la vecindad del plano de deslizamiento y por esta razón el deslizamiento se ve favorecido en el primer plano activado (deslizamiento planar) [52] en lugar de activarse en múltiples planos. Esta configuración planar de las dislocaciones aumenta considerablemente la resistencia a la deformación por fluencia y la resistencia a la fatiga de los aceros con altos contenidos de nitrógeno [53]. El deslizamiento plano también aumenta la tendencia del material a presentar un comportamiento frágil y esto ocurre en aceros inoxidables austeníticos con contenidos de nitrógeno mayores a 1 %-masa y temperaturas de servicio muy bajas.

Se ha observado la existencia de un límite en el contenido de nitrógeno, sobre el cual se revierte su efecto benéfico en la ductilidad y tenacidad [54]–[57]. Esta concentración límite (cercana al 0,5 %-masa [54]) depende principalmente de la composición del acero, en particular del

contenido de Ni, Co y Mn. Y relaciona la disminución en la concentración de electrones libres con el aumento del contenido de nitrógeno. Contenidos de nitrógeno mayores a este valor límite llevan al surgimiento de una temperatura de transición dúctil-frágil, para concentraciones superiores a 1,2 %-masa de nitrógeno y temperaturas alrededor de 0 °C [55].

Para las aleaciones de Fe-Cr-C, Fe-Cr-N y Fe-Cr-C-N, los átomos de carbono y de nitrógeno pueden ocupar los sitios intersticiales octaédricos de la red cristalina. En la Figura 1-1 se presentan los radios máximos de las esferas que se pueden introducir en los intersticios octaédricos y tetraédricos sin generar distorsión de la red cristalina para el hierro, tanto para la fase ferrita, que tiene estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo (*body centered cubic* – *BCC*) como para la fase austenita, con estructura cristalina cúbica centrada en las caras (*face centered cubic* – *FCC*). Para la austenita (*FCC*) los átomos intersticiales ocupan preferencialmente los espacios octaédricos, ya que estos espacios son mayores que los tetraédricos. Para la ferrita (*BCC*) los átomos intersticiales también ocupan los espacios octaédricos, aunque para esta estructura cristalina estos intersticios son más pequeños que los tetraédricos, se presenta esta distribución debido a la tensión generada por un átomo ubicado en los espacios intersticiales de la estructura octaédrica de la ferrita, esta tensión disminuye al desplazarse los dos átomos más cercanos, mientras que si átomo se ubicara en los espacios intersticiales tetraédricos implicaría el movimiento de cuatro átomos en direcciones que pueden causar un solapamiento significativo de las nubes de electrones [58].

Figura 1-1: Sitios intersticiales octaédricos (i) y tetraédricos (i'): (a) estructura *FCC*, (b) estructura *BCC*, (c) tamaño de los espacios octaédricos ( $r_6$ ) y tetraédricos ( $r_4$ ) para hierro. Adaptada de [50].



Aunque el radio atómico del carbono es mayor que el de nitrógeno,  $r_C > r_N$ , la distorsión de la red cristalina debida a la adición de nitrógeno en solución sólida es mayor que en la adición de carbono [50], como se muestra en la Tabla 1-3.

Tabla 1-3: Cambio relativo en el parámetro de red ( $a$ ) de hierro *FCC* producido por la adición de nitrógeno y carbono determinado mediante  $100 \cdot \Delta(a/a_0) \cdot C \% \text{ \% -atómico (\% -at)}$ . Adaptada de [50].

Aleación	(a) Nitrógeno [nm]	(a) Carbono [nm]
Fe	0,224	0,210
Fe-18Cr-10Ni	0,240	0,218
Fe-25Cr-18Ni	0,214	–
Fe-25Cr-28Ni-2Mo	0,211	–

## 1.4 Austenita expandida

De manera general, los aceros inoxidable austeníticos presentan elevada resistencia a la corrosión y elevada ductilidad, unidas a una moderada resistencia mecánica. Esto se opone a las propiedades típicas de los aceros inoxidable martensíticos, los cuales, generalmente presentan elevada dureza y resistencia al desgaste junto con baja tenacidad y resistencia a la corrosión. Adicionalmente, los aceros que típicamente presentan muy elevada resistencia al desgaste, como el caso de aceros para herramientas, entre otros, carecen de adecuada resistencia a la corrosión. Este panorama general pone en evidencia la dificultad presente para desarrollar materiales que sean resistentes al desgaste en medios corrosivos, como los encontrados en ambientes marinos o las industrias química, petroquímica, papelera, agrícola y de alimentos.

Para mejorar el desempeño de los aceros austeníticos en términos tribológicos, se han realizado procesos de modificación superficial vía carburización o nitruración, nitruración iónica o implantación iónica [45], [59], [60]. Estos tratamientos deben realizarse en condiciones de proceso que inhiban la formación de carburos o nitruros, es decir estos procesos deben permitir “insertar” los átomos de C o N de forma intersticial produciendo una solución sólida [61], [62]. Otra opción para la modificación superficial consiste en transformar la subestructura superficial con el objetivo de dotarla de características nanométricas, empleando procesos sucesivos de deformación [63] o mediante el depósito de películas desde la fase vapor (abordada más adelante). Estas técnicas de proceso se han venido empleando para producir fases nanoestructuradas, tanto libres de nitrógeno como con elevados contenidos de este.

Cuando el tratamiento termoquímico superficial conduce a la formación de nitruros, como ocurre en los procesos de nitruración convencionales [64] el aumento significativo en la dureza está inevitablemente asociado con la disminución en la resistencia a la corrosión y la tenacidad.

Una técnica desarrollada para mitigar este comportamiento, es la nitruración por plasma a bajas temperaturas (entre 300 °C y 400 °C), proceso que potencialmente puede llevar a la formación de una capa micrométrica compuesta por una fase austenítica con elevado contenido de

nitrógeno (generalmente entre 6 y 12 %-masa) sin la precipitación de nitruros. Esta capa, aunque de baja tenacidad, exhibe una muy elevada dureza (mayor a 10 GPa) [65] y una resistencia a la corrosión mayor que la del material sin tratar. La estructura y subestructura de esta capa son similares o idénticas, a un material convencional tratado, es decir, poseen características generales de materiales con estructura micrométrica [66].

Esta fase austenítica con elevado contenido de nitrógeno (supersaturada), ha sido denominada fase "S" [67], "austenita expandida" [68] o fase  $\gamma_N$  [43]. El nombre austenita expandida surge de la elevada distorsión del tamaño de la celda cristalina, como consecuencia de la presencia de átomos intersticiales (C o N), en comparación con el material libre de átomos intersticiales [60].

La fase austenita expandida también puede ser obtenida en recubrimientos producidos mediante pulverización catódica (*physical vapor deposition – PVD* en inglés), esta técnica es ampliamente utilizada debido a su capacidad de recubrir diversos materiales (polímeros, cerámicos, metales, entre otros) con películas protectoras superficiales o intercapas de acero inoxidable, lo cual la convierte en una técnica muy versátil. La utilización de dichas películas ha venido en aumento debido a sus aplicaciones en diferentes áreas tecnológicas, por sus propiedades magnéticas [11], [12], eléctricas [13], [14], de resistencia a la corrosión [4], [5], [15], de biocompatibilidad [16], reflectivas [17]–[19] y de resistencia al desgaste [2], [3], [9], [20]–[23].

La pulverización catódica magnetrón permite producir películas de acero inoxidable sin contenido de nitrógeno, cuando se realizan en una atmósfera que carece de nitrógeno (utilizando generalmente Ar) [69], [70]. Mientras que cuando se realiza en una atmósfera que consiste en mezclas de Ar + N<sub>2</sub> (también llamada fase reactiva) se obtienen películas supersaturadas en nitrógeno [71]–[73]. Estas películas aleadas con nitrógeno son más duras y mejoran la resistencia al desgaste respecto a las obtenidas sin nitrógeno [6], [74]. Específicamente las películas compuestas por austenita expandida pueden ser producidas para lograr un óptimo balance entre capacidad para soportar carga y resistencia al desgaste sin disminución en la resistencia a la corrosión electroquímica [7], [75], [76].

Dahlgren [10] en 1970 reportó la preponderancia de la fase ferrita en películas de acero inoxidable, depositadas desde un blanco de acero UNS S30403 con atmósfera de argón y sin calentamiento externo de los sustratos. Él observó la estabilización de la fase austenita en lugar de la ferrita a medida que incrementó la temperatura del sustrato. Los depósitos produjeron la fase ferrita para temperaturas de sustrato menores a 375 °C, mezcla de las fases ferrita y austenita para temperaturas de sustrato entre 375 y 500 °C y la fase austenita para temperaturas de 800 °C.

Bourjot *et al* [73] en 1990 reportaron la estabilización de las fases austenita o amorfa como efecto de la aleación entre el nitrógeno y el acero, en películas de acero inoxidable depositadas desde un blanco UNS S31000. También reportaron que películas con estructura similar a una fase amorfa, se obtuvieron cuando la temperatura del sustrato se mantuvo debajo de 150 °C y

el contenido de nitrógeno supero el 25 %-at. Por otro lado, la fase austenita fue obtenida cuando los sustratos fueron calentados a 300 °C, denominando la fase obtenida como  $\gamma_N$ .

En estos experimentos realizados en atmósferas gaseosas con altas proporciones de nitrógeno, se identificó un nitruro (metaestable) denominado MN (M: metal, N: nitrógeno), el cual presenta una estructura tipo halita o NaCl, con carácter iónico en los enlaces atómicos metal-nitrógeno y parámetro de red de 0,441 nm [73].

Dahm *et al* [6] en 2000 reportaron la formación de diferentes fases dependiendo del contenido de nitrógeno en las películas, estas fueron depositadas desde un blanco UNS S31603 y temperaturas de proceso menores a 200 °C. En las películas con contenidos de nitrógeno menores que 5,5 %-at. se identificó la fase ferrita, para películas con contenidos de nitrógeno entre 7,9 y 32,4 %-at. se identificó la fase austenita expandida y para películas con contenidos de nitrógeno superiores a 39,4 %-at identificaron dos fases, una fase desconocida de alto contenido de nitrógeno y austenita expandida, con parámetros de red que van desde los 0,36 hasta 0,44 nm.

Zhang *et al* [70] en 2004 reportaron la estabilidad de diferentes fases (ferrita, austenita o mezclas de ambas) en películas de acero inoxidable depositadas desde blancos UNS S30400 y N08330. Como función de los parámetros de proceso (calentamiento externo de los sustratos y composición química del blanco).

Kappaganthu y Sun [77] en 2004 reportaron la relación existente entre el contenido de nitrógeno en la atmósfera y la fase obtenida en las películas, estas fueron depositadas desde un blanco UNS S31603 y con una temperatura para el sustrato de 300 °C. El aumento en el contenido de nitrógeno en la atmósfera generó un cambio en la estructura cristalina obtenida, pasando de la fase austenita expandida a una fase no reportada previamente (según ellos), la cual describieron como nitruro MN. Relatando también la similitud entre fracciones metálicas del nitruro MN y el blanco.

Desde la última década del siglo XX, se han realizado trabajos de evaluación de las propiedades tribológicas de películas delgadas de acero inoxidable producidas por pulverización catódica, dentro de los más representativos (para esta investigación) encontramos los estudios sobre adherencia y resistencia al ensayo de rayado (*scratch test* – *ST* en inglés). Rezakhanlou *et al* [78] reportaron la perfecta adherencia de películas depositadas desde blancos UNS S31000 sobre aceros estructurales y aceros para herramientas. El mismo comportamiento fue reportado por von Stebut *et al* [74] quienes depositaron películas desde blancos UNS S31603 sobre el mismo tipo de acero, acero UNS G41370 y aceros estructurales.

Una de las formas de evaluar el desempeño de nuevos materiales es comparar el desempeño de estos con el de materiales ampliamente analizados. En este sentido Aldrich *et al* [8] realizaron un estudio comparativo de la resistencia al desgaste entre películas de acero inoxidable aleado con nitrógeno (supersaturadas) que presentan fase S y películas tribológicas de CrN, afirmando

que las películas pulverizadas de acero no son materiales con elevada resistencia al desgaste o al rayado. Sin embargo, en aplicaciones estructurales se requiere una moderada capacidad para soportar cargas de contacto, característica esencial para evitar la degradación de la película en servicio. Otros estudios han abordado la dureza y desempeño tribológico de las películas [7], [73], [76], [79].

Los trabajos de Li *et al* [5], [9] se enfocaron en la mejora en las propiedades anticorrosivas de películas nanocristalinas de acero inoxidable producidas por pulverización catódica desde un blanco de acero inoxidable austenítico (con composición química en %-masa 20,4% Ni, 14,45% Cr, 2,66% Mo, 2,72% Al, 1,58% Mn, 0,98% Nb, 0,21% Si, 0,075% C, 0,010% B, 0,0031% P, 0,004% S, Fe bal.), respecto a aceros volumétricos similares. Esta mejora fue atribuida a la uniformidad en la capa pasiva que se forma en la película [9].

Otros trabajos, sin embargo, enfatizaron la susceptibilidad de las películas al agrietamiento y desprendimiento cuando se someten a cargas de contacto, Talea *et al* [80] y Colin *et al* [81], reportaron fallo en la cohesión inducido por cargas de compresión en películas de acero inoxidable UNS S30403 depositadas en sustratos de policarbonato. Por otro lado Eymery y Boubeker [82] realizaron estudios sobre la adherencia de películas de acero inoxidable ante condiciones ambientales durante un año, estas películas fueron depositadas desde blancos de UNS S30403 en diferentes sustratos, planteando la relación entre adherencia, espesor de la película y las características del sustrato, sus análisis enfatizan el rol de los altos esfuerzos residuales de compresión en la falla de la adhesión de las películas.

## 1.5 Pulverización catódica (*sputtering*)

Dentro de los procesos de producción de películas delgadas desde la fase vapor existen dos variantes principales, los procesos de evaporación en vacío y los procesos de pulverización catódica [83], [84] (*sputtering* en inglés). En los procesos de pulverización catódica los átomos son eyectados desde la superficie del material denominado blanco, por la interacción con iones energizados provenientes de una atmósfera gaseosa ionizada. Estos átomos pulverizados son posteriormente depositados en un sustrato, por efecto de la condensación, ya sea a temperatura ambiente o con calentamiento externo del sustrato. En el siguiente apartado, se presenta más ampliamente este proceso.

### 1.5.1 Fenomenología de la pulverización del blanco

De manera simplificada se puede describir un sistema para realizar pulverización catódica (para una descripción detallada y enfocada al equipo utilizado para esta investigación remitirse a la sección 2.2.4). El equipo está compuesto por una cámara metálica, que es evacuada por un sistema de vacío, conformado por una bomba de vacío inicial (que puede ser mecánica) y una bomba de alto vacío (que generalmente es turbomolecular o difusora). A la cámara se le suministra un flujo de gases como Ar, N<sub>2</sub>, O, entre otros. La cámara puede disponer de un

blanco (o más) del cual se pulverizará su superficie y un material de sustrato sobre el cual se condensa la película a depositar. El sistema se encuentra alimentado por una fuente de potencia que puede ser, de corriente continua cc (*direct current – DC* en inglés), corriente alterna o de radiofrecuencia (*radiofrequency – RF* en inglés) o pulsada, esta fuente se conecta al blanco (cátodo o polo negativo) y los sustratos (ánodo o polo positivo).

El proceso de pulverización inicia con la ionización de la atmósfera gaseosa al interior de la cámara (la cual puede ser un gas inerte o una mezcla de gases inerte-reactivo), mediante la generación de una diferencia de potencial entre el ánodo y el cátodo de la fuente, generando una descarga eléctrica en forma de plasma, esta se produce cuando la diferencia de potencial aplicada es suficientemente elevada como para romper la barrera de un elemento aislante para llevarlo a conducir voltaje. En gases el proceso ocurre cuando un electrón que transporta corriente y se encuentra cerca del cátodo es acelerado hacia el ánodo por efecto del campo eléctrico aplicado. Así la ionización da comienzo, cuando electrones con suficiente energía chocan con átomos neutros del gas convirtiéndolos en iones cargados positivamente (al remover electrones de sus últimos niveles de energía), a continuación del choque se liberan dos electrones más, los cuales a su vez terminaran golpeando otros átomos generando más iones y electrones. Y mientras el campo eléctrico conduce los iones a impactar con la superficie del blanco y por efecto de la transferencia de momento desprende átomos de la superficie (átomos pulverizados), junto con partículas en forma de iones, electrones secundarios y radiación en forma de fotones y rayos X. Estos electrones secundarios eyectados, una vez están en el plasma tienen la energía suficiente para generar nuevos iones al golpear átomos del gas, hasta que se producen suficientes iones que conducen al cambio de gas aislante a gas conductor. Este proceso de ionización es denominado ionización en cascada.

Una vez el sistema se encuentra en este punto de operación, cuando se producen suficientes iones como para compensar la pérdida de carga (en términos de número de electrones iniciales), producida por las colisiones de las especies cargadas contra las paredes de la cámara y electrodos (blanco y sustrato), el proceso de descarga se convierte en auto sostenible, el gas comienza a brillar y se observa una caída de voltaje en la fuente acompañada por un pico en el valor de corriente [84], [85].

Aunque los procesos descritos antes pueden parecer separados en el tiempo, ocurren en lapsos muy cortos. Siguiendo este enfoque, se abordará a continuación el impacto de iones con la superficie del blanco, así como las interacciones físicas que se presentan en ese evento.

En los procesos de pulverización catódica los iones positivos del plasma impactan la superficie del blanco (en un proceso de bombardeo iónico), en esta interacción entre partículas, la pulverización de átomos no es el único fenómeno que se presenta, los iones incidentes pueden ser reflejados, adsorbidos, dispersados o penetrar las capas superficiales atómicas (para ser implantados en capas subsuperficiales del material también llamado implantación iónica). La energía de los iones incidentes gobierna la probabilidad de ocurrencia de una u otra de las interacciones mencionadas. Iones energizados entre 0,01 y  $1 \times 10^5$  eV pueden producir la

pulverización de átomos en el blanco. Para iones con energías entre  $1 \times 10^5$  y  $1 \times 10^7$  eV la probabilidad de pulverizar de átomos decae, aumentando la probabilidad de ocurrir implantación iónica [85].

En el instante en el que los iones impactan el blanco se presenta una transferencia de momento y energía cinética hacia el blanco. Cuando la energía de los iones incidentes es superior que la energía local de enlace, el átomo es pulverizado, este modelo supone átomos en reposo e independientes (sin enlace unos con otros). A partir de estas simplificaciones podemos modelar la colisión como una ideal elástica, entre dos partículas independientes con masa  $m_b$  (átomo del blanco) y  $m_i$  (ion incidente), luego del choque el ion incidente experimenta un cambio en su velocidad ( $v_i'$ ) que podemos determinar según la ecuación 1-2:

$$v_i' = \left( \frac{m_i - m_b}{m_i + m_b} \right) \cdot v_i \quad 1-2$$

y la partícula del blanco (que se encuentra en reposo), sufre un empuje hacia el interior, con velocidad  $v_b'$  proporcional a la masa  $m_i$  según la ecuación 1-3:

$$v_b' = \left( \frac{2m_i}{m_i + m_b} \right) \cdot v_i \quad 1-3$$

luego de establecidas las velocidades finales de las partículas involucradas en la colisión, aplicamos la ley de conservación de energías para encontrar una expresión que nos determine la tasa de transferencia energética entre el ion incidente y el átomo del blanco (para el caso de un ion que incide con trayectoria vertical sobre el átomo del blanco), según la ecuación 1-4:

$$\frac{E_b}{E_i} = \frac{\frac{1}{2} m_b \cdot v_b'^2}{\frac{1}{2} m_i \cdot v_i^2} = \frac{4m_i \cdot m_b}{(m_i + m_b)^2} \quad 1-4$$

en el caso analizado se alcanza la mayor transferencia energética (respecto al caso en que una partícula incide de forma oblicua desde la vertical), sin embargo, se pueden presentar dos casos dependiendo de las masas de las partículas involucradas,  $m_i = m_b$  o  $m_i \neq m_b$ . Para el caso en el que las partículas son de igual masa la expresión 1-4 se hace igual a 1 y la transferencia energética alcanza su valor máximo, mientras que para masas diferentes esta expresión (1-4) se hace menor a uno y la transferencia energética es menor. A partir de este resultado los gases nobles de mayor masa como el Kriptón (84 g/mol) o el Xenón (131 g/mol) son más atractivos para la pulverización de elementos pesados en lugar de elementos más livianos como el nitrógeno (14 g/mol) o el hidrogeno (1 g/mol). Sin embargo, el gas noble más utilizado es el argón (40 g/mol) por su bajo costo [84]–[86].

En dependencia de la energía del ion incidente y la dirección de este, la interacción con los átomos del blanco puede ser uno a uno (un ion incidente por un átomo del blanco como se



describió en las ecuaciones 1-2 y 1-3) o una reacción en cascada. Se han identificado dos regímenes de pulverización relacionados con la energía del ion incidente, como se describe a continuación:

1. Interacción directa: se presenta con iones de baja energía, aunque suficiente para pulverizar los átomos del blanco. Este límite energético, se encuentra generalmente en el intervalo entre 5 y 40 eV y depende de la naturaleza del ion incidente, la masa y número atómico de los átomos del blanco. En este régimen, cuando el ion golpea al átomo en el blanco, transfiere una cantidad de momento a este, que a su vez interactúa con otro átomo, dando lugar a la pulverización.
2. Colisión lineal en cascada: se presenta con iones de elevada energía. Cuando esto sucede hay poca probabilidad que el blanco refleje el ion incidente e interviene un gran número de átomos en el interior del blanco que reciben transferencia de momento desde el ion incidente, generando colisiones entre los átomos circundantes. Y como consecuencia de esto, varios átomos se dirijan hacia la superficie del blanco y si disponen de suficiente energía, sean pulverizados.

Los dos regímenes generan alteraciones en el estado vibracional de los átomos, disipando energía en forma de calor, aumentando la temperatura del blanco, por lo que se hace necesario refrigerarlo [84], [85].

### 1.5.2 Rendimiento de pulverización (*Sputter Yield*)

Por cada ion que incide sobre el blanco, hay una fracción de átomos del blanco que son pulverizados. La media de los átomos pulverizados por cada ion incidente se define como rendimiento de pulverización (*Sputter Yield* – S en inglés) expresado mediante la ecuación 1-5 [85]:

$$S = \frac{\text{Número de átomos pulverizados}}{\text{Ion incidente}} \quad 1-5$$

En la ecuación 1-6 se presenta una fórmula aproximada para relacionar el rendimiento de pulverización (S), con las condiciones de proceso y las características de los iones en la atmósfera y los átomos del blanco:

$$S = K \frac{m_i \cdot m_b}{(m_i + m_b)^2} \cdot \left(\frac{E_i}{E_b}\right) \cdot \alpha\left(\frac{m_b}{m_i}\right) \quad 1-6$$

siendo K una constante con valor aproximado entre 0,1 y 0,3. La expresión  $\alpha(m_b/m_i)$  es una función creciente del cociente  $m_b/m_i$  (por ejemplo, para  $m_b/m_i = 2$ ,  $\alpha \approx 0,3$ ). A partir de la ecuación anterior se establece que el rendimiento de pulverización depende principalmente de

las características del blanco (en términos de la masa y la energía de enlace de los átomos o  $E_b$ ) y la energía ( $E_i$ ) y masa de los iones que lo impactan [84].

### 1.5.3 Pulverización de aleaciones

En la producción de películas por pulverización catódica, la discrepancia en composición química entre el blanco y la película es pequeña (incluso para blancos formados por aleaciones con elementos que poseen diferentes rendimientos de pulverización). La gran similitud entre las composiciones del blanco y las películas puede deberse a un efecto de estabilización del sistema que sucede según la siguiente descripción simplificada, para un blanco de una aleación binaria A-B.

En un blanco formado por dos elementos (A y B) con diferente rendimiento de pulverización ( $S_A > S_B$ ), en los primeros instantes del proceso, el elemento A será pulverizado a una mayor tasa y la capa depositada tendrá fundamentalmente átomos de A. La superficie y subsuperficie del blanco quedan entonces “empobrecidas” en el elemento A (y enriquecidas en el elemento B), aumentando la tasa de pulverización del elemento B, por presentarse en mayor concentración, hasta pulverizar suficientes átomos de B conduciendo a una situación donde los átomos de A vuelven a ser mayoritarios. De esta forma se alcanza un estado estable en que ambos elementos se pulverizan a la misma tasa, este estado se mantiene hasta que el blanco se consume [84], [85].

### 1.5.4 Pulverización en fase reactiva

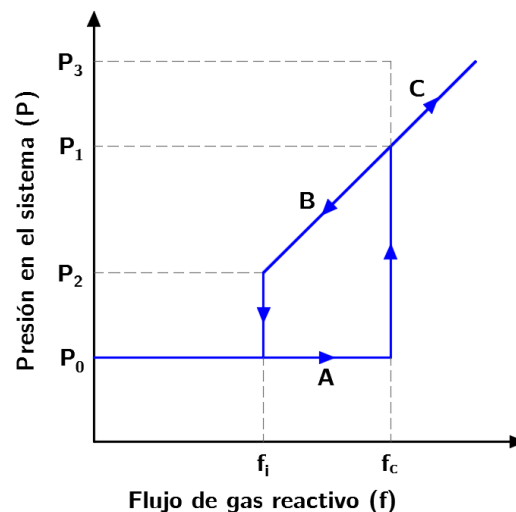
Cuando la atmósfera consiste en la mezcla de gases (de un gas inerte y uno o más gases reactivos) hablamos de pulverización catódica en fase reactiva, los materiales más comúnmente obtenidos mediante este proceso son óxidos, nitruros y carburos. También se pueden obtener películas con fase de solución sólida, compuestos estequiométricos y diversos materiales intermetálicos.

La dinámica de la descarga durante la pulverización en fase reactiva es muy diferente a la dinámica de la descarga en presencia de un gas inerte. Esto se debe a las interacciones químicas entre el gas reactivo y el blanco, las cuales generan cambios en la naturaleza de la superficie de este último. La proporción entre gas reactivo y gas inerte en la cámara conduce al establecimiento de dos estados característicos del proceso en fase reactiva. Por un lado, está la pulverización en modo metálico (sin envenenamiento de blanco) y por otro, la pulverización en modo reactivo (con envenenamiento de blanco), en la Figura 1-2 se presenta un ejemplo cualitativo. El termino envenenamiento de blanco hace referencia al proceso de formación de una película estable de fases dieléctricas en el blanco. A continuación, se describen los dos estados de operación de la pulverización catódica en fase reactiva:

1. Estado A (línea A de la Figura 1-2): sucede cuando la presión al interior de la cámara está determinada únicamente por la presión del gas inerte y el aumento o disminución del flujo de este, produce aumento o disminución en la presión al interior de la cámara. Se presenta un nuevo escenario cuando se inyecta gas reactivo a la cámara desde un flujo inicial ( $f_i$ ) y la presión se mantiene constante ( $P_0$ ) debido a que este gas reactivo está interactuando con el material a depositar siendo removido de la atmósfera, a este estado lo llamamos deposición en modo metálico.
2. Estado B (línea B de la Figura 1-2): sucede cuando se alcanza un flujo crítico de gas reactivo ( $f_c$ ) al interior de la cámara y la presión del sistema aumenta ( $P_1$ ) estableciéndose un equilibrio en la presión al interior de la cámara. En este estado el cambio en el flujo de gas reactivo aumenta o disminuye la presión total, si este disminuye lo suficiente se puede llegar a alcanzar el valor de presión generado únicamente por el gas inerte, a este estado lo llamamos deposición en modo reactivo. Si no se presentase pulverización en fase reactiva se podría alcanzar valores mayores para la presión ( $P_3$  línea C de la Figura 1-2).

La transición entre estos dos estados es consecuencia de la formación de compuestos en el blanco, como consecuencia de la abundante disponibilidad del gas reactivo en la cámara. En el primer estado, todo el gas reactivo se consume en la formación de la película que se encuentra en crecimiento, hasta un valor de flujo crítico de gas reactivo ( $f_c$ ), a partir del cual se genera un excedente de gas no consumido. Este gas se empieza a acumular en la cámara, aumentando la presión e induciendo la formación de compuestos estequiométricos en el blanco, lo que trae como consecuencia una caída en la tasa de depósito, lo cual se debe a la diferencia de los rendimientos de pulverización entre las especies metálicas y los compuestos formados en el blanco (rendimiento mayor para las especies metálicas que para los compuestos estequiométricos). A este proceso se le denomina deposición con envenenamiento de blanco [84], [87].

Figura 1-2: Curva de histéresis cualitativa de la presión al interior del reactor en función del flujo de gas reactivo suministrado. Adaptada de [87].



## 1.6 Diagrama de zonas y estructuras

Las películas obtenidas mediante pulverización catódica poseen características morfológicas que pueden variar significativamente como consecuencia de variaciones en los parámetros de proceso. La influencia de estos parámetros es esquematizada, de forma general en un diagrama de zonas y estructuras (*structure-zone diagram* – *SZDs* en inglés) en el que de forma gráfica se plasma el efecto de la temperatura de sustrato y la presión en la cámara del reactor, sobre la morfología de las películas. El proceso de crecimiento de una película involucra procesos producidos por la interacción entre los sustratos y el plasma, estos procesos son, (i) sombreado (ii) difusión superficial (iii) difusión volumétrica y (iv) desorción. Los tres últimos procesos están relacionados con las energías de activación, la difusión y sublimación, características de los materiales involucrados (blanco y sustrato). Por otra parte, el sombreado es un proceso producido por la rugosidad de la película en crecimiento, la cual impone restricciones al movimiento que puedan tener los átomos que se dirigen a la superficie del sustrato desde la fase vapor. La prevalencia de uno o más de estos procesos está relacionada con la temperatura del sustrato y puede generar diferentes estructuras morfológicas en función de los procesos sucedidos.

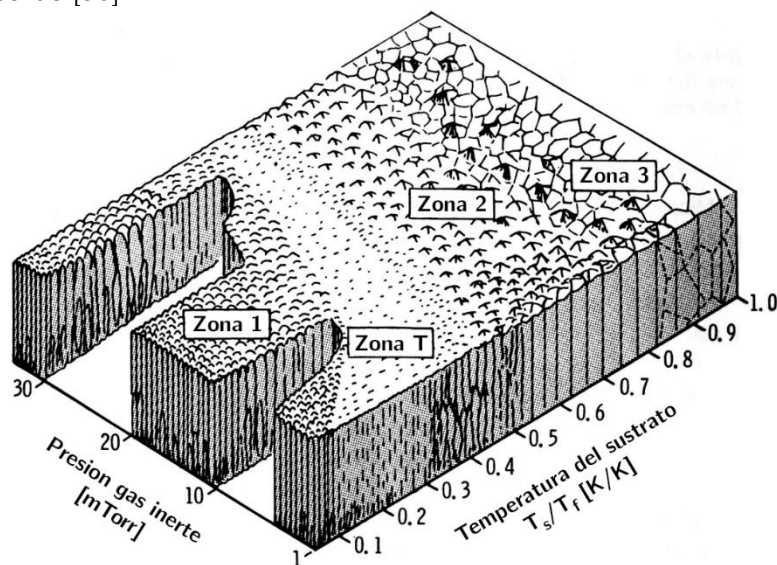
En 1977 Thornton [88] planteo un diagrama de zonas y estructuras para películas producidas por pulverización catódica (basándose en los postulados de Movcham y Demchysim sobre evolución de microestructura en capas obtenidas por evaporación [89], [90]). Este diagrama relaciona la morfología de la capa resultante, con la presión de gas inerte al interior de la cámara y la temperatura de los sustratos. El diagrama de Thornton (ver Figura 1-3) presenta cuatro zonas diferenciadas que son:

1. Zona 1: en temperaturas bajas de proceso o presiones elevadas (entre 0,1 y 4 Pa), los adátomos (o átomos adsorbidos en la superficie de la película) quedan atrapados en el punto en el que llegan a la superficie y por su baja energía no pueden desorberse o difundirse. Esto produce una elevada densidad de sitios de nucleación e inhibe casi completamente los fenómenos de coalescencia y crecimiento de granos. Además, se presenta el fenómeno de sombreado, como consecuencia de la rugosidad de la superficie y la llegada en dirección oblicua de los átomos respecto al sustrato. Esta combinación de factores produce estructuras columnares separadas por vacíos que apuntan en la dirección de llegada de los átomos (hacia la película desde la fase vapor), independientemente del ordenamiento atómico del material, puede presentarse en materiales amorfos y cristalinos.
2. Zona 2: en esta región el crecimiento está determinado completamente por la migración de átomos a lo largo de las fronteras intergranulares, esto da lugar a un crecimiento cristalino a partir de los granos formados previamente en la superficie. El tamaño de estos granos es mayor por la coalescencia que se presenta entre los sitios de nucleación. La estructura replica la forma columnar densa, pero en esta región está formada por granos microcristalinos cuyo diámetro medio aumenta en función de la temperatura de sustrato (o temperatura reducida, definida como  $T_{\text{sustrato}}/T_{\text{fusión}}$  en unidades K/K), de acuerdo con las

energías de activación, alcanzando incluso tamaños cercanos al espesor de capa. Películas con esta estructura suelen ser duras y con baja ductilidad.

3. Zona T: también llamada de transición y se encuentra entre las zonas 1 y 2. En esta zona los átomos llegan en dirección normal al sustrato y el efecto de la rugosidad del sustrato ha sido mitigado. Ya en esta esta región se empiezan a presentar fenómenos de difusión superficial. El crecimiento de la película comienza con la formación de una estructura de granos muy finos que reflejan la elevada densidad inicial de sitios de nucleación (de la zona 1), por la nula movilidad de las fronteras de grano. Cuando la capa se hace continua la difusión superficial hace posible la migración de átomos entre granos vecinos de forma que los cristales que ofrezcan menor energía superficial (por su orientación) agreguen más material creciendo sobre los de energía superficial más elevada, este crecimiento diferenciado produce que los cristales en las proximidades de la superficie presenten forma de V, alargándose a medida que aumenta el espesor, generando una red de cristales más densa que en la zona 1 y de tipo columnar con elevada densidad de dislocaciones, elevada resistencia y baja ductilidad. Estos procesos se ven facilitados por elevadas temperaturas en el sustrato.
4. Zona 3: la estructura en esta región se encuentra controlada por los fenómenos de difusión interna y recristalización, producidos por la segregación de impurezas desde el interior hacia las fronteras de los granos. Estas impurezas dificultan el crecimiento de los cristales. Por esta razón, la morfología final de las capas cambia desde estructuras columnares (a bajas temperaturas) hasta estructuras tipo equiaxiales (a elevadas temperaturas), presentando un comportamiento similar a un material volumétrico. Esta región presenta baja densidad de dislocaciones, por lo que las películas con esta estructura presentan baja dureza, debido a la recristalización de los granos.

Figura 1-3: Diagrama de Thornton para el crecimiento de películas producidas por pulverización catódica. Adaptada de [90].



## 2. Materiales y Métodos

Este trabajo se refiere a la obtención de películas nanoestructuradas de acero inoxidable, sobre sustratos de acero inoxidable, por medio de pulverización catódica y a la posterior caracterización química, estructural y mecánica de las películas obtenidas.

Este capítulo presenta la descripción de los procesos y equipos utilizados en la investigación. Para la obtención de las películas se utilizó una fuente de potencia de corriente continua (cc) y una atmósfera reactiva. Esta última fue una mezcla de los gases argón y nitrógeno ( $\text{Ar} + \text{N}_2$ ), la cual fue variada mediante el cambio en el flujo de nitrógeno inyectado en la cámara del reactor, desde cero (0) hasta 11,2 centímetros cúbicos por minuto en condiciones estándar (*standard cubic centimeter per minute – sccm* en inglés), manteniendo siempre constante el flujo de argón en 1,2 sccm.

Las películas obtenidas fueron caracterizadas respecto a composición química, estructura cristalográfica, morfología superficial, propiedades mecánicas (por indentación), adherencia y capacidad de soportar cargas de contacto.

### 2.1 Materiales

Para la obtención de las películas se utilizó un blanco fabricado de acero inoxidable austenítico grado UNS S31603 (Tabla 2-1), comprado en una ferretería de la ciudad (sin certificado de material). Como sustrato se utilizó el mismo acero. En la siguiente tabla se presenta el porcentaje en masa de la composición química medida para dicho material.

Tabla 2-1: Composición química para el material del blanco y el sustrato (porcentaje en masa).

C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Al	P	S	Fe
0,025	0,4	1,8	16,8	2,1	9,6	0,6	0,02	0,01	< 0,05	< 0,02	Bal.

Valores obtenidos mediante espectroscopia de emisión óptica (Optical Emission Spectrometry – *OES* en inglés).

En los experimentos de pulverización catódica se utilizaron los gases Ar y  $\text{N}_2$ , suministrados desde cilindros comerciales, con pureza certificada de 99,99 %.

Para la limpieza de los sustratos, instantes previos a los experimentos de pulverización catódica, se utilizó un reactor de tratamiento superficial por plasma, en el que se empleó una atmósfera de argón e hidrogeno ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ). En este proceso, el gas hidrogeno fue suministrado desde un cilindro comercial, con pureza certificada de 99,99 %.

## 2.2 Producción de muestras

Los sustratos fueron obtenidos mediante el siguiente proceso: corte por mecanizado de cilindros de 19 mm de diámetro y 3 mm de espesor, pulido hasta acabado metalográfico de una de las caras, limpieza mediante lavado en agua jabonosa y alcohol, finalmente limpieza al interior de reactor de tratamiento superficial por plasma (minutos antes del proceso de recubrimiento), usando un plasma de  $\text{Ar} + \text{H}_2$ . A continuación se describe cada una de estas etapas.

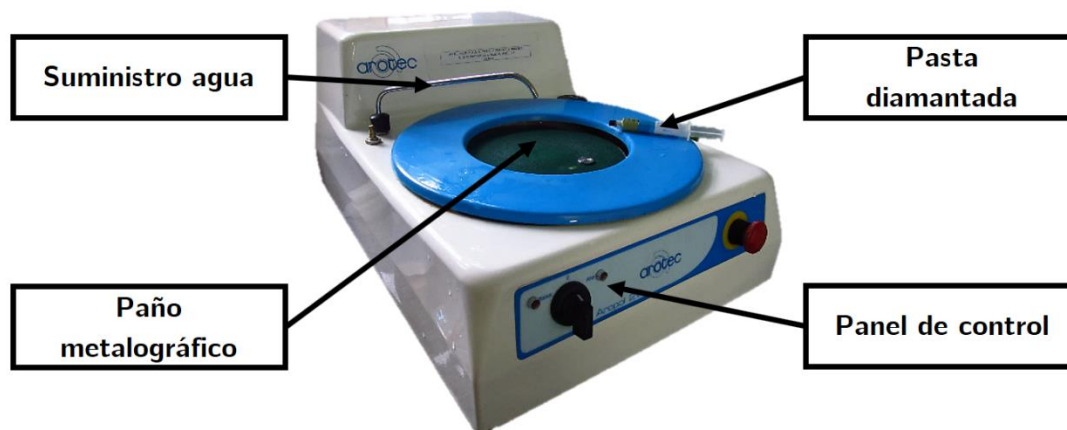
### 2.2.1 Obtención de sustratos

Los sustratos fueron cortados a partir de barras largas de acero inoxidable UNS S31603 de diámetro 19,05 mm (3/4 de pulgada). Se cortaron cilindros de 3 mm de espesor mediante un proceso de mecanizado industrial (en un torno).

### 2.2.2 Pulido de sustratos

Una de las caras del sustrato se sometió a pulido usando papeles abrasivos, con granulometría correspondiente a 150, 220, 400, 600, 1000 y 1200. Se utilizó una máquina de desbaste como la presentada en la Figura 2-1.

Figura 2-1: Máquina rotativa para pulido metalográfico, apta tanto para las etapas de desbaste en papeles abrasivos como para pulido fino con pasta diamantada.<sup>1</sup>



<sup>1</sup> En la figura el equipo está siendo usado para pulido con pasta diamantada con partículas de hasta 3 micras ( $\mu\text{m}$ ) de diámetro.

El segundo proceso de pulido realizado a los sustratos tuvo como objetivo la obtención de superficies con acabado metalográfico tipo espejo. Para esto fueron empleados paños metalográficos y pasta diamantada, con granulometría de  $3\ \mu\text{m}$  (ver Figura 2-1).

La velocidad de rotación de la máquina para pulido fue de 300 revoluciones por minuto (RPM). Como medio acuoso para este proceso se utilizó agua potable proveniente del acueducto local.

### 2.2.3 Limpieza de sustratos

Después del pulido metalográfico, los sustratos fueron lavados con abundante agua y jabón líquido. Luego, estos se limpiaron colocándolos en una cuba ultrasónica (Figura 2-2), al interior de un recipiente de vidrio, el cual contenía una solución de agua jabonosa en proporción de 1 a 20 entre jabón y agua, durante un tiempo de 20 minutos. En seguida, en la misma cuba ultrasónica, los sustratos se limpiaron en agua potable durante 15 minutos. A continuación, los sustratos se secaron con aire ambiente caliente por hasta 10 minutos. Finalmente, los sustratos se limpiaron en alcohol isobutílico en la cuba ultrasónica por 10 minutos.

Figura 2-2: Equipo utilizado para la limpieza con ultrasonido.<sup>2</sup>



Los sustratos limpios fueron almacenados, sin tener cuidados especiales.

Minutos antes de los experimentos de pulverización catódica, los sustratos (previamente lavados) fueron limpiados (exponiéndolos a un plasma de  $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), al interior de un reactor a plasma para tratamientos superficiales de materiales (principalmente nitruración) Figura 2-3. Esta limpieza no se realizó al interior del reactor de pulverización catódica debido a limitaciones eléctricas del equipo.

---

<sup>2</sup> Las muestras se colocaron al interior de un recipiente de vidrio, el cual estaba dentro de la cuba ultrasónica (esta última contiene agua).



Figura 2-3: Reactor a plasma utilizado para tratamientos superficiales empleado en proceso de limpieza con plasma de los sustratos.



La limpieza en esta etapa se obtuvo por la abrasión que el plasma indujo en la superficie de los sustratos, removiendo impurezas y óxidos superficiales. La limpieza se realizó por 15 minutos, en una atmósfera constituida por una mezcla de Ar + H<sub>2</sub>. No se realizó calentamiento externo. La Tabla 2-2 presenta los parámetros usados en este proceso de limpieza.

Aunque no se utilizó calentamiento externo, el proceso de pulverización generó calentamiento superficial en los sustratos. Razón por la cual, debió controlarse el proceso para que dicha temperatura no superara los 150 °C.

Tabla 2-2: Parámetros utilizados para la limpieza por plasma de los sustratos.

Presión base* [Pa]	Presión total ‡ Ar + H <sub>2</sub> [Pa]	Flujo Ar [sccm]	Flujo H <sub>2</sub> [sccm]	Voltaje máx. [V]	Corriente máx. [A]	Tiempo [s] (min)	Temp. máx. [°C]
4,0 – 6,0	130 – 160	16	118	400	0,2	900 (15)	150

\* Presión al interior del reactor antes de iniciar flujo de Ar + H<sub>2</sub>.

‡ Presión total de la mezcla de Ar + H<sub>2</sub> al interior del reactor.

#### 2.2.4 Descripción y operación del equipo empleado en la producción de películas de acero inoxidable

Para la producción de las películas se utilizó un reactor tipo magnetrón, con una fuente de potencia cc, este equipo es de fabricación artesanal. (Figura 2-4)

El equipo estaba conformado por una cámara de forma cilíndrica, construida en acero inoxidable, de diámetro 280 mm y altura 240 mm. Esta disponía de una tapa removible, para permitir ingreso de sustratos y mantenimiento del equipo.

El vacío al interior de la cámara del reactor se obtenía mediante dos bombas, una mecánica de paletas y una turbomolecular, acopladas en paralelo. La operación era secuencial e iniciaba con la bomba mecánica, hasta disminuir la presión a niveles de 5 Pascal (Pa) y se continuaba con la turbomolecular, hasta niveles de presión de  $1 \times 10^{-3}$  Pa. La operación de la bomba mecánica finalizaba alrededor de dos minutos después de iniciada la operación de la bomba turbomolecular y esta se mantenía en operación hasta finalizado el proceso de pulverización catódica (crecimiento de película).

Para realizar el calentamiento externo de los sustratos (cuando fue requerido) el equipo disponía de un conjunto de 3 lámparas halógenas de 250 vatios (W) de potencia, cada una. El equipo contaba también con un cubre muestras, que protegía los sustratos durante la limpieza del blanco (con plasma), dicha limpieza se realizó antes de iniciar el crecimiento de las películas. El control y medición de la temperatura se realizó a través de un dispositivo microcontrolador, conectado a un termopar tipo K (cromo – aluminio).

La distancia entre los sustratos y el blanco fue de 60 mm. El blanco utilizado fue un disco de 101,60 mm (4 in) de diámetro y 6,35 mm (1/4 in) de espesor. Este se sujetó al cátodo del magnetrón y se conectó eléctricamente a este, mientras que el ánodo del magnetrón correspondió al sustrato o portamuestras (donde se ubicaron los sustratos). Este portamuestras podía adicionalmente polarizarse con voltajes externos (voltaje *bias*) positivos o negativos. La fuente del equipo era de corriente continua. El magnetrón estaba refrigerado (con agua) para evitar sobrecalentamiento (Figura 2-5).

Figura 2-4: Reactor a plasma empleado para producción de películas de acero inoxidable mediante pulverización catódica.

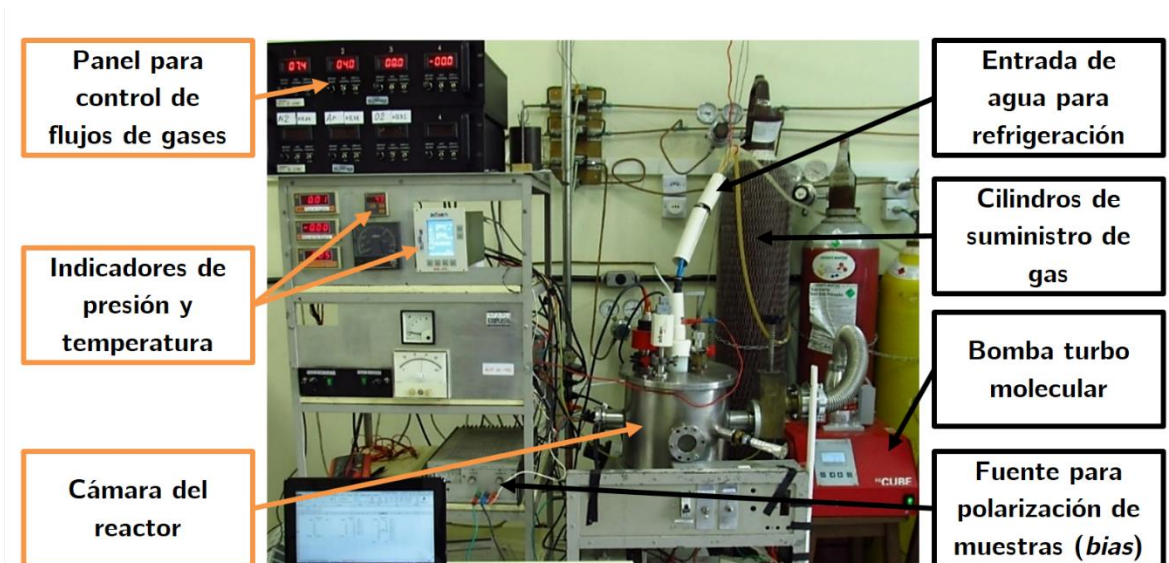
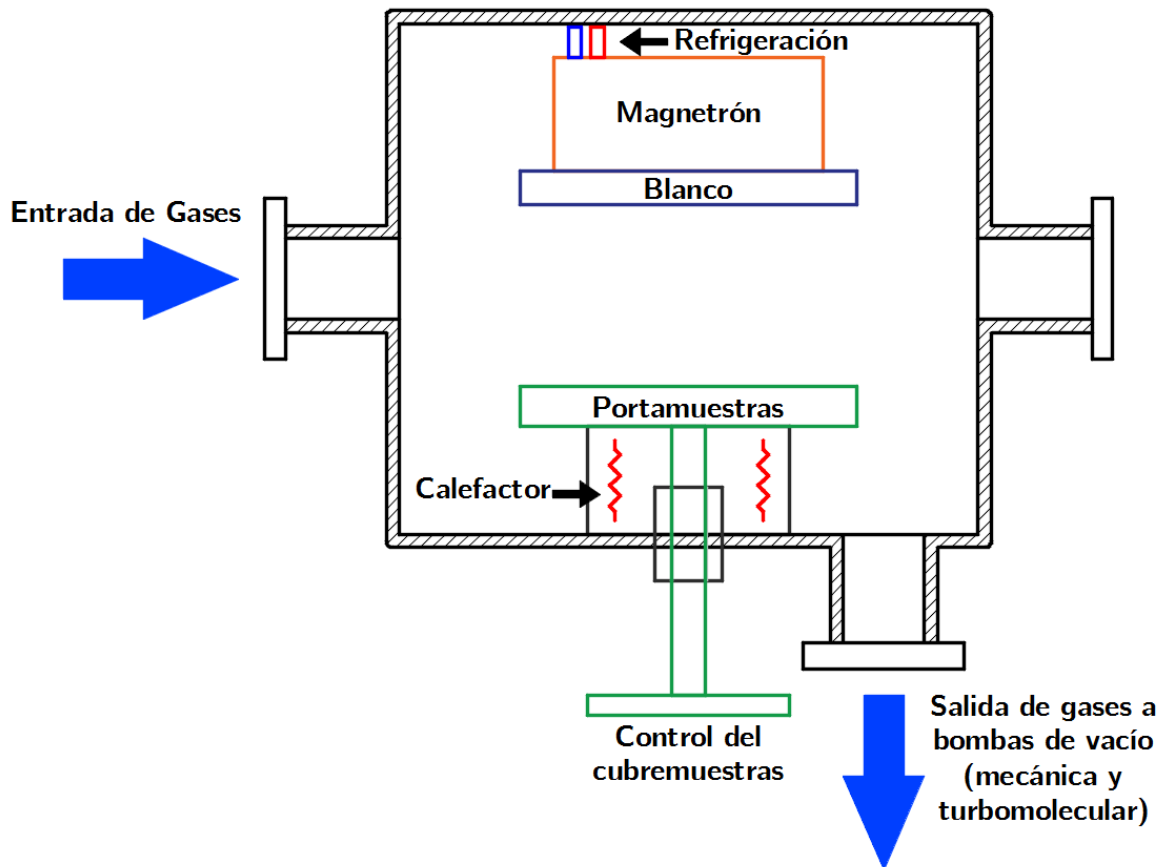


Figura 2-5: Esquema del reactor a plasma empleado para la producción de películas de acero inoxidable (adaptado de [91]).



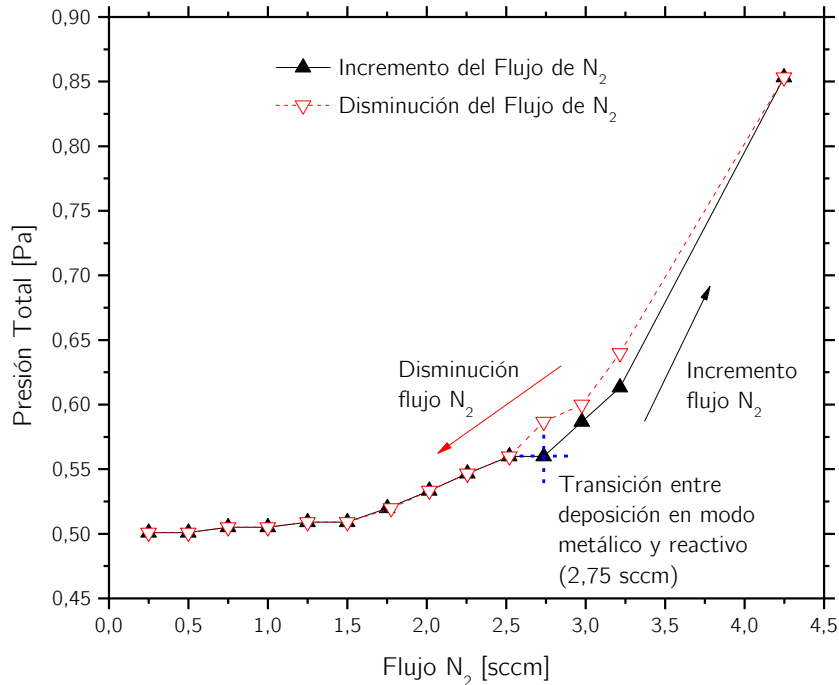
### 2.2.5 Recubrimiento de los sustratos con películas de acero inoxidable

Antes de realizar los experimentos de pulverización, se caracterizó el comportamiento del reactor en atmósfera reactiva mediante la construcción de la curva de histéresis del equipo (Figura 2-6). Esta curva se utilizó para definir los diferentes modos de la pulverización en fase reactiva. Esta curva relacionó la presión al interior del reactor como función del flujo de nitrógeno, para una condición inicial de 0.1 sccm flujo de argón (a una presión inicial de 0,4 Pa).

La construcción de la curva de histéresis (Figura 2-6) permitió determinar el flujo crítico (2,75 sccm) que producía la transición entre deposición en modo metálico y deposición en modo reactivo (o deposición con envenenamiento de blanco) [92], [93].

Las películas se obtuvieron en su mayoría para condiciones de deposición en modo metálico y solo un experimento se realizó en el régimen de deposición en modo reactivo.

Figura 2-6: Presión al interior del reactor como función del flujo de nitrógeno (curva de histéresis), para una condición inicial de 0,1 sccm flujo de argón a una presión de 0,4 Pa.



La primera etapa en el proceso de pulverización catódica consistió en la limpieza del blanco, para la cual se ajustaban los parámetros del equipo según la Tabla 2-3 (esta limpieza se realizó antes de iniciar cada uno de los experimentos).

Tabla 2-3: Parámetros utilizados para la limpieza del blanco con plasma de argón.

Presión base* [Pa]	Presión Ar ‡ [Pa]	Flujo Ar [sccm]	Voltaje máx. [V]	Corriente máx. [A]	Tiempo [s] (min)
$1,0 \times 10^{-3} - 3,0 \times 10^{-3}$	0,3 – 0,6	2,5	750	1,4	120 (2)

\* Presión al interior del reactor antes de iniciar el flujo de Ar.

‡ Presión de Ar al interior del reactor.

Inmediatamente después de terminada la limpieza del blanco se ajustaban los parámetros del equipo según la Tabla 2-4, se esperaba hasta alcanzar el nivel de presión base y se realizaba la purga del reactor de residuos de Ar y material pulverizado provenientes del proceso de limpieza del blanco (durante 2 min).

Una vez se purgaba el equipo, se procedía a introducir el argón en el reactor, según el flujo establecido (Tabla 2-4) hasta alcanzar la presión de trabajo, luego se introducía el nitrógeno según el flujo establecido para el experimento correspondiente. A continuación, se colocaba en funcionamiento el circuito de refrigeración del magnetrón.

Se establecían los valores de voltaje y corriente en la fuente y se encendía la misma, lo que establecía la descarga en forma de plasma, al interior del reactor (Tabla 2-4).

Se realizaron experimentos aplicando voltaje de polarización (*bias*) negativo y calentamiento externo a las muestras (Tabla 2-4), Cuando el experimento incluía la aplicación de voltaje *bias*, se realizaba primero la conexión del portamuestras a la fuente cc, luego se energizaban las muestras y finalmente se generaba el plasma. Cuando el experimento incluía calentamiento externo de los sustratos, las lámparas calefactoras se encendían solo después de alcanzar niveles apreciables de vacío con la bomba turbomolecular (alrededor de 20 minutos antes de iniciar el crecimiento de las películas).

Tabla 2-4: Parámetros generales utilizados para el recubrimiento de sustratos con películas de acero inoxidable.

Presión base * $\times 10^{-3}$ [Pa]	Presión Ar † [Pa]	Presión total † Ar + N <sub>2</sub> [Pa]	Flujo Ar [sccm]	Flujo N <sub>2</sub> [sccm]	% N <sub>2</sub> ‡	Calentamiento de sustratos [°C]	Volt. Bías [V]	Densidad de potencia § [W/cm <sup>2</sup> ]	Tiempo de Proceso [ks] (min)
1,0 – 5,0	0,3 – 0,5	0,2 – 1,9	1,2	0,00 – 11,2	0 – 90	15 – 25 † 300 ± 2	0 – (-300)	4,50 – 11	1,2 (20) – 3,6 (60)

\* Presión al interior del reactor antes de iniciar el flujo de Ar.

† Presión de gas Ar al interior del reactor, momentos antes de iniciar el flujo de N<sub>2</sub>.

‡ Presión total de la mezcla de Ar + N<sub>2</sub> al interior del reactor.

§ Relación volumétrica entre los flujos de Ar y N<sub>2</sub> antes de entrar al reactor.

¶ Muestras sin aplicación de calentamiento externo.

§ Densidad de potencia aplicada.

Una vez terminada la etapa de pulverización se apagaba la fuente y los demás dispositivos que pudieran estar en funcionamiento (fuente de polarización o lámparas para calentamiento) y se iniciaba el proceso de apagado de la bomba turbomolecular.

Luego de concluido el apagado total del equipo y que la temperatura del portamuestras correspondiera con la temperatura ambiente, se abría el reactor y se retiraban las muestras. Las muestras se guardaban sin tener cuidados especiales, en bolsas resellables una para cada muestra.

Las muestras se produjeron siguiendo los parámetros de la Tabla 2-5, y se agrupan en los siguientes conjuntos.

Un conjunto de muestras (2, 5, 9, 11 y 12) se obtuvo variando la relación volumétrica entre los flujos de Ar y N<sub>2</sub> a la entrada del reactor, sin calentamiento externo o voltaje *bias* y a una

densidad de potencia cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$  (muestras propias de “menor movilidad de adátomos” durante el crecimiento de la película).

Otro conjunto de muestras (1, 3, 4 y 10) se obtuvo variando, también, la relación volumétrica entre los flujos de Ar y  $\text{N}_2$  a la entrada del reactor, aplicando calentamiento externo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  voltaje *bias* de  $-250 \text{ V}$  y a una densidad de potencia cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$  (muestras propias de “mayor movilidad de adátomos” durante el crecimiento de la película).

Otro conjunto de muestras (5, 13-15) se obtuvo variando la densidad de potencia entre 4,5 y  $10,1 \text{ W/cm}^2$ , sin calentamiento externo, ni voltaje *bias* y un flujo nitrógeno de  $0,5 \text{ sccm}$ .

Finalmente, otro conjunto de muestras (5-8) se obtuvo aplicando voltajes *bias* negativos hasta  $-300 \text{ V}$  y sin calentamiento externo, con un flujo nitrógeno de  $0,5 \text{ sccm}$  y a una densidad de potencia cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

Tabla 2-5: Parámetros de operación utilizados para la producción de cada serie experimental de películas de acero inoxidable.

Serie (S)	Presión base * $\times 10^{-3}$ [Pa]	Presión Ar † [Pa]	Presión total † Ar + $\text{N}_2$ [Pa]	Flujo Ar [sccm]	Flujo $\text{N}_2$ [sccm]	% $\text{N}_2$ ‡	Calentamiento de sustratos [ $^\circ\text{C}$ ]	Volt. Bias [V]	Densidad de potencia § [ $\text{W/cm}^2$ ]	Tiempo de Proceso [ks] (min)
1	8,0	0,4	0,4	1,2	0,0	0%	300	0	10,3	1,2 (20)
2	1,0	0,4	0,6	1,2	1,8	60%	No	0	6,7	2,7 (45)
3	1,0	0,4	0,5	1,2	1,8	60%	300	-250	10,0	1,8 (30)
4	4,0	0,4	0,5	1,2	0,5	30%	300	-250	10,4	1,8 (30)
5	1,0	0,4	0,7	1,2	0,5	30%	No	0	6,9	1,8 (30)
6	4,0	0,4	0,5	1,2	0,5	30%	No	-100	7,4	1,8 (30)
7	4,0	0,4	0,4	1,2	0,5	30%	No	-250	7,2	1,8 (30)
8	4,0	0,4	0,4	1,2	0,5	30%	No	-300	6,9	1,8 (30)
9	3,0	0,3	0,4	1,2	0,3	20%	No	0	7,4	1,8 (30)
10	3,0	0,3	0,3	1,2	0,3	20%	300	-250	10,7	1,5 (25)
11	1,5	0,5	0,5	1,2	0,1	10%	No	0	7,4	1,2 (20)
12	3,0	0,3	1,9	1,2	11,2	90%	No	0	6,7	3,6 (60)
13	2,0	0,4	0,4	1,2	0,5	30%	No	0	4,5	2,7 (45)
14	1,5	0,4	0,4	1,2	0,5	30%	No	0	7,3	1,8 (30)
15	4,0	0,3	0,4	1,2	0,5	30%	No	0	10,1	1,8 (30)

\* Presión al interior del reactor antes de iniciar el flujo de Ar.

† Presión de gas Ar al interior del reactor, momentos antes de iniciar el flujo de  $\text{N}_2$ .

‡ Presión total de la mezcla de Ar +  $\text{N}_2$  al interior del reactor.

§ Relación volumétrica entre los flujos de Ar y  $\text{N}_2$  antes de entrar al reactor.

¶ Densidad de potencia aplicada.

## 2.3 Caracterización de las películas

Se realizó una serie de pruebas con el objetivo de caracterizar las películas obtenidas en los siguientes aspectos:

- Composición química a partir espectrometría de rayos X por dispersión de energías (*EDS* – sigla en inglés) y longitudes de onda (*WDS* – sigla en inglés).
- Morfología superficial, empleando la técnica de microscopía de fuerza atómica (*AFM* – sigla en inglés) y microscopía electrónica de barrido (*SEM* – sigla en inglés).
- Espesor de película a partir de perfilómetro de contacto (con indentador tipo estilete).
- Caracterización estructural mediante difracción de rayos X (*XRD* – sigla en inglés).
- Dureza y módulo de elasticidad determinados con la técnica de nanoindentación, empleando un indentador tipo Berkovich.
- Adherencia película – sustrato, evaluada a partir de ensayos de macroindentación con indentador Rockwell C (cónico de diamante) y ensayos de rayado (*ST* – sigla en inglés) en esclerómetro, con el mismo tipo de indentador.

En este numeral se presentan los parámetros empleados para efectuar dichas mediciones.

### 2.3.1 Composición química de las películas

La composición atómica de las películas, exceptuando el contenido de nitrógeno, se determinó empleando espectrometría de rayos X por dispersión de energías (*EDS*) en un *SEM*. El contenido de nitrógeno de las películas se determinó por espectrometría de rayos X por dispersión de longitudes de onda (*WDS*) en un equipo *SEM* diferente.

#### ▪ Espectrometría de rayos X por dispersión de energía (*EDS*)

Se empleó un microscopio electrónico de barrido marca Tescan, modelo Vega 3, que incluye un detector de rayos X, para microanálisis químico marca Bruker Nano GmbH, modelo Quantax EDS perteneciente al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Los parámetros de operación son presentados en la Tabla 2-6.

Tabla 2-6: Parámetros utilizados para realizar mediciones *EDS*.

Voltaje de aceleración [kV]	Intensidad del haz (Intensidad relativa)	Tiempo de muestreo [s]
15	8,0	200

La determinación de las concentraciones de las especies atómicas en una muestra se realizó empleando la técnica de microanálisis químico cuantitativo sin patrones de referencia. Para esto se utilizó el programa Esprit, versión 1.9, que hace parte del sistema EDS de la marca Bruker ya mencionado, el cual se basa en la técnica de Cliff Lorimer para determinar las concentraciones de cada especie.

Para ejemplificar las bases de la técnica de Cliff Lorimer se usará un sistema binario A-B, aunque el análisis se realizó en un sistema multicomponente de hasta seis elementos (Fe, Cr, Ni, Mo, Mn y N). Esta técnica permite determinar las concentraciones a partir del cociente entre la intensidad de una especie A y la intensidad de una especie B (ver ecuación 2-1), variada por un factor de sensibilidad K (no constante) que representa la suma de la contribución de tres efectos, número atómico (Z), absorción de rayos X en la muestra (A) y fluorescencia de rayos X en la muestra (F) por lo que es conocida como corrección ZAF.

$$\frac{C_A}{C_B} = K \frac{I_A}{I_B} \quad 2-1$$

donde las concentraciones de las fases son representadas por  $C_A$  y  $C_B$  y las intensidades de los picos de las fases son representadas con  $I_A$  e  $I_B$  para las fases A y B respectivamente.

Adicionalmente se empleó una condición con la cual se asumió que la suma de las concentraciones de las especies involucradas (en el ejemplo anterior  $C_A$  y  $C_B$ ) es igual a 100% (condición de normalización).

Para la medida de las intensidades de los picos espectrales ( $I_A$  e  $I_B$  en el ejemplo) a la intensidad registrada en el espectro en bruto se le sustrajo el ruido de fondo (*background*) presente en el intervalo de energías propio de la posición del pico en el espectro. Para esto se asumió que el *background* provenía exclusivamente de la radiación *bremstrahlung* (corrección de *background bremstrahlung*) [94].

### ▪ Espectrometría de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDS)

Se empleó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 5910LV equipado con una microsonda para análisis WDS, perteneciente a la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Los parámetros de operación son presentados en la Tabla 2-7.

Para determinar la concentración de nitrógeno en las películas, se relacionaron las intensidades entre picos de nitrógeno para la emisión tipo  $K_\alpha$  en la película y el pico de nitrógeno  $K_\alpha$  en el patrón de calibración. Se empleó un cristal LSM80N y un patrón nitruro de boro (BN), con 50 %-atómico de nitrógeno. Se realizó corrección sobre el *background bremstrahlung* pero no se realizó corrección ZAF [94].



Tabla 2-7: Parámetros utilizados para realizar mediciones *WDS*.

Corriente [nA]	Voltaje de aceleración [kV]	Distancia de trabajo [mm]	Tiempo de muestreo [s]	Patrón de calibración
19 – 21	15	10	150	LSM80N

### 2.3.2 Morfología superficial

#### ▪ Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)

La superficie de las películas se observó empleando un *SEM* con la finalidad de determinar la apariencia de la superficie y la presencia de defectos tipo poro (porosidad).

Se empleó el mismo microscopio electrónico de barrido ya descrito para la caracterización de espectrometría de rayos X por dispersión de energías (*EDS*), marca Tescan, modelo Vega 3 que incluye detectores de electrones secundarios y retrodispersados, perteneciente al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Se utilizaron los parámetros presentados en la Tabla 2-8.

Tabla 2-8: Parámetros utilizados para la observación en el *SEM* de la superficie de las muestras sin someter a ensayos y de las muestras sometidas a diferentes ensayos mecánicos.

Información analizada	Intensidad de haz (Intensidad relativa)	Voltaje de aceleración [kV]	Tamaño del haz [nm]	Distancia de trabajo [mm]
Imágenes obtenidas con electrones secundarios	8,0 – 10	25 – 30	30 – 50	12 – 15

#### ▪ Microscopía de fuerza atómica (*AFM*) y Ensayo de nanoindentación

Se empleó un microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf, modelo Nanite B perteneciente al Departamento de Física de la “Universidade do Estado de Santa Catarina”, Brasil. Este equipo realiza ensayo de nanoindentación y genera imágenes de topografía superficial. Se utilizaron los parámetros presentados en las Tabla 2-9 y Tabla 2-10.

Tabla 2-9: Parámetros utilizados para generar imágenes mediante *AFM* de la superficie de las muestras sin someter a ensayos mecánicos.

Modo de operación	Carga de contacto [N]	Área de barrido [m]	Material de la Sonda
Contacto	$9 \times 10^{-9}$	Cuadrado de lado $5 \times 10^{-6}$	Silicio

Tabla 2-10: Parámetros utilizados para realizar los ensayos de nanoindentación.

Tipo de indentador	Carga [N]	Tiempo [s]
Berkovich	$5 \times 10^{-3}$	30

El ensayo de nanoindentación se realizó con una profundidad menor al 10 % del espesor de la película a caracterizar [95] y se efectuaron entre 16 y 32 mediciones, descartando la mayor y la menor. La calibración del equipo se realizó con una muestra de sílice fundida suministrada por el fabricante del equipo, con módulo de elasticidad de 72 GPa y dureza de 8 GPa certificadas.

### 2.3.3 Perfilometría

Se empleó un perfilómetro marca Veeco modelo Dektak 150 perteneciente al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Y se realizó la técnica de perfilometría de contacto por estilete, para determinar el espesor de las películas producidas. Los parámetros de operación son presentados en la Tabla 2-11.

Tabla 2-11: Parámetros utilizados para realizar mediciones de perfilometría.

Radio del estilete [ $\mu\text{m}$ ]	Longitud de barrido [ $\mu\text{m}$ ]	Duración de barrido [s]	Fuerza del estilete [mg]
5	2000	60	2,5

Para realizar la medición del espesor de las películas se colocó una máscara metálica sobre el sustrato en una de las muestras para cada serie realizada, evitando de esta forma recubrir la totalidad del sustrato, lo que permitió producir un escalón entre la superficie del sustrato y la parte superior de la película, puntos entre los cuales se efectuó la medición.

### 2.3.4 Difracción de rayos X (*XRD*)

Se empleó un difractómetro marca PANalytical, modelo X'Pert Pro MDP perteneciente al Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia. Se realizaron pruebas con DRX en la configuración Brag Brentano, empleando los parámetros de la Tabla 2-12.

Los ensayos DRX buscaron determinar las fases cristalinas (y/o amorfas) presentes en las películas, estableciendo el tipo de estructura cristalina, parámetro de red y tamaño de cristalitas.

Tabla 2-12: Parámetros utilizados para efectuar ensayos de DRX (configuración Brag-B).

Angulo inicial [°2θ]	Angulo final [°2θ]	Tamaño de paso [°2θ]	Material del ánodo	Longitud de onda [Å]	Voltaje [kV]	Intensidad corriente [mA]
30	90	0,026	Cu	1,5406	45	40

### 2.3.5 Indentación

Los ensayos de indentación se realizaron en dos equipos diferentes, uno de marca Leco, modelo M-400-G2 para la microindentación y otro de marca Amsler, modelo GMBH para la macroindentación. Ambos equipos pertenecientes al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia.

Los ensayos de microindentación con indentador Vickers se realizaron con el propósito de evaluar la tendencia a presentar comportamiento frágil de las películas, ante deformaciones generadas por estados triaxiales de esfuerzos, con elevados grados de concentración de tensiones [96], [97]. Esto se realizó principalmente evaluando la carga crítica para generación de grietas y el patrón de agrietamiento de las películas (fracción relativa de grietas axiales-radiales y longitud de las grietas radiales) [98]. Los parámetros utilizados en la realización de los ensayos de microindentación (Vickers) se presentan en la Tabla 2-13.

Tabla 2-13: Parámetros utilizados para realizar los ensayos de microindentación Vickers.

Indentador	Carga [N]	Tiempo de aplicación de la carga [s]	Numero de indentaciones por cada carga
Vickers	5 – 98	10	2

### 2.3.6 Adherencia

#### ▪ Macroindentación

Se realizaron ensayos de macroindentación con un indentador de cónico con punta de diamante comúnmente conocido como Rockwell C (*RC*), para evaluar el grado de adherencia entre la película y el sustrato, en conformidad con el procedimiento recomendado en la norma VDI 3198 [99]. Se realizó según parámetros de la Tabla 2-14.

Tabla 2-14: Parámetros utilizados para realizar el ensayo con el indentador *RC*.

Carga [N] (kgf)	Numero de indentaciones
1471 (150)	2

Las medidas de las diagonales y la evaluación de los patrones de daño, se realizaron en *SEM*.

#### ▪ Ensayo de rayado (*ST*)

Se empleó un equipo marca CSM Instruments modelo Revetest Scratch Xpress perteneciente al Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica de la Universidad Nacional de Colombia, se utilizó un indentador con punta de diamante (*RC*). El ensayo fue realizado con rayado lineal y carga progresiva, desde 1 N hasta 20 N, con dos repeticiones para cada condición de experimento.

El objetivo de este ensayo fue evaluar el grado de adherencia entre la película y el sustrato (según los parámetros de la Tabla 2-15). En conformidad con el procedimiento recomendado en la norma ASTM C1624 – 05 [100], se establecieron dos cargas críticas, la primera carga crítica ( $C_{C1}$ ) es en la que se genera la primera grieta en la película y la segunda carga crítica ( $C_{C2}$ ) en la que inicia la falla por adherencia y el desprendimiento de la película.

Tabla 2-15: Parámetros utilizados para realizar el ensayo de rayado con indentador cónico de punta de diamante tipo Rockwell.

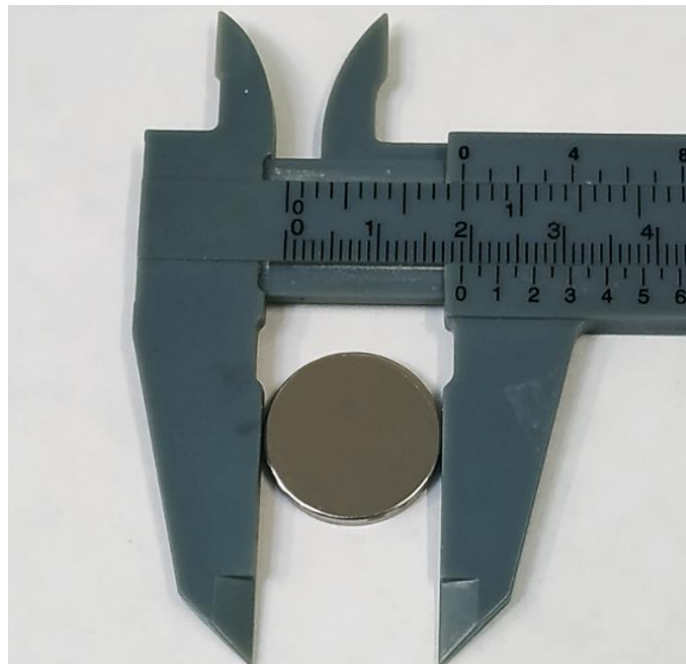
Configuración del rayado	Intervalo de carga [N]	Tasa de carga [N/min]	Longitud de rayado [mm]	Velocidad de rayado [mm/min]
Lineal con carga progresiva	1 – 20	20	8	8,42

### 3.Resultados

En esta sección se presentan los resultados de caracterización para composición química, morfológica, estructural y mecánica de las películas obtenidas tras recubrir con acero inoxidable, sustratos de acero inoxidable (de la misma especificación) por medio de pulverización catódica, utilizando una atmósfera gaseosa compuesta por una mezcla de Ar + N<sub>2</sub> (atmósfera reactiva). La producción de películas se realizó variando el flujo de nitrógeno en la atmósfera gaseosa (para dos condiciones de operación del reactor), la densidad de potencia aplicada al blanco y el voltaje de polarización (*bias*) aplicado a los sustratos.

En los capítulos siguientes la utilización de la palabra muestra y película es indistinto, hace referencia al material producido por pulverización catódica y depositado sobre el sustrato. En la Figura 3-1 se presenta una fotografía de la apariencia general de una de las películas obtenidas en este trabajo.

Figura 3-1: Fotografía de la apariencia de las películas de acero inoxidable obtenidas por pulverización catódica.



### 3.1 Composición química

La composición química del sustrato se determinó por medio de espectrometría de emisión óptica (conocido comúnmente como ensayo de chispa). Por otra parte, la composición química de las películas se estableció realizando dos pruebas complementarias, espectrometría de rayos X, *EDS* y *WDS*. A continuación, se presentan los resultados de cada ensayo.

#### 3.1.1 Espectrometría de emisión óptica (*OES*) en el sustrato.

Sobre una muestra de material del sustrato se realizaron tres medidas de composición química por medio de la técnica *OES*. La composición química (porcentaje en masa) se presenta en la Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Composición química del material de blanco y sustrato (porcentaje en masa).

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Nb	Al	P	S	Fe
%-masa	0,025	0,4	1,8	16,8	2,1	9,6	0,6	0,02	0,01	< 0,05	< 0,02	Bal.

El error asociado con cada composición reportada se estima aproximadamente menor al 2% respecto a la composición nominal de cada especie atómica (de acuerdo con conocimiento general de la técnica). La variación observada en las tres mediciones realizadas fue mucho menor que el 1% de la composición nominal de cada especie atómica

#### 3.1.2 Espectrometría de rayos X por dispersión de energía (*EDS*)

En la superficie de las películas se realizó espectroscopia *EDS* que permitió obtener patrones de intensidad de emisión de fotones en función de la energía con el fin de evaluar el efecto de los parámetros de proceso en la composición química de las películas. Para prevenir cualquier influencia del sustrato en las medidas de composición química de las películas, se controló, el voltaje de aceleración utilizando 15 kV (ver sección 2.3.1). Se estimó que, con los parámetros de operación del microscopio, la región de interacción para el análisis *EDS* tuvo una profundidad aproximada de 0,5 – 1 0  $\mu\text{m}$ , valor que es menor al espesor de las películas.

Se realizó análisis cualitativo de los elementos atómicos presentes en las películas. Adicionalmente se realizó análisis cuantitativo de las principales especies metálicas (Fe, Cr, Ni y Mo). En la Tabla 3-2 se presenta la concentración relativa promedio de las principales especies metálicas en las películas obtenidas.

Aunque el equipo usado permite realizar análisis cualitativo de la presencia de nitrógeno en las películas, no se utilizó esta técnica para el análisis cuantitativo de dicho elemento, dado que la detección de la concentración de nitrógeno está sujeta a grandes errores en el análisis *EDS* [94].

Tabla 3-2: Concentración relativa promedio de las principales especies metálicas presentes en las películas (porcentaje en masa).

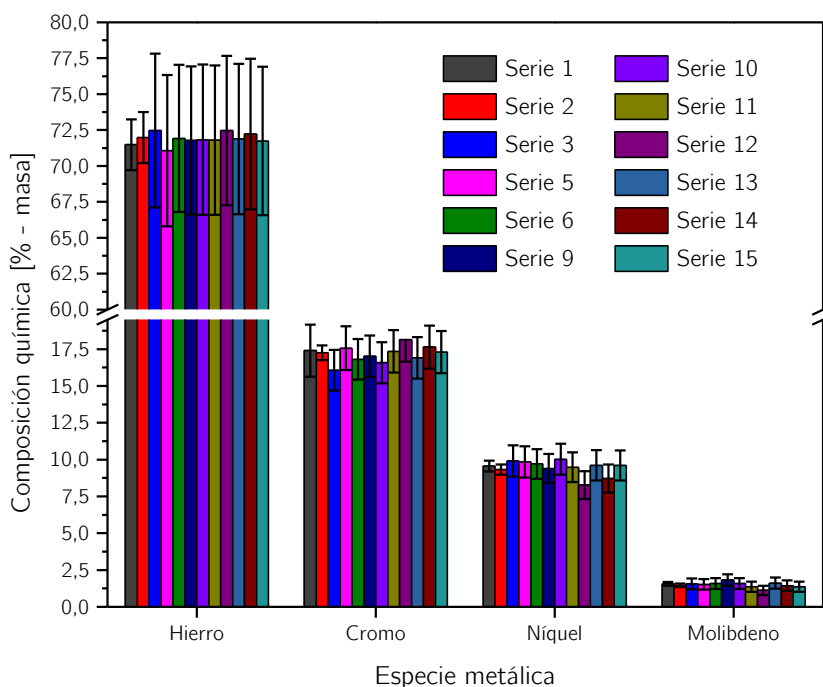
	Cr	Ni	Mo	Fe
%-masa	16,9	9,2	1,6	72,3
% Error	1,4	0,9	0,3	4,7

Valores normalizados al 100% (fue excluido tanto el nitrógeno como otros elementos presentes en menor concentración)

En la Figura 3-2 se presenta la concentración relativa para las principales especies metálicas en las películas obtenidas (ver Tabla 2-5), no se encuentran diferencias significativas en las concentraciones de las especies metálicas que puedan atribuirse a los parámetros de proceso para cada una de las series estudiadas.

En la Figura 3-3 se presentan, a modo de ejemplo, dos espectros de emisión de rayos X para dos muestras representativas: una película obtenida sin nitrógeno en la atmósfera gaseosa y otra obtenida empleando el mayor flujo de nitrógeno estudiado (11,2 sccm). Los demás espectros obtenidos fueron omitidos, porque todos, sin excepción, son intermedios entre los dos espectros presentados y no aportan información adicional al lector.

Figura 3-2: Concentración relativa de las principales especies metálicas para los experimentos más representativos (porcentaje en masa).

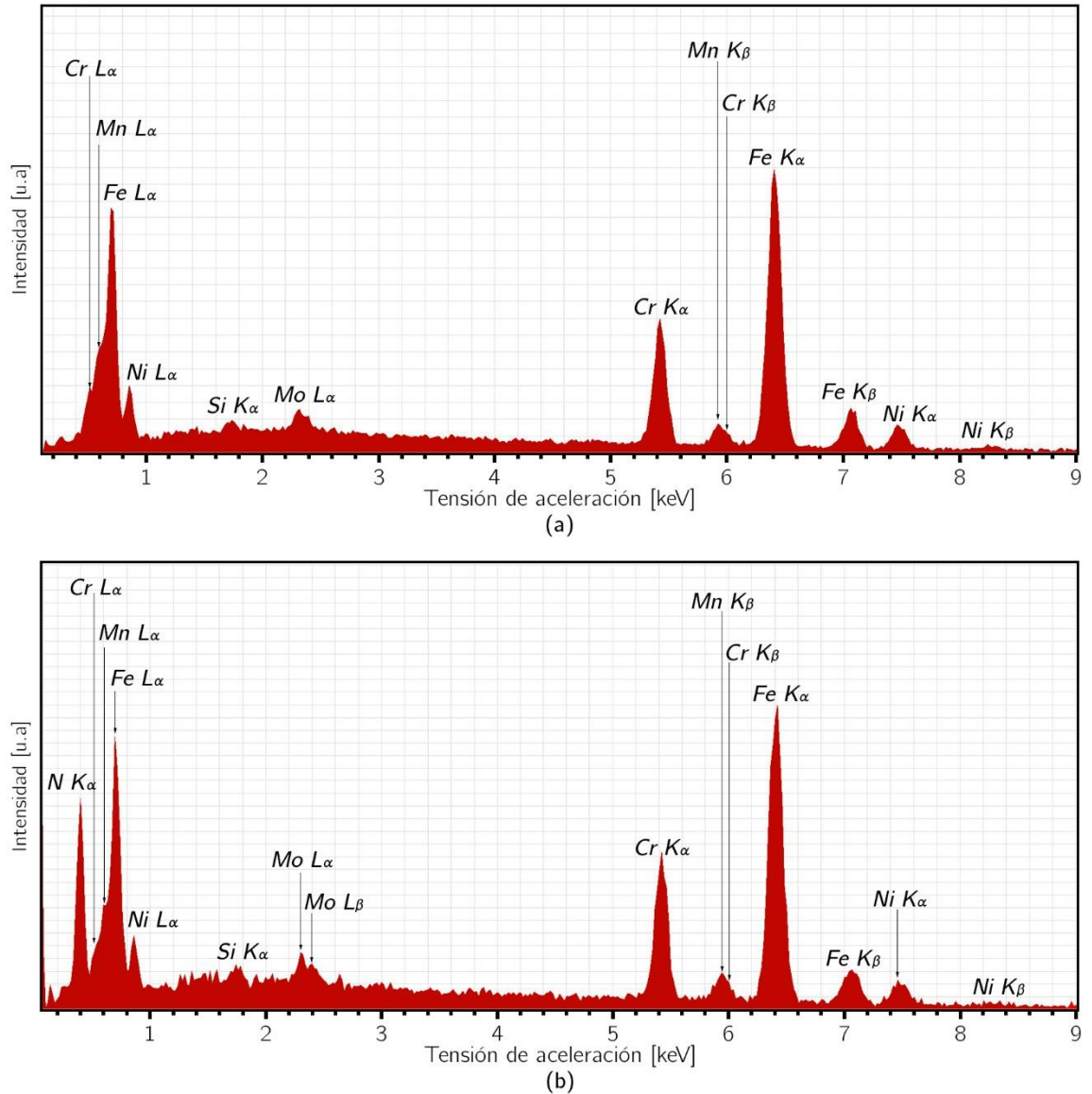


Las series se describen en la Tabla 2-5.

Nótese la discontinuidad en la escala de composición química.

Figura 3-3: Espectros de emisión de rayos X para las películas:

- a) Flujo de  $N_2$  de 0,0 sccm (S1).  
 b) Flujo de  $N_2$  de 11,2 sccm (S12).



Las series (S) se describen en la Tabla 2-5.

### 3.1.3 Espectrometría de rayos X por dispersión de longitudes de onda (WDS)

En la Tabla 3-3 se presenta la concentración de nitrógeno en porcentaje atómico, determinada por microanálisis WDS de las películas obtenidas.



Tabla 3-3: Concentración de nitrógeno para los experimentos realizados (porcentaje atómico).

Flujo* (Serie <sup>‡</sup> )	0,0 (S1)	1,8 (S2)	1,8 (S3)	0,5 (S4)	0,5 (S5)	0,5 (S6)	0,5 (S7)	0,5 (S8)	0,3 (S9)	0,3 (S10)	0,1 (S11)	11,2 (S12)	0,5 (S13)	0,5 (S14)	0,5 (S15)
%-at.	ND <sup>‡</sup>	16,9	11,6	2,2	4,1	3,9	2,7	5,0	2,3	0,2	ND <sup>‡</sup>	48,9	4,4	3,4	2,8
% Error	-	3,3	3,3	2,2	3,3	3,3	2,7	3,3	2,3	0,2	-	3,3	3,3	3,3	2,8

\* Flujo de nitrógeno medido en sccm

‡ Las series (S) se describen en la Tabla 2-5.

‡ ND: No detectable (por presentarse en muy baja o nula concentración).

En la Figura 3-4, se presenta la concentración de nitrógeno en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para muestras obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

En la Figura 3-5, se presenta la concentración de nitrógeno en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para muestras obtenidas con calentamiento externo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , aplicación de voltaje *bias* a  $-250 \text{ V}$  y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$ .

En la Figura 3-4 y Figura 3-5 se observa una relación de proporcionalidad en la cual a medida que el flujo de nitrógeno aumenta, la concentración de este en las películas aumenta también, presentando las mayores concentraciones para los mayores flujos de nitrógeno considerados en los dos grupos de estudio (11,2 y 1,8 sccm respectivamente).

En la Figura 3-6, se presenta la concentración de nitrógeno en las películas como función de la densidad de potencia aplicada, para muestras obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm. Se observa una ligera disminución en la concentración de nitrógeno inversamente proporcional a la densidad de potencia.

En la Figura 3-7, se presenta la concentración de nitrógeno en las películas como función del voltaje *bias* aplicado, para muestras obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ . En los voltajes de 0 y  $-100$  no se evidencia una influencia significativa en la concentración de nitrógeno entre muestras obtenidas sin y con aplicación de voltaje *bias*, mientras que para los voltajes de  $-250$  y  $-300$  se observan leves variaciones.

Cabe destacar que las variaciones en las concentraciones para la Figura 3-6 y Figura 3-7 se encuentran dentro del error experimental.

Figura 3-4: Concentración de nitrógeno en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).

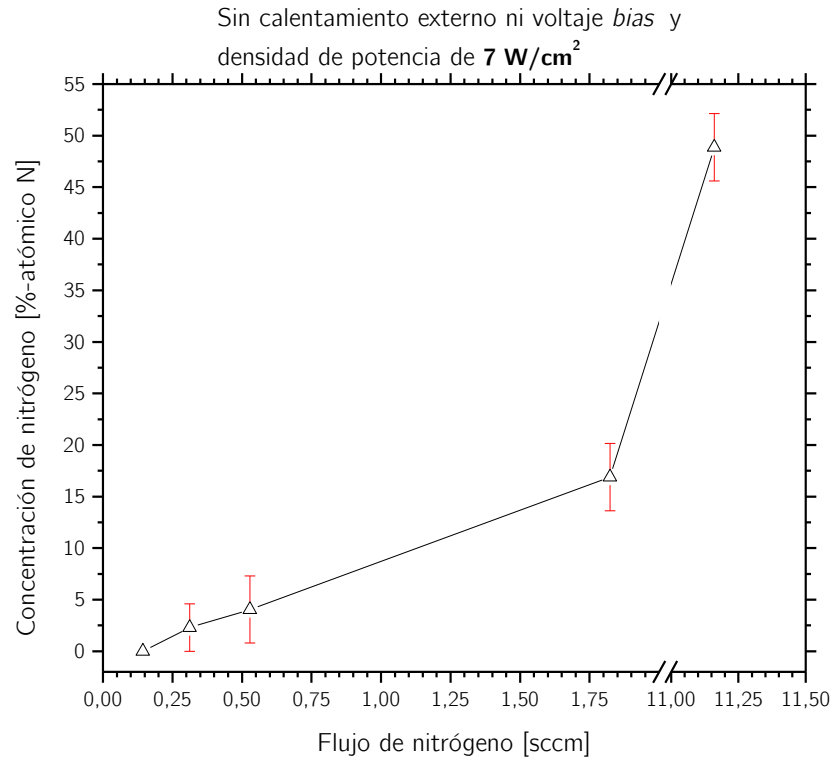


Figura 3-5: Concentración de nitrógeno en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje *bias*).

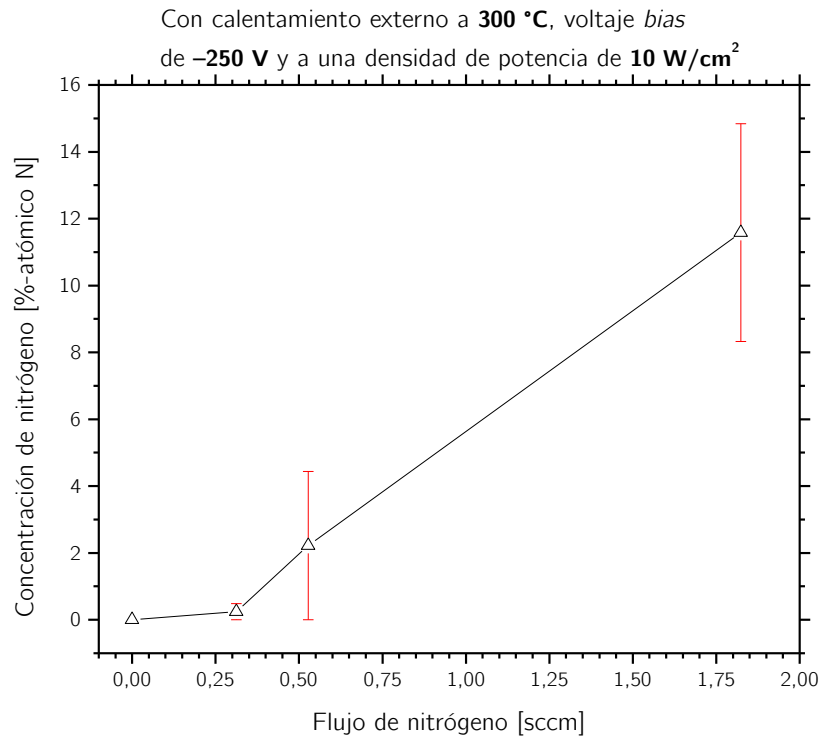
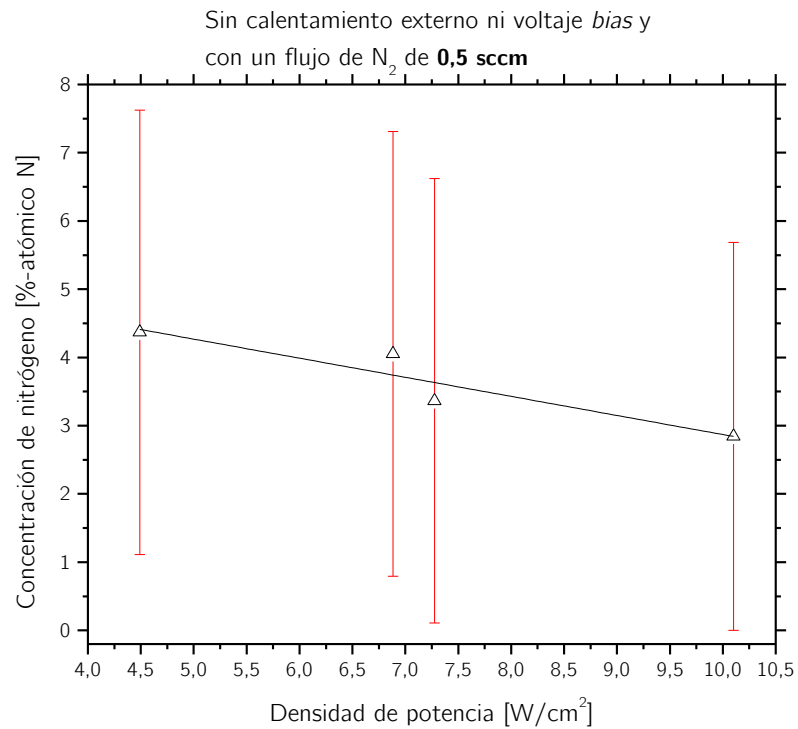
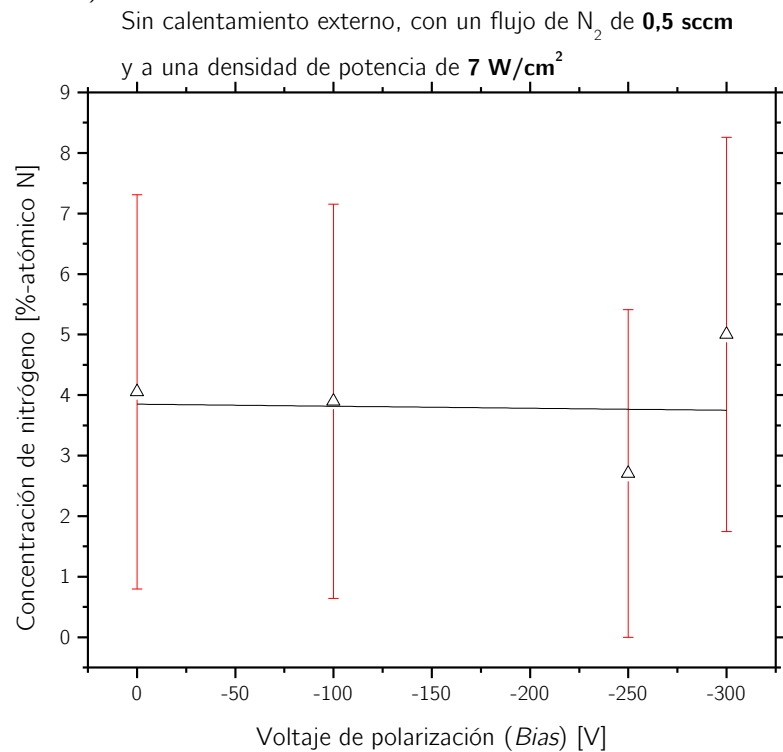


Figura 3-6: Concentración de nitrógeno como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).



La línea continua es una guía para el lector y no obedece a una regresión matemática.

Figura 3-7: Concentración de nitrógeno como función del voltaje *bias* aplicado (sin calentamiento externo).



La línea continua es una guía para el lector y no obedece a una regresión matemática.

## 3.2 Morfología superficial de las películas

Las imágenes generadas a partir de las técnicas *AFM* y *SEM* tuvieron como objetivo relacionar la apariencia superficial de las películas y formación de defectos tipo poro con los parámetros de proceso.

### 3.2.1 Microscopía de fuerza atómica (*AFM*)

Se obtuvieron imágenes de la morfología superficial para las muestras más representativas (Figura 3-8), sin flujo de nitrógeno, con 0,5 y 1,8 sccm (S1, S4 y S5, S3 y S2), para dos condiciones de operación diferentes del reactor.

Se observa que para la condición de operación del reactor característica de mayor movilidad de adátomos (S1, S4 y S3) la topografía presenta una morfología granular con granos groseros (entre de 10 – 50 nm aproximadamente).

Mientras que para la condición de operación del reactor característica de menor movilidad de adátomos (S5 y S2) las formaciones granulares son mucho más finas y las superficies son muy planas. Las muestras con superficies más planas son aquellas obtenidas con 0,5 sccm.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (*SEM*)

En la Figura 3-9 se presentan micrografías de la superficie de las películas (obtenidas mediante *SEM*) para los grupos de estudio presentados a continuación:

- a) Micrografías para diferentes flujos de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ . La apariencia superficial de las películas no presenta marcada diferencia respecto al tamaño defectos tipo poro y presencia de estos (menores a  $1 \mu\text{m}$ ).
- b) Micrografías para diferentes flujos de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para películas obtenidas con calentamiento externo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , aplicación de voltaje *bias* de  $-250 \text{ V}$  y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$ . Se puede observar que las películas obtenidas con los menores flujos de nitrógeno 0,0 y 0,3 sccm (S1 y S10) presentan poros de mayor tamaño (cerca de  $2 \mu\text{m}$ ) y en mayor concentración.
- c) Micrografías para diferentes densidades de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm. Se puede observar que tanto el tamaño de los poros (entre  $1 - 3 \mu\text{m}$  aproximadamente) como la concentración de estos es mayor a medida que se incrementa la potencia aplicada al blanco.

- d) Micrografías para diferentes voltajes *bias* aplicados para películas obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ . Las películas obtenidas con un voltaje *bias* de  $-100 \text{ V}$  presentan menor tamaño de defectos tipo poro (menores a  $1 \mu\text{m}$ ) y menor concentración de estos. Mientras que, para las demás películas tanto el tamaño (cerca de  $2 \mu\text{m}$ ) como concentración de los defectos es mayor.

Figura 3-8: Apariencia de la superficie generada a partir de microscopía de fuerza atómica *AFM*, para las muestras más representativas.

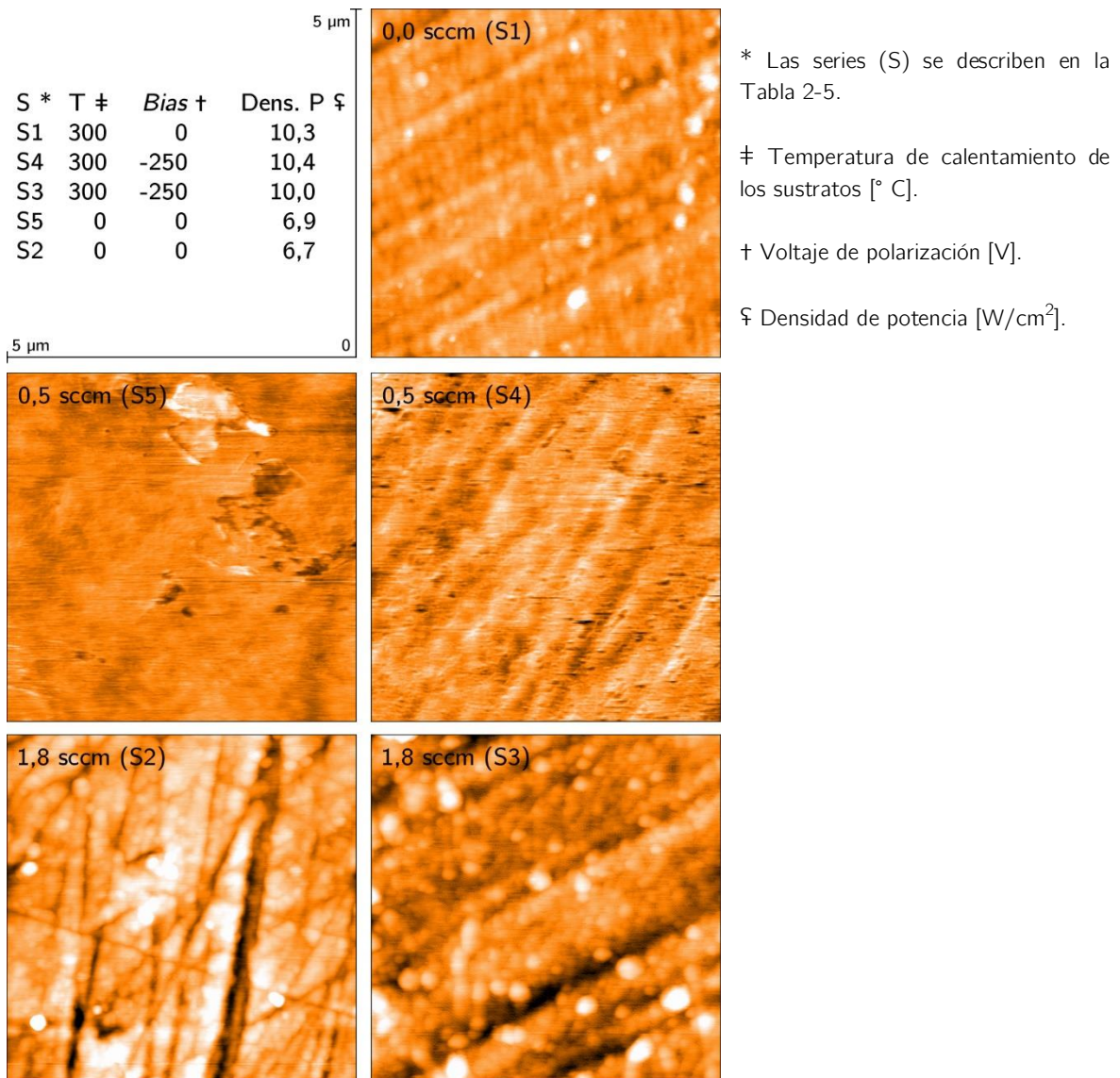
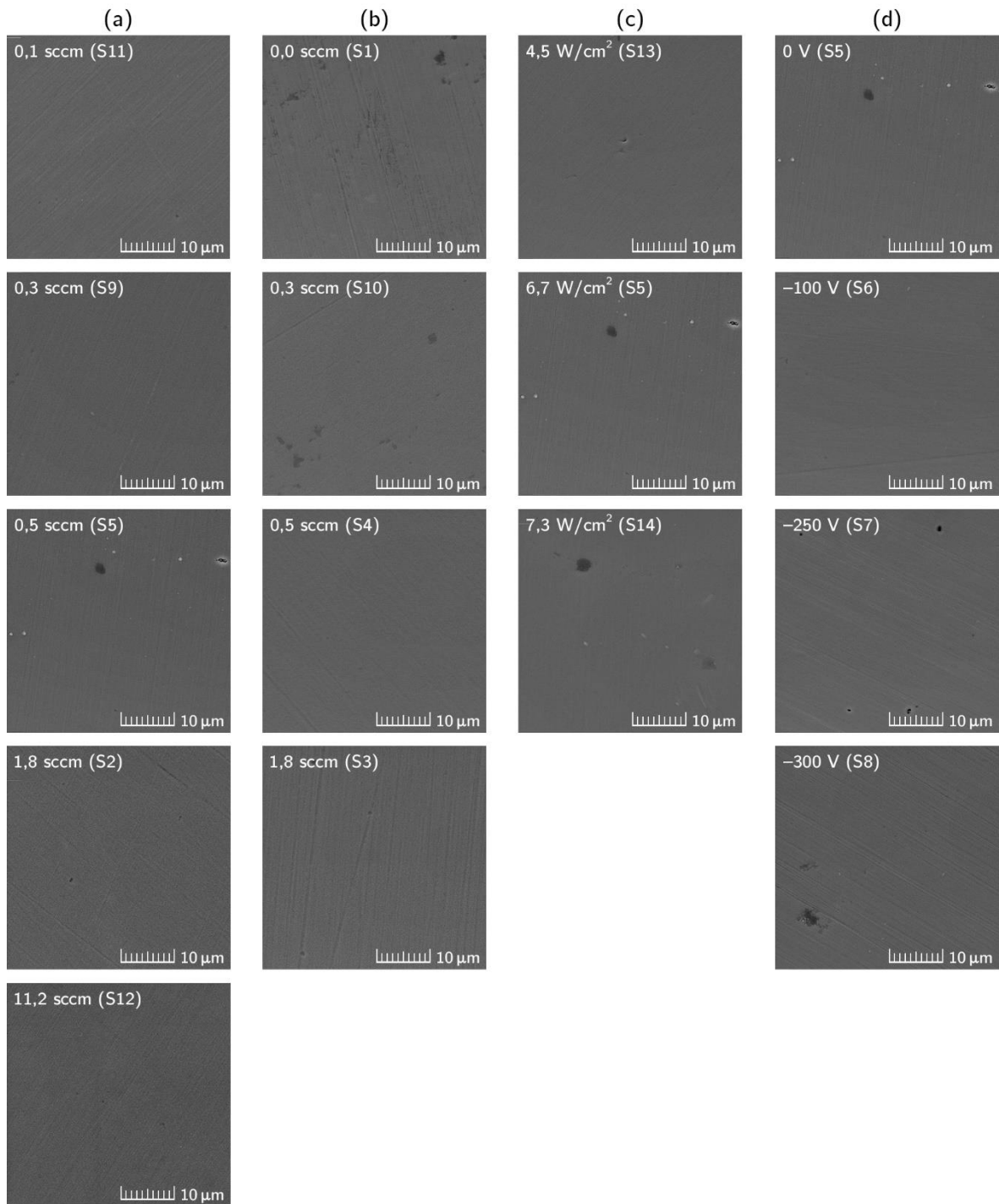


Figura 3-9: Apariencia de la superficie observada en el *SEM* para los grupos de estudio, los numerales a – d corresponden a sus iguales en las columnas.



Las series (S) se describen en la Tabla 2-5.

### 3.3 Tasa de depósito

En esta sección se presentan los resultados de tasa de depósito de las películas, en función de los parámetros de proceso. La tasa de depósito promedio se estimó como el cociente entre el espesor de la película (determinado por perfilometría) y el tiempo de proceso. En la Tabla 3-4 se presenta el espesor de película para los experimentos realizados.

Tabla 3-4: Espesor de película para los experimentos realizados.

Serie *	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14	S15
Espesor Película [μm]	3,6	5,5	4,4	5,1	3,0	3,4	3,2	2,6	3,7	3,7	2,7	3,2	2,7	3,3	4,5
Error [μm]	0,2	0,6	0,5	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,6	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2

\* Las series (S) se describen en la Tabla 2-5.

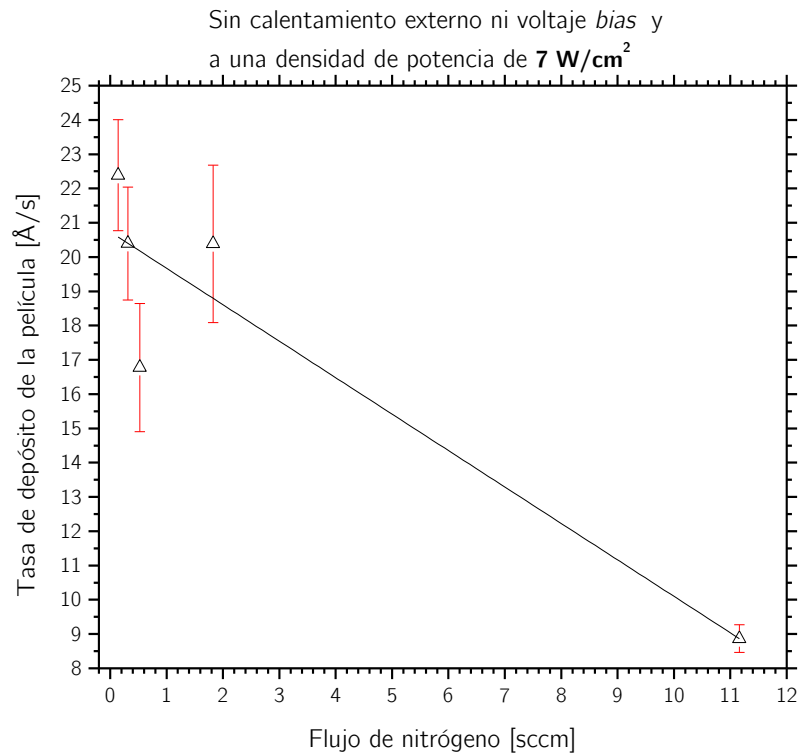
En la Figura 3-10, se presenta la tasa de depósito como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>.

En la Figura 3-11, se presenta la tasa de depósito como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para películas obtenidas con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje *bias* a -250 V y con una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>. En las Figura 3-10 y Figura 3-11 se observa que, a medida que el flujo de nitrógeno aumenta la tasa de depósito de las películas disminuye, teniendo la menor tasa de deposición para los mayores flujos de nitrógeno considerados en los dos grupos de estudio (11,2 y 1,8 sccm respectivamente).

En la Figura 3-12, se presenta la tasa de depósito como función de la densidad de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm. Se observa una relación de proporcionalidad entre la potencia aplicada al blanco y la tasa de depósito, incrementándose esta última cuando la potencia aplicada aumenta.

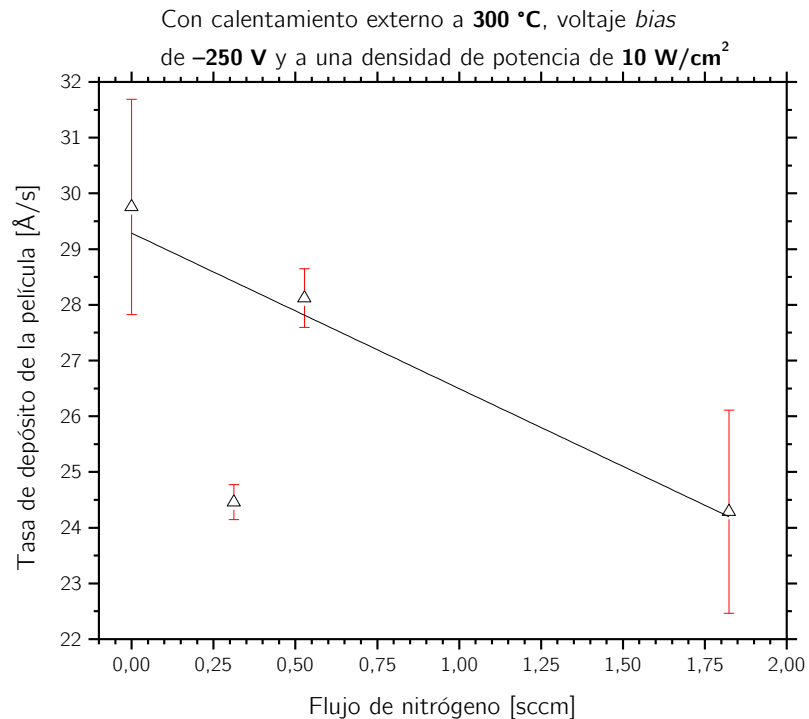
En la Figura 3-13, se presenta la tasa de depósito como función del voltaje *bias*, para películas obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>. Se observa que las variaciones en el voltaje *bias* aplicado al sustrato inducen pequeñas variaciones en esta tasa, (cerca a la incertidumbre experimental en las mediciones). En general para voltajes *bias* de hasta -100 V no hay cambio significativo, en la tasa de depósito, mientras que para el voltaje *bias* de -300 V hay una leve disminución en dicha tasa.

Figura 3-10: Tasa de depósito de la película como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).



La línea continua es una guía para el lector y no obedece a una regresión matemática.

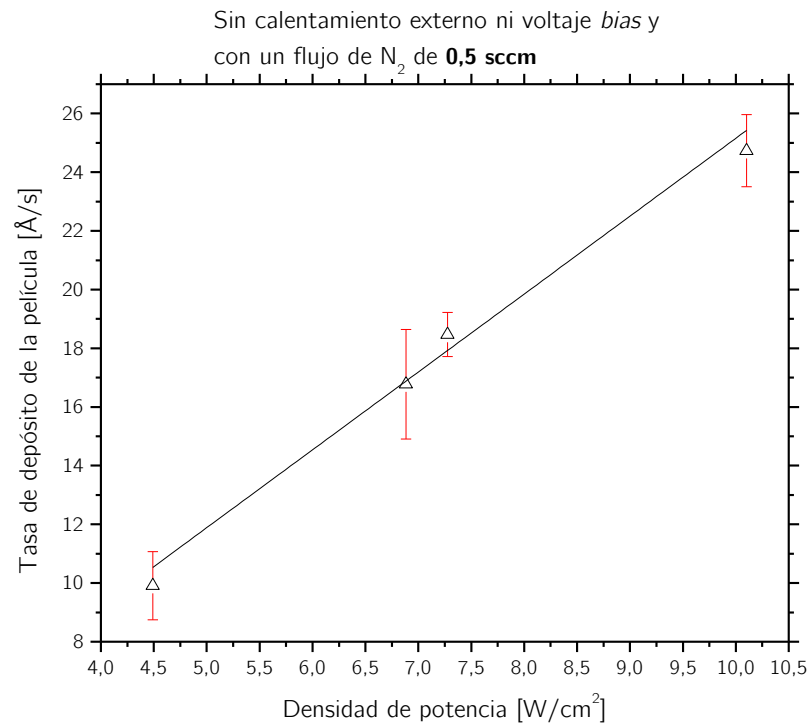
Figura 3-11: Tasa de depósito de la película como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje *bias*).



La línea continua es una guía para el lector y no obedece a una regresión matemática.

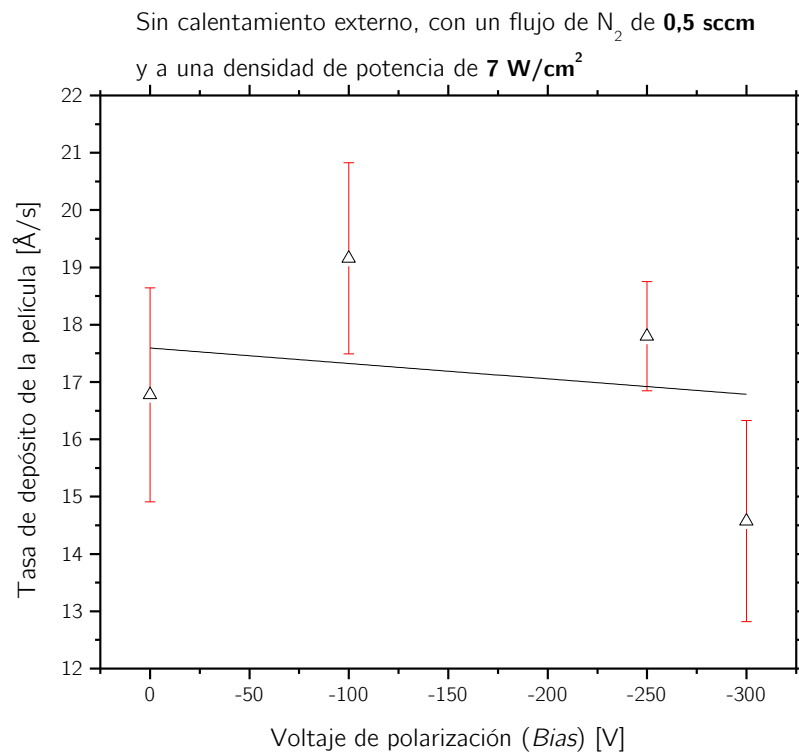


Figura 3-12: Tasa de depósito como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).



La línea continua es una guía para el lector y no obedece a una regresión matemática.

Figura 3-13: Tasa de depósito como función del voltaje *bias* aplicado (sin calentamiento externo).



La línea continua es una guía para el lector y no obedece a una regresión matemática.

### 3.4 Caracterización estructural

Se realizaron ensayos de difracción de rayos X, en la configuración Bragg-Brentano con el objetivo de determinar la estructura cristalina, el parámetro de red y el tamaño de los cristalitos. Para la determinación de las fases presentes en las películas, se emplearon las cartas *ICDD (International Center for Diffraction Data)* para la fase ferrita la PDF 01-085-1410 y para la austenita la PDF 00-031-0619.

Sin embargo, para la caracterización de las fases austenita expandida ( $\gamma_N$ ) y nitruro MN (que no cuentan con carta PDF), se simuló el patrón de difracción de rayos X teórico para la estructura cúbica con grupo espacial 225, Fm-3m, con el parámetro de red como factor de ajuste. Para esto se realizó una simulación en el programa de uso libre PowderCell versión 2.4 (<http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/powdcell/index.html>).

#### 3.4.1 Caracterización de las fases formadas

En la Figura 3-14, se presentan difractogramas para varios flujos de nitrógeno, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

Se puede observar que para las películas aleadas con nitrógeno hay una sola reflexión dominante en cada fase, llegando inclusive a observarse una sola reflexión en la película obtenida con 1,8 sccm (S2) como flujo de nitrógeno. Según Ohring [92], esto se relaciona con el crecimiento de las películas siguiendo una orientación preferencial (denominada textura cristalográfica).

La acentuada textura de las películas dificultó la identificación de fases, como se menciona a continuación. En las películas obtenidas con bajo flujo de nitrógeno 0,1 sccm (S11) se observa la formación de la fase ferrita (corroborada por la presencia de varias reflexiones de la misma), mientras que no se observan trazas de la fase austenita. Se asumió, la formación de películas monofásicas ferríticas para este flujo de nitrógeno.

Para películas obtenidas con flujo de nitrógeno 0,3 sccm (S9) se observan dos reflexiones que no pueden ser explicadas por estructuras monofásicas, ya sean ferríticas o austeníticas. Una de las reflexiones es consistente con ferrita (110), mientras que la otra es consistente con austenita (200). Se asumió, la formación de películas con estructura dúplex, con proporciones próximas entre las fases ferrita y austenita.

En las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 0,5 sccm (S5) se observa también, dos reflexiones que no pueden ser explicadas por estructuras monofásicas ya sean ferríticas o austeníticas. Una de las reflexiones es de muy baja intensidad y es consistente con ferrita

(110), mientras que la otra, con intensidad predominante, es consistente con austenita (200). Se asumió, la formación de películas austeníticas con trazas de ferrita.

En las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 1,8 sccm (S2) se observa una sola reflexión para el plano (200), reflexión no consistente con la formación de ferrita aleada con nitrógeno, pues en lugar de presentarse a  $47,44^\circ$  debería presentarse a ángulos menores que  $44,35^\circ$ . Esta reflexión tampoco es consistente con la formación de nitruro de cromo CrN que debería presentar la reflexión (200) cerca de  $43,73^\circ$ , ni nitruro de hierro FeN que debería presentar la reflexión (200) cerca de  $41,90^\circ$ , tampoco corresponde al nitruro aleado tipo MN [77] (donde M representa las especies metálicas Fe, Cr, Ni y Mo presentes en igual proporción que en el blanco), esta debería presentar una reflexión cerca de  $35,58^\circ$ . La reflexión observada es consistente con austenita (200) si se asume un parámetro de red de  $3,815 \text{ \AA}$  (austenita expandida).

Lo anterior es consistente con los reportes de Kappaganthu *et al.* y Dahm *et al.* [72], [101], [102] que mencionan como la obtención de películas de acero inoxidable en atmósferas ricas en nitrógeno conduce a la formación de una fase austenita con parámetro de red mayor que la misma fase sin adición de nitrógeno, por lo que se ha denominado austenita expandida. El parámetro de red  $3,815 \text{ \AA}$  para esta película, que contiene 16,9 %-at de nitrógeno, es consistente con las películas de austenita expandida con parámetro de red  $3,994 \text{ \AA}$  y 35 %-at N reportada por Kappaganthu y Sun [77] y las reportadas por Dahm y Dearnley [6] con parámetro de red  $3,72 \text{ \AA}$  y 15,25 %-at N. Se asumió entonces, la formación de películas monofásicas de austenita expandida para este flujo de nitrógeno (1,8 sccm).

En las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 11,2 sccm (S12) se observan diversas reflexiones que pueden ser descritas por medio del nitruro MN reportado por Kappaganthu y Sun [77]. No se observaron reflexiones consistentes con la fase austenita expandida, ni austenita, ni ferrita. Se asumió, la formación de películas monofásicas de nitruro MN.

En los difractogramas obtenidos, se observa que las películas presentan picos más anchos que el sustrato, esto se puede atribuir a la formación de películas con tamaño de grano fino. El ancho de los picos se ve afectado por las variaciones del flujo de nitrógeno, lo que indica variaciones en el tamaño de los cristalitos. Este aspecto será discutido en detalle, más adelante en este trabajo (ver sección 4.3).

En la Figura 3-15, se presentan difractogramas para varios flujos de nitrógeno gaseoso, para películas obtenidas con calentamiento externo a  $300^\circ\text{C}$ , aplicación de voltaje *bias* a  $-250 \text{ V}$  y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$ .

Siguiendo el mismo procedimiento para la caracterización de las fases ya descrito, se observó que a medida que el flujo de nitrógeno gaseoso aumenta se obtuvieron películas (i) monofásicas ferríticas (0,0 sccm – S1) (ii) dúplex con proporciones próximas de ferrita y austenita (0,3

sccm – S10) (iii) predominantemente austeníticas, con trazas de ferrita (0,5 sccm – S4) (iv) monofásicas compuestas por austenita expandida (1,8 sccm – S3).

En la Figura 3-16, se presentan difractogramas para varias densidades de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm.

Se observó reducida influencia en los difractogramas como consecuencia de la variación en la potencia aplicada al blanco. Siguiendo el mismo procedimiento para la caracterización de fases ya descrito, las películas obtenidas se pueden describir adecuadamente como predominantemente austeníticas, con trazas de ferrita. La intensidad de la reflexión de menor intensidad, ferrita (110), es susceptible a variaciones producidas por los cambios de la potencia aplicada al blanco.

En la Figura 3-17, se presentan difractogramas de rayos X para varios voltajes *bias*, aplicados, para películas obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

Siguiendo el mismo procedimiento para la caracterización de fases ya descrito, las películas obtenidas sin voltaje *bias* se pueden describir como predominantemente austeníticas con trazas de ferrita, mientras que las películas obtenidas con  $-300 \text{ V}$  *bias* (S8) presentan proporciones próximas entre las fases ferrita y austenita. Se puede observar que la intensidad relativa de la reflexión (110) de la fase ferrita aumenta a medida que el voltaje *bias* es más negativo.

Figura 3-14: Difractogramas de varios del flujo de nitrógeno, para películas obtenidas sin calentamiento externo.

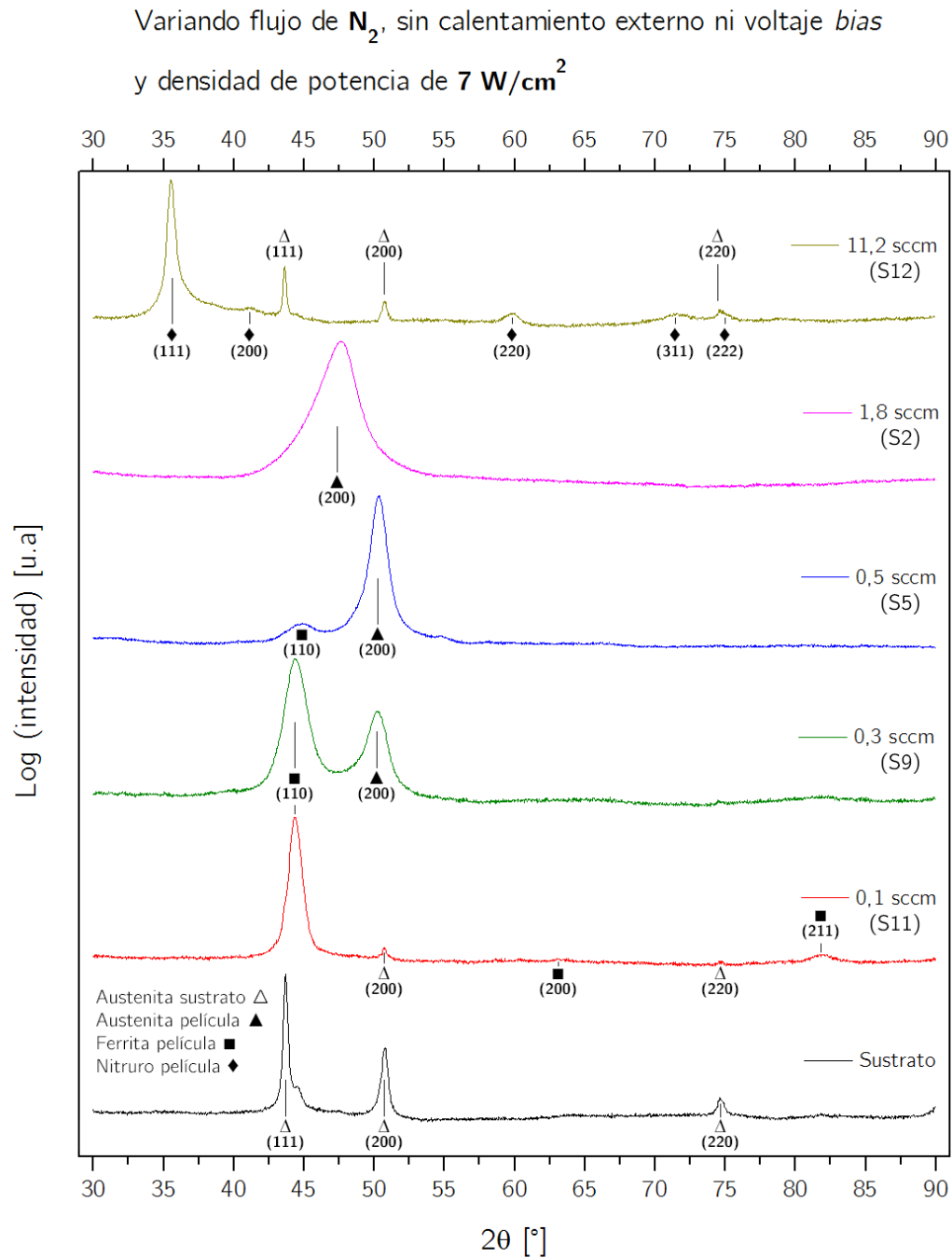


Figura 3-15: Difractogramas de varios del flujo de nitrógeno, para películas obtenidas con calentamiento externo a 300 °C.

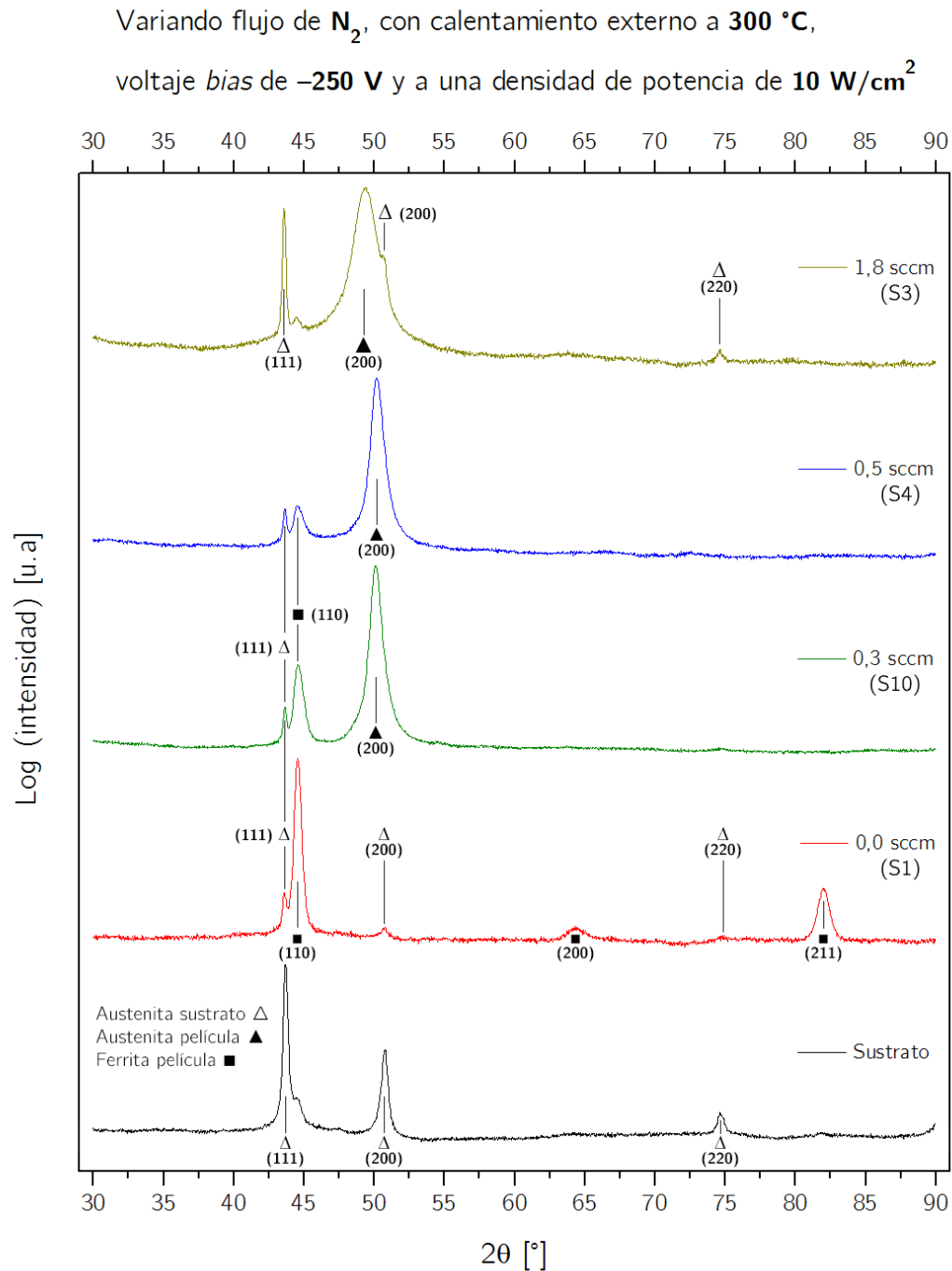


Figura 3-16: Difractogramas para varias densidades de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo.

Variando densidad de potencia, sin calentamiento externo ni voltaje *bias* y con un flujo de  $N_2$  de **0,5 sccm**

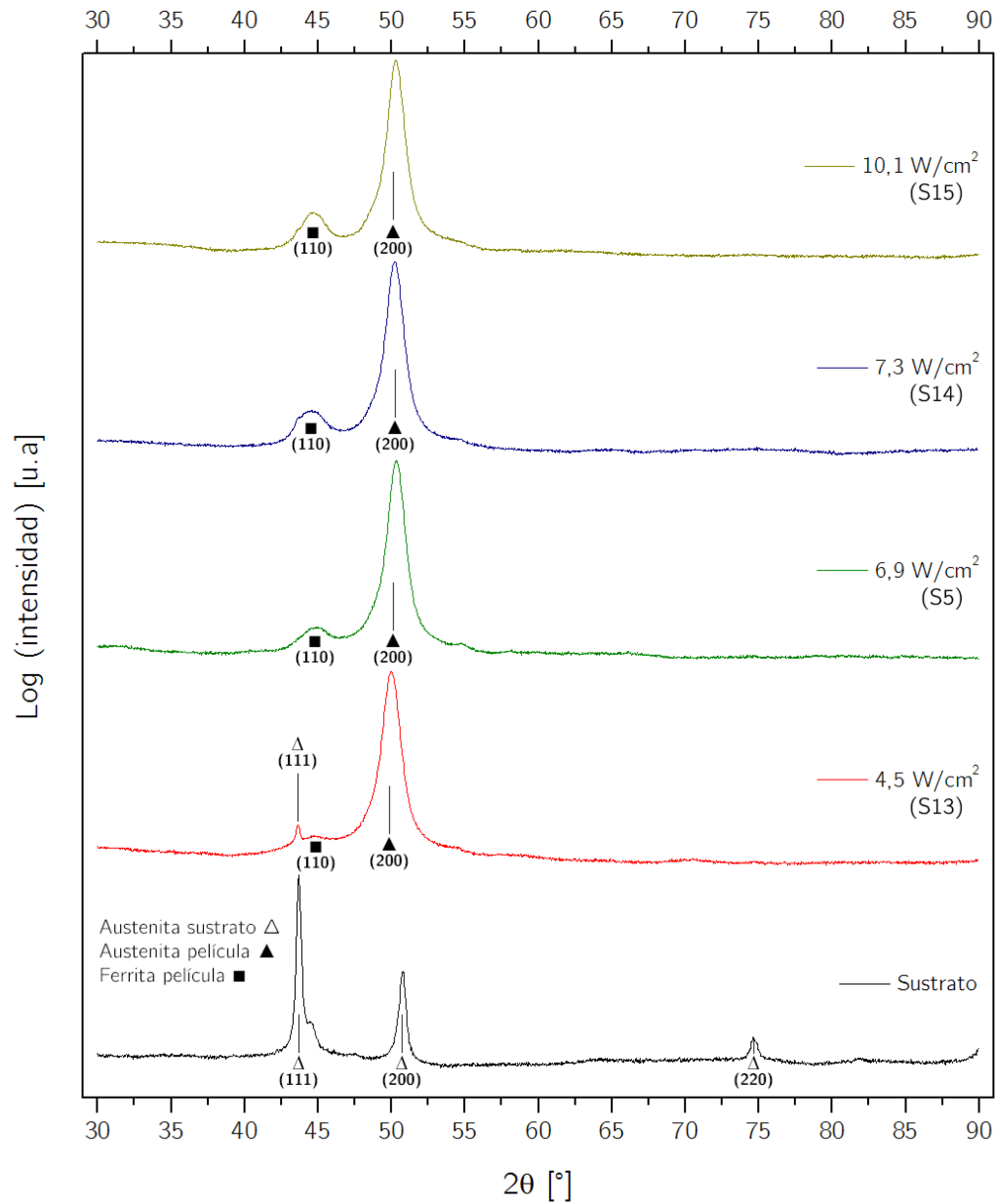
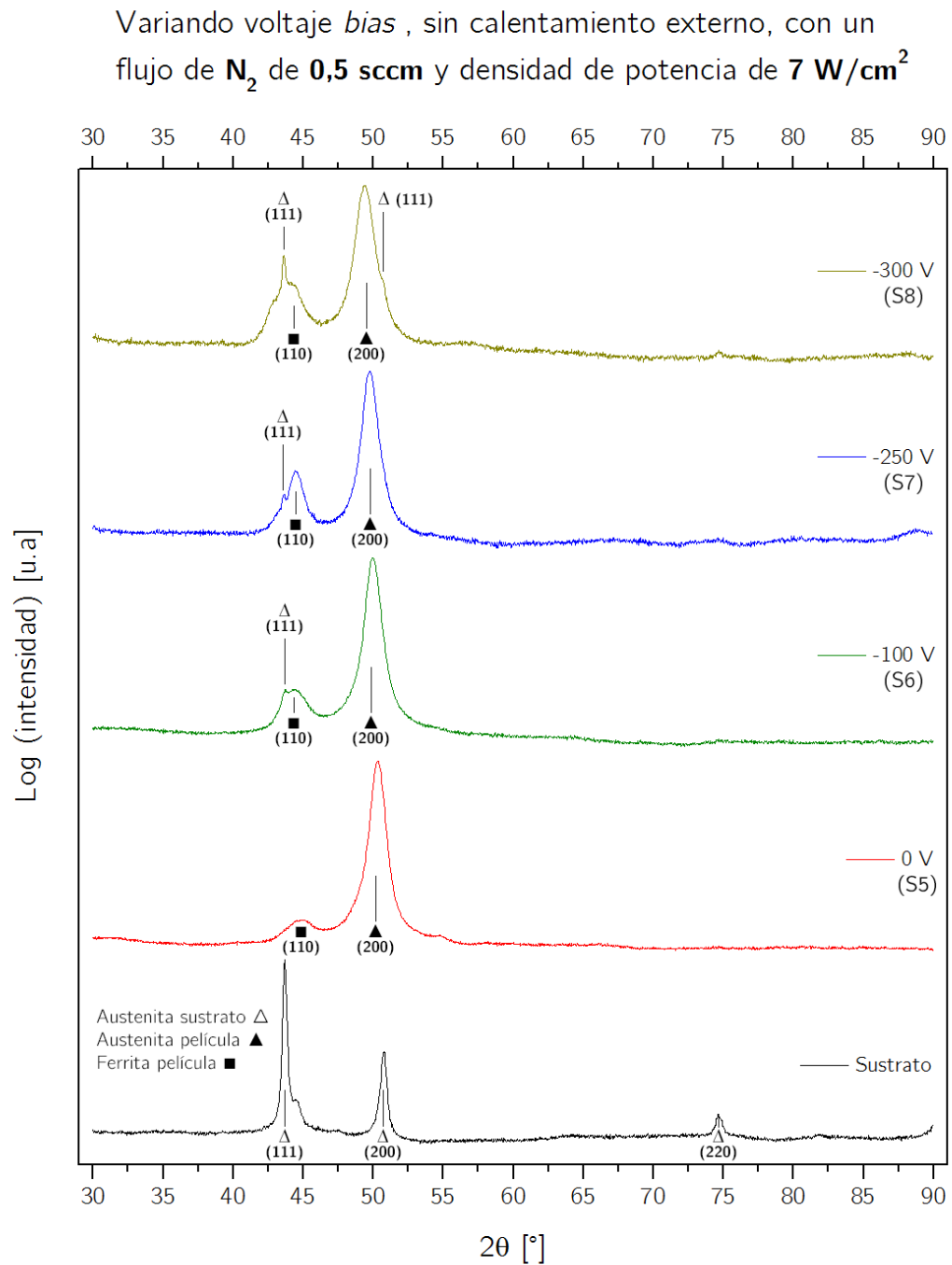


Figura 3-17: Difractogramas para para varios voltajes *bias*, aplicados, para películas obtenidas sin calentamiento externo.



### 3.4.2 Tamaño de cristalito

Se determinó del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer ver ecuación 3-1:

$$t = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad 3-1$$

dónde  $K$  es una constante asociada a la morfología del cristal, la cual se asumió como 0,9 [103], [104],  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X incidentes, de valor 1,54060 Å,  $\theta$  es el ángulo de Bragg en el que se presenta el pico de difracción y el  $FWHM$  (*full width at half maximum* en inglés) es el ancho del pico de difracción determinado a la mitad de su altura (medido en grados).

Para la determinación del ancho  $FWHM$  de los picos de difracción, se realizó la corrección por causa del ensanchamiento instrumental ( $FWHM_{\text{observado}} - FWHM_{\text{referencia}}$ ), se empleó como referencia una muestra de acero austenítico recocida (con cristales de varios micrómetros de tamaño) asumiendo que el ancho  $FWHM$  de los picos en los difractogramas se debió exclusivamente al ensanchamiento instrumental. En la Figura 3-18 a Figura 3-21 se relaciona el efecto que tiene la variación de los parámetros de proceso en el tamaño de cristalito de las películas.

En la Figura 3-18, se presenta el tamaño de cristalito en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>.

Se observa que la película obtenida con 1,8 sccm (S2), compuesta de fase austenita rica en nitrógeno (austenita expandida) tiene cristalitos muy finos (cerca de 5 nm de tamaño). De la misma forma, la película obtenida con 0,3 sccm (S9), compuesta de similares proporciones entre fase ferrita y austenita, presenta cristalitos finos (cerca de 7 nm de tamaño), la película obtenida sin flujo de nitrógeno (S1), monofásica de fase ferrita y la película obtenida con 0,5 sccm (S5), con fase austenita predominante y pobre en contenido de nitrógeno presentan cristalitos mayores (cerca de 16 nm de tamaño). Finalmente, la película obtenida con 11,2 sccm (S12) monofásica de nitruro MN, presenta los cristalitos más groseros (cerca de 30 nm de tamaño).

En la Figura 3-19, se presenta el tamaño de cristalito en las películas como función del flujo de nitrógeno gaseoso, para películas obtenidas con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje *bias* a -250 V y con una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>.

Las películas con menor tamaño de cristalito (cerca de 6 nm) corresponden a la película obtenida con 1,8 sccm (S3), monofásica de austenita expandida, mientras que los cristales más groseros se presentaron en la película sin flujo de nitrógeno (S1) monofásica ferrítica (cerca de 31 nm de tamaño).

En la Figura 3-20, se presenta el tamaño de cristalito en las películas como función de la densidad de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm.

Se observa un efecto marginal de la densidad de potencia en el tamaño de cristalito. Doblando la potencia (desde 4,5 hasta 10,1 W/cm<sup>2</sup>) se induce tan solo un incremento de 14 % en el tamaño de los cristalitos en la fase austenítica. Aunque la variación del tamaño de cristalito inducida por la variación de la densidad de potencia aplicada al blanco es del mismo orden de magnitud que la incertidumbre experimental, como regla general, se puede establecer que a mayor densidad de potencia aplicada al blanco mayores son los cristalitos obtenidos.

En la Figura 3-21, se presenta el tamaño de cristalito en las películas como función del voltaje *bias* aplicado, para películas obtenidas sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>.

Como regla general, al aumentar el voltaje *bias*, se obtienen películas con menores tamaños de cristalito, variando desde cerca de los 16 nm para la película sin voltaje *bias* (S5) predominantemente austenítica con trazas de ferrita, hasta cerca a los 8 nm, para la película con -300 V *bias* (S8) con proporciones próximas entre las fases ferrita y austenita.

Figura 3-18: Tamaño de cristalito como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).

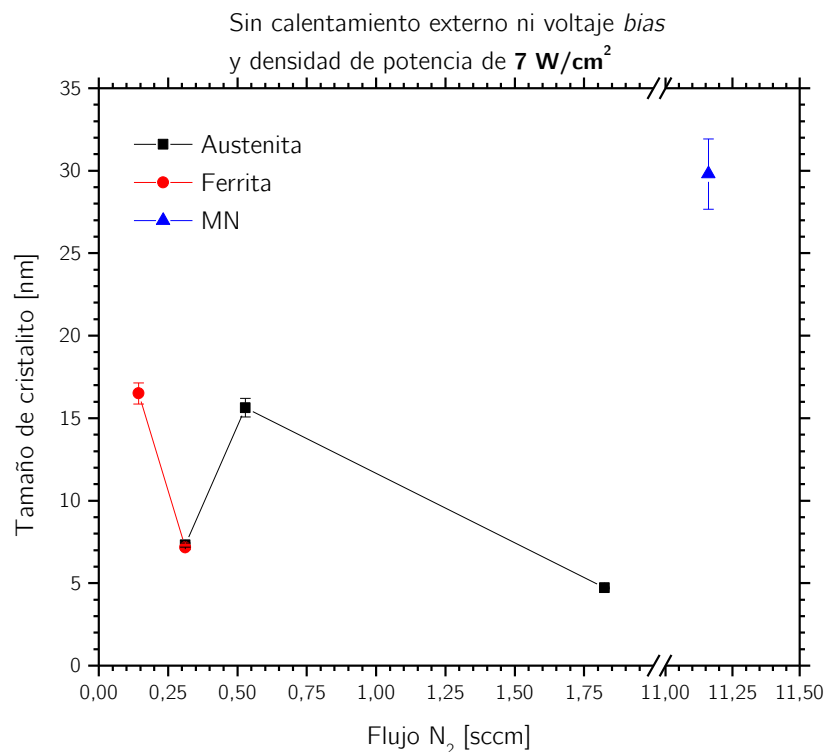


Figura 3-19: Tamaño de cristalito como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje *bias*).

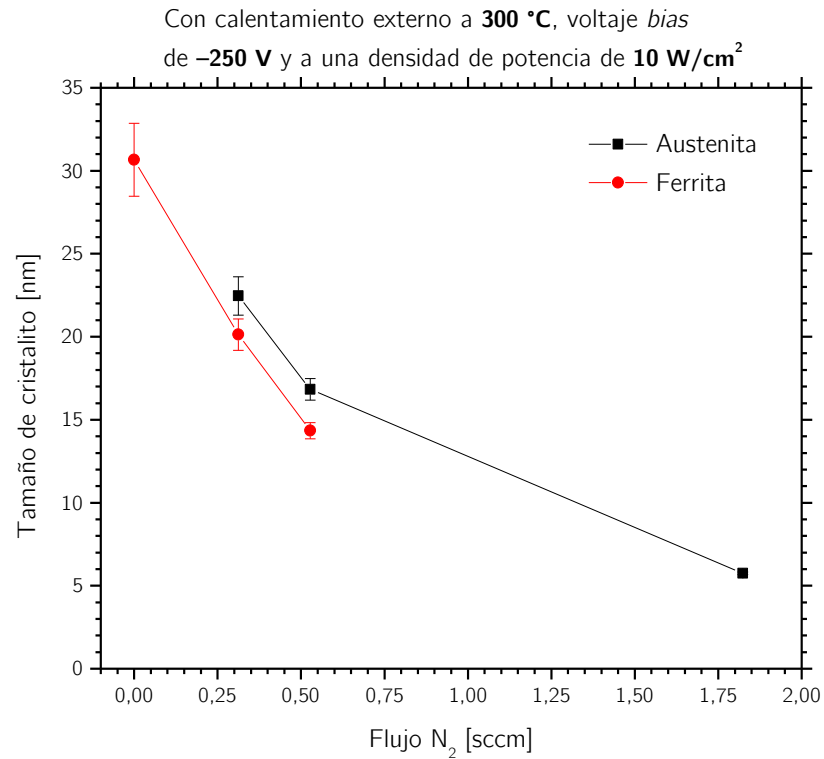
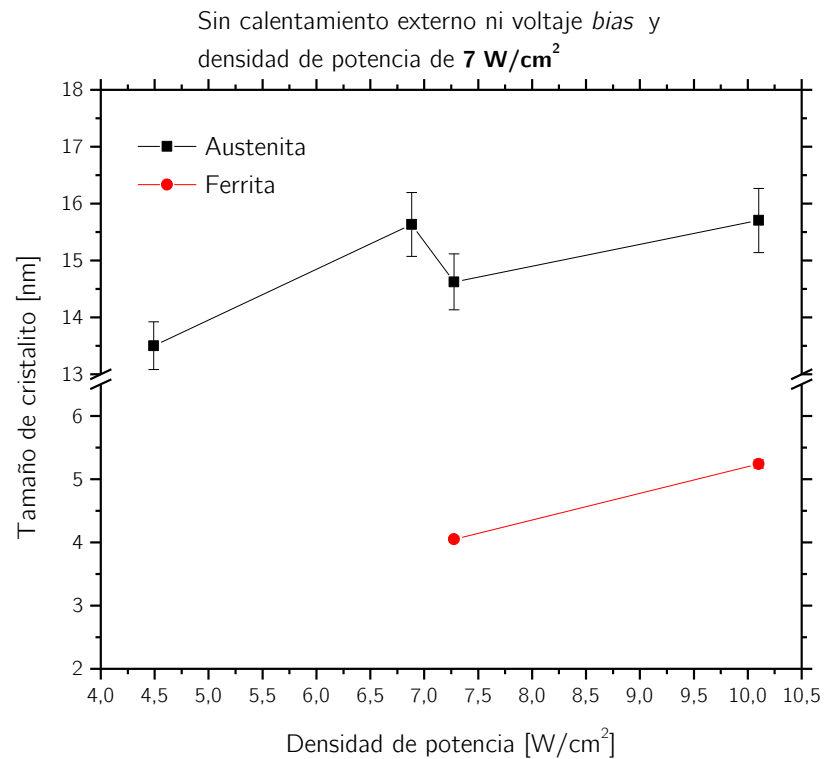
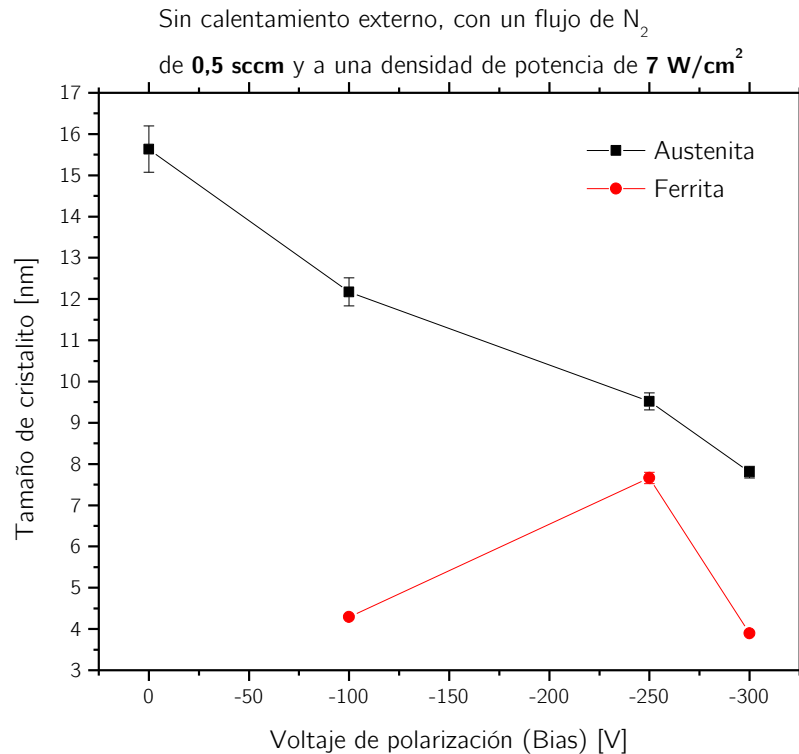


Figura 3-20: Tamaño de cristalito como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).



Nótese la discontinuidad en la escala de tamaño de cristalito.

Figura 3-21: Tamaño de cristalito como función del voltaje *bias* aplicado (sin aplicación de calentamiento externo).



### 3.4.3 Parámetro de red

Se determinó el parámetro de red ( $a$ ) para las fases presentes en las películas, utilizando el programa PowderCell versión 2.4, a partir de los difractogramas obtenidos y utilizando las reflexiones analizadas previamente.

En la Figura 3-22, se presenta el parámetro de red ( $a$ ) como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

Debido a la baja solubilidad del nitrógeno en la ferrita, no se observa significativa variación del parámetro de red de la fase a medida que aumenta el flujo de nitrógeno, de la misma forma las variaciones entre el parámetro de red de la ferrita de referencia ( $2,89 \text{ \AA}$ ) y la fase obtenida en los experimentos (cerca de  $2,9 \text{ \AA}$ ) no es significativa.

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno  $0,3 \text{ sccm}$  (S9) que presentan estructura dúplex con proporciones cercanas entre ferrita y austenita, se encuentra que la austenita aumenta su parámetro de red desde  $3,59 \text{ \AA}$  (para la austenita volumétrica) hasta  $3,63 \text{ \AA}$ , para la austenita obtenida en la película, debido a que la austenita disuelve nitrógeno en solución sólida.

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 0,5 sccm (S5) que presentan estructuras predominantemente austeníticas con trazas de ferrita, se encuentra que el parámetro de red es de 3,62 Å, parámetro de red ligeramente menor (comparado con la película obtenida con 0,3 sccm flujo de nitrógeno – S9) puede deberse a tensiones residuales (no analizadas en esta investigación) en la película, ocasionadas por la presencia de una estructura dúplex.

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 1,8 sccm (S2) que presenta la estructura denominada austenita expandida, el parámetro de red aumenta hasta 3,82 Å debido a la solución del nitrógeno en los intersticios de la austenita. El parámetro de red de esta fase puede ser caracterizado mediante la ecuación 3-2, propuesta por Dearnley y Aldrich-Smith [7] que relaciona de forma lineal el parámetro de red con la concentración de nitrógeno atómico:

$$a(\gamma_N)[\text{Å}] = 3,587 + 0,013x \quad (x \text{ es \% -atómico de N}) \quad 3-2$$

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 11,2 sccm (S12) que presentan estructura correspondiente al nitruro MN el parámetro de red aumenta hasta 4,36 Å, sin embargo, esta estructura difiere de las anteriormente mencionadas.

En la Figura 3-23, se presenta el parámetro de red ( $a$ ) como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para película obtenidas con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje *bias* a –250 V y con una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>.

Las películas producidas con calentamiento externo presentan similares comportamientos en el parámetro de red al de las películas sin calentamiento. El parámetro de red para la austenita aumenta en proporción directa con el incremento en el flujo de nitrógeno, mientras que en las estructuras ferríticas el parámetro de red es cercano a 2,9 Å igual al caso anterior. Los resultados nos permiten asumir que el parámetro de red para la ferrita es independiente al flujo de nitrógeno.

El parámetro de red para la austenita varió entre (i) 3,59 Å para películas dúplex con proporciones cercanas de ferrita y austenita (0,3 sccm – S10) (ii) 3,63 Å para películas predominantemente austeníticas con trazas de ferrita (0,5 sccm – S4) (iii) 3,76 para películas monofásicas compuestas por austenita expandida (1,8 sccm – S3).

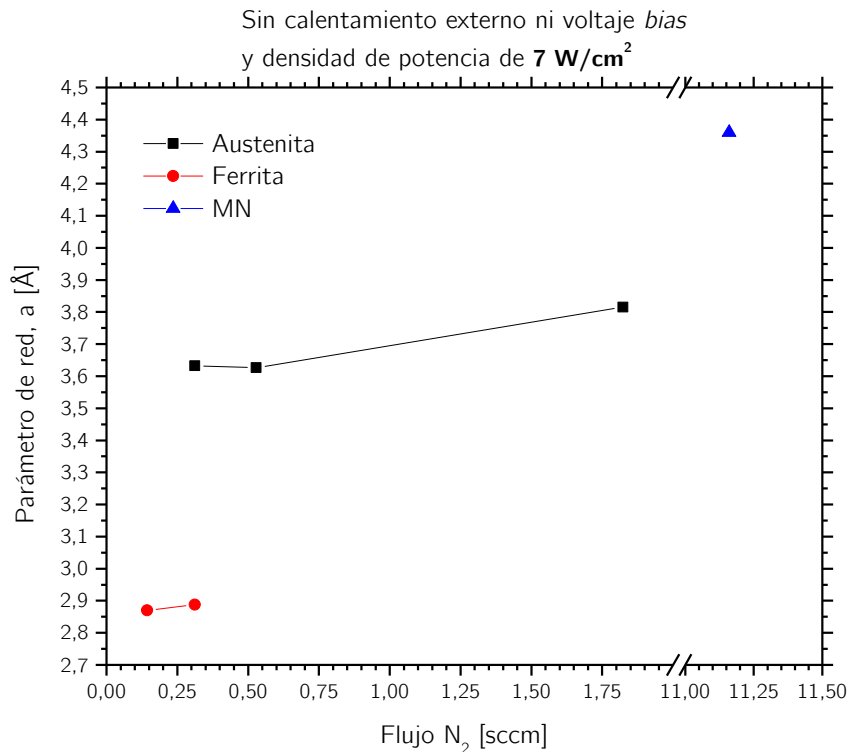
En la Figura 3-24, se presenta el parámetro de red ( $a$ ) como función de la densidad de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm.

Se observó reducida influencia en el parámetro de red como consecuencia de la potencia aplicada al blanco, con parámetros de red cercanos a 3,6 Å y 2,9 Å para las fases austenita y ferrita respectivamente.

En la Figura 3-25, se presenta el parámetro de red ( $a$ ) como función del voltaje *bias* aplicado, para películas obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

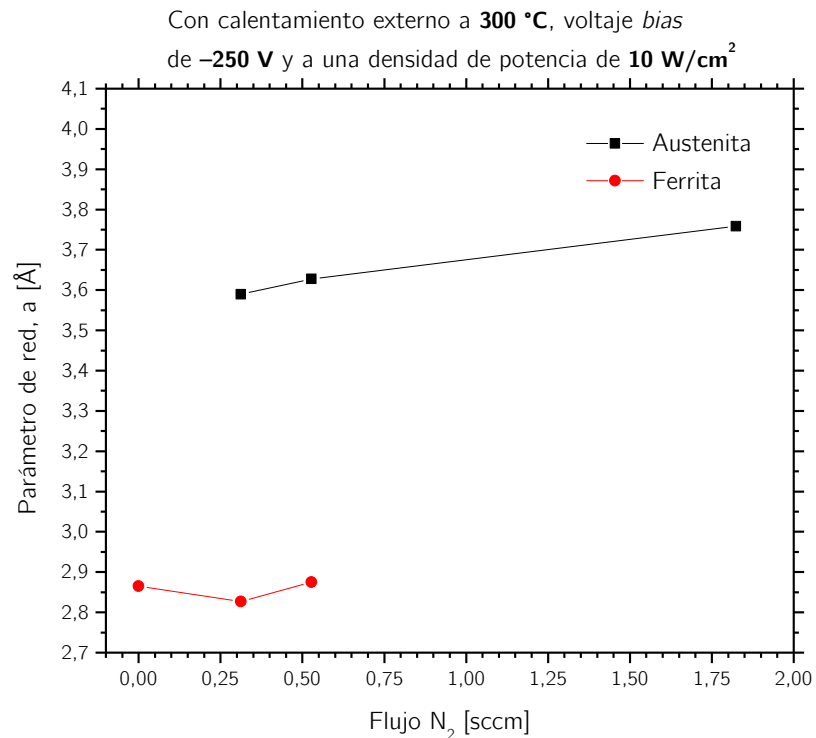
En las películas producidas con voltajes *bias* entre cero (0) y  $-250 \text{ V}$  no se encuentra un efecto significativo del voltaje de polarización sobre el parámetro de red, sin embargo, para las muestras producidas con  $-300 \text{ V}$  (con proporciones próximas entre las fases ferrita y austenita) se encuentra incremento del parámetro de red pasando de  $3,6$  a  $3,7 \text{ \AA}$  aproximadamente, incremento que se puede atribuir razonablemente a las tensiones residuales inducidas por el excesivo voltaje *bias* aplicado [105].

Figura 3-22: Parámetro de red como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).



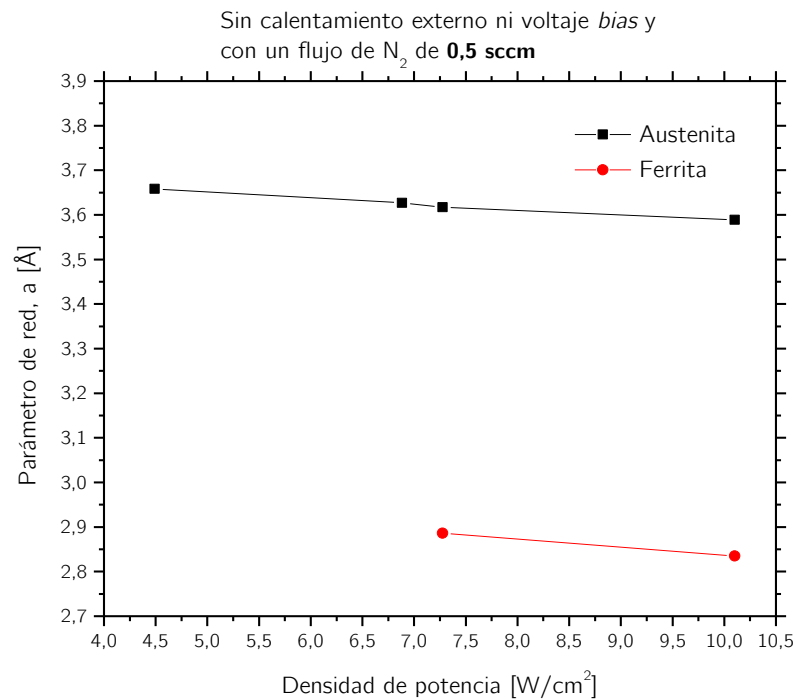
Nota: No se graficó error absoluto en el parámetro de red por ser muy pequeño (del orden de  $0,01 \text{ \AA}$ )

Figura 3-23: Parámetro de red como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor (con calentamiento externo y aplicación de voltaje *bias*).



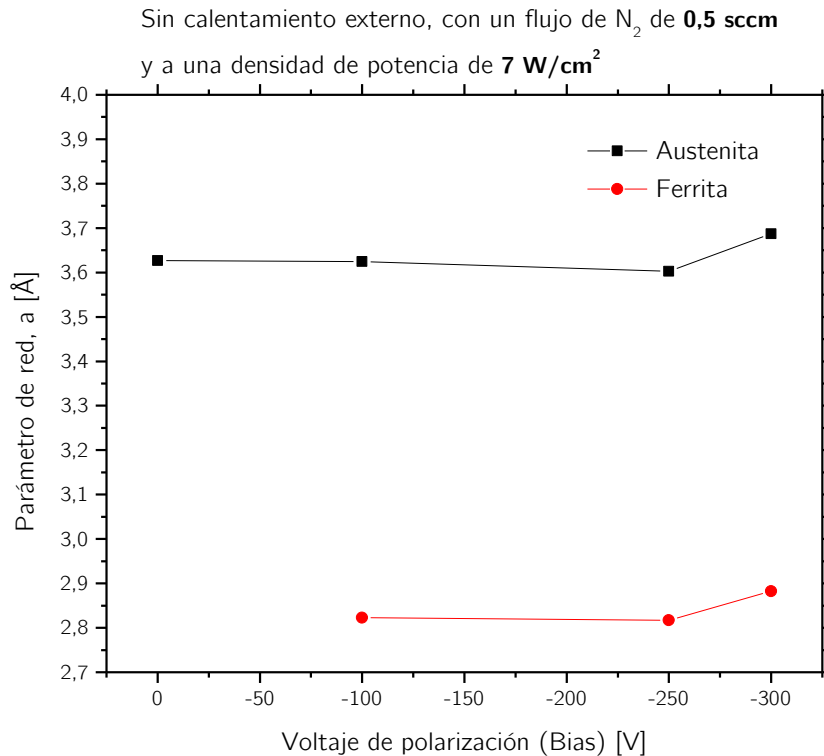
Nota: No se graficó error absoluto en el parámetro de red por ser muy pequeño (del orden de 0,01 Å)

Figura 3-24: Parámetro de red como función de la densidad de potencia aplicada (sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias*).



Nota: No se graficó error absoluto en el parámetro de red por ser muy pequeño (del orden de 0,01 Å)

Figura 3-25: Parámetro de red como función del voltaje *bias* aplicado (sin calentamiento externo).



Nota: No se graficó error absoluto en el parámetro de red por ser muy pequeño (del orden de 0,01 Å)

### 3.5 Indentación

En esta sección se presentan los resultados de dureza de la película, para el conjunto de muestras más representativo, en las que el parámetro de proceso estudiado fue el flujo de nitrógeno, (i) sin calentamiento externo ni voltaje *bias*, con densidad de potencia cercana a 7 W/cm<sup>2</sup> y (ii) con calentamiento externo, voltaje *bias* y densidad de potencia cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>.

La dureza de la película se determinó por medio de ensayos de nanoindentación en un microscopio de fuerza atómica, empleando indentador Berkovich.

#### 3.5.1 Nanoindentación (indentador Berkovich)

En la Tabla 3-5, se presentan los resultados de dureza y módulo de elasticidad realizados con indentador Berkovich, los experimentos de nanoindentación fueron realizados con una carga de 5 mN.



Tabla 3-5: Dureza y módulo de elasticidad (Young) obtenidos a partir de ensayos de nanoindentación.

Serie *	Flujo N <sub>2</sub> [sccm]	N %-atómico	Fases	Dureza [GPa]	Módulo de Young (E) [GPa]
S1	0,0	0,0	Ferrita monofásica	9,7 ± 0,3	234 ± 13
S2	1,8	16,9	Austenita expandida	13,3 ± 0,6	202 ± 10
S3	1,8	11,6	Austenita expandida	12,2 ± 0,6	198 ± 10
S4	0,5	2,2	Austenita y trazas de ferrita	8,9 ± 0,4	203 ± 12
S5	0,5	4,1	Austenita y trazas de ferrita	8,6 ± 0,2	202 ± 10
S12	11,2	48,9	Nitruro MN	8,3 ± 0,8	147 ± 10
Sustrato	N. A.	N. A.	Austenita volumétrica	3 ± 0,2 ‡	190-210 †

\* Las series (S) se describen en la Tabla 2-5.

‡ Determinado por ensayo de microindentación Vickers.

† Datos de fabricante, tomado de [24]

### 3.5.2 Agrietamiento de películas ante un ensayo de microindentación

Se realizaron indentaciones *Vickers*, para determinar los patrones de agrietamiento de las películas. En la Figura 3-26 se presentan micrografías para las muestras más representativas (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de microindentación *Vickers*, para una carga de 1 kgf. Para flujos de nitrógeno desde cero (0) hasta 11,2 sccm, con y sin calentamiento externo de sustratos, voltajes *bias* entre cero (0) y -250 V y densidades de potencia desde 6 hasta 10 W/cm<sup>2</sup>.

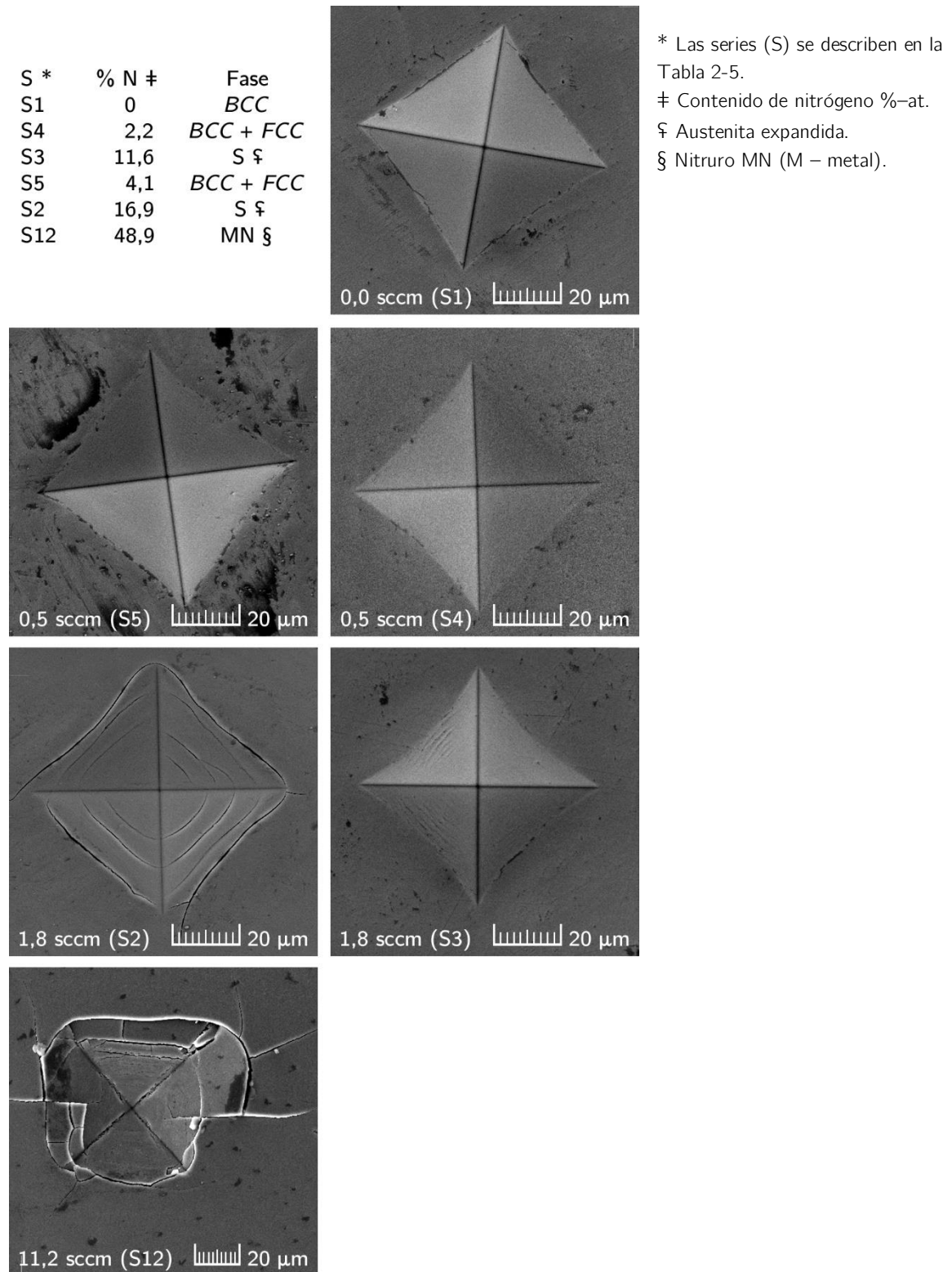
Las películas obtenidas sin flujo de nitrógeno (S1) y con 0,5 sccm (S4 y S5) no presentan grietas superficiales. En la película S5 producida sin calentamiento externo ni voltaje *bias* y con potencia de 6,7 W/cm<sup>2</sup>, se observan líneas radiales al interior de la indentación, producto del proceso de deformación plástica. Estas líneas radiales muy probablemente son proyecciones de las líneas de deslizamiento (proceso de formación de escalones durante la deformación plástica).

En las películas obtenidas con flujo de nitrógeno 1,8 sccm (S2 y S3) se presentan dos comportamientos. Las películas producidas con calentamiento externo de 300 °C, voltaje *bias* de -250 V y densidad de potencia de 10 W/cm<sup>2</sup> (S3) no presentan agrietamiento, sino las

líneas radiales de deformación plástica ya descritas. Mientras que las películas producidas sin calentamiento externo ni voltaje *bias* y con densidad de potencia de  $6,7 \text{ W/cm}^2$  (S2) presentan grietas radiales al interior de la huella de indentación y una pequeña grieta axial (cerca de  $5 \mu\text{m}$  de longitud) al exterior de la huella de indentación. Estas grietas axiales son comúnmente relacionadas con comportamiento frágil de la película [99].

En las películas obtenidas con flujo de nitrógeno  $11,2 \text{ sccm}$  (S12) se observa la mayor formación de grietas y delaminación de la película. Se pueden observar grietas radiales y axiales, tanto al interior como al exterior de la huella. Este resultado configura un carácter muy frágil de la película y baja adherencia película – sustrato [99].

Figura 3-26: Apariencia superficial de microindentaciones *Vickers* (observadas en el *SEM*) a una carga de 1 kgf.



## 3.6 Adherencia

Se realizaron pruebas que permitieron determinar el comportamiento de las películas bajo aplicación de carga estática y carga dinámica, para cargas estáticas se realizaron indentaciones macroscópicas con indentador cónico con punta de diamante (comúnmente conocido como Rockwell C). Para cargas cuasiestáticas se realizó ensayo de rayado con el mismo tipo de indentador.

### 3.6.1 Macroindentación

Empleando la norma VDI – 3198 se establecieron los índices HF para las películas producidas.

En la Figura 3-27 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de macroindentación en las películas, para diferentes flujos de nitrógeno, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ . En la imagen se distinguen tres comportamientos según el flujo de nitrógeno utilizado, como se describe a continuación.

En las películas obtenidas con flujos de nitrógeno de 0,1 y 0,3 sccm (S11 y S9 respectivamente) las películas presentan un comportamiento frágil con formación de grietas axiales, decohesión película – sustrato, pero sin pérdida de material. Los índices para las películas son HF1 para la muestra S11 y HF4 para la muestra S9.

En las películas obtenidas con flujo de nitrógeno de 0,5 sccm (S5) no se evidencia formación de grietas ni delaminación de la película. Durante este ensayo la película (con espesor en el orden de magnitud de  $1 \mu\text{m}$  se deforma plásticamente, resultando en una indentación con diámetro en ordenes de magnitud de 1 mm. Este comportamiento inusual de la película S5 debe ser resaltado. El índice para la película es HF1.

Por último, en las películas obtenidas con flujos de nitrógeno de 1,8 y 11,2 sccm (S2 y S12) las películas presentan extenso agrietamiento (tanto al interior como al exterior de la indentación) radial y axial, con pérdida de material (toda la película al interior de la indentación de la muestra S12 fue removida). Los índices para las películas son HF4 para la muestra S2 y HF6 para la muestra S12.

En la Figura 3-28 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de macroindentación en las películas, para diferentes flujos de nitrógeno, para películas obtenidas con calentamiento externo a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , aplicación de voltaje *bias* a  $-250 \text{ V}$  y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$ . En la imagen se distinguen dos comportamientos según el flujo de nitrógeno utilizado, como se describe a continuación.

En las muestras obtenidas sin flujo de nitrógeno y con flujos de nitrógeno de 0,3 y 0,5 sccm (S1, S10 y S4 respectivamente) las películas presentan un comportamiento completamente dúctil, sin delaminación de la película ni agrietamiento. Los índices para las películas mencionadas antes son HF1. Por otro lado, en las muestras obtenidas con flujo de nitrógeno de 1,8 sccm (S3) se presenta un comportamiento frágil, con formación de grietas radiales y axiales, tanto al interior como al exterior de la huella y delaminación de la película. El índice para la película S3 es HF4.

En la Figura 3-29 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de macroindentación en las películas, para diferentes densidades de potencia aplicada, para películas obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm. En la imagen se distinguen dos comportamientos según el flujo de nitrógeno utilizado, como se describe a continuación.

En las muestras obtenidas con densidades de potencia de 4,5, 7,3 y 10,1 W/cm<sup>2</sup> (S13, S14 y S15 respectivamente) la película presenta un comportamiento parcialmente dúctil parcialmente frágil, con formación de grietas axiales. Mientras que en las muestras obtenidas con una densidad de potencia de 6,9 W/cm<sup>2</sup> (S5) no se evidencia ni agrietamiento ni delaminación de la película. El índice para las películas (S13, S14, S15 y S5) es HF1.

En la Figura 3-30 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de macroindentación en las películas, para diferentes voltajes *bias* aplicados, para muestras obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>.

En la imagen se distingue un solo comportamiento relacionado con los voltajes de polarización *Bias* utilizados en el proceso, las películas presentan un comportamiento dúctil y no se evidencia ni agrietamiento ni delaminación de la película. El índice para las películas es HF1.

Nota para la Figura 3-27.

\* Contenido de nitrógeno %-at.

‡ Austenita con trazas de ferrita.

¶ Austenita expandida.

§ Nitruro MN (M – metal).

Figura 3-27: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el SEM) como función del flujo de nitrógeno, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y a una densidad de potencia cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ . Para una carga de 150 kgf. (Nota antes).

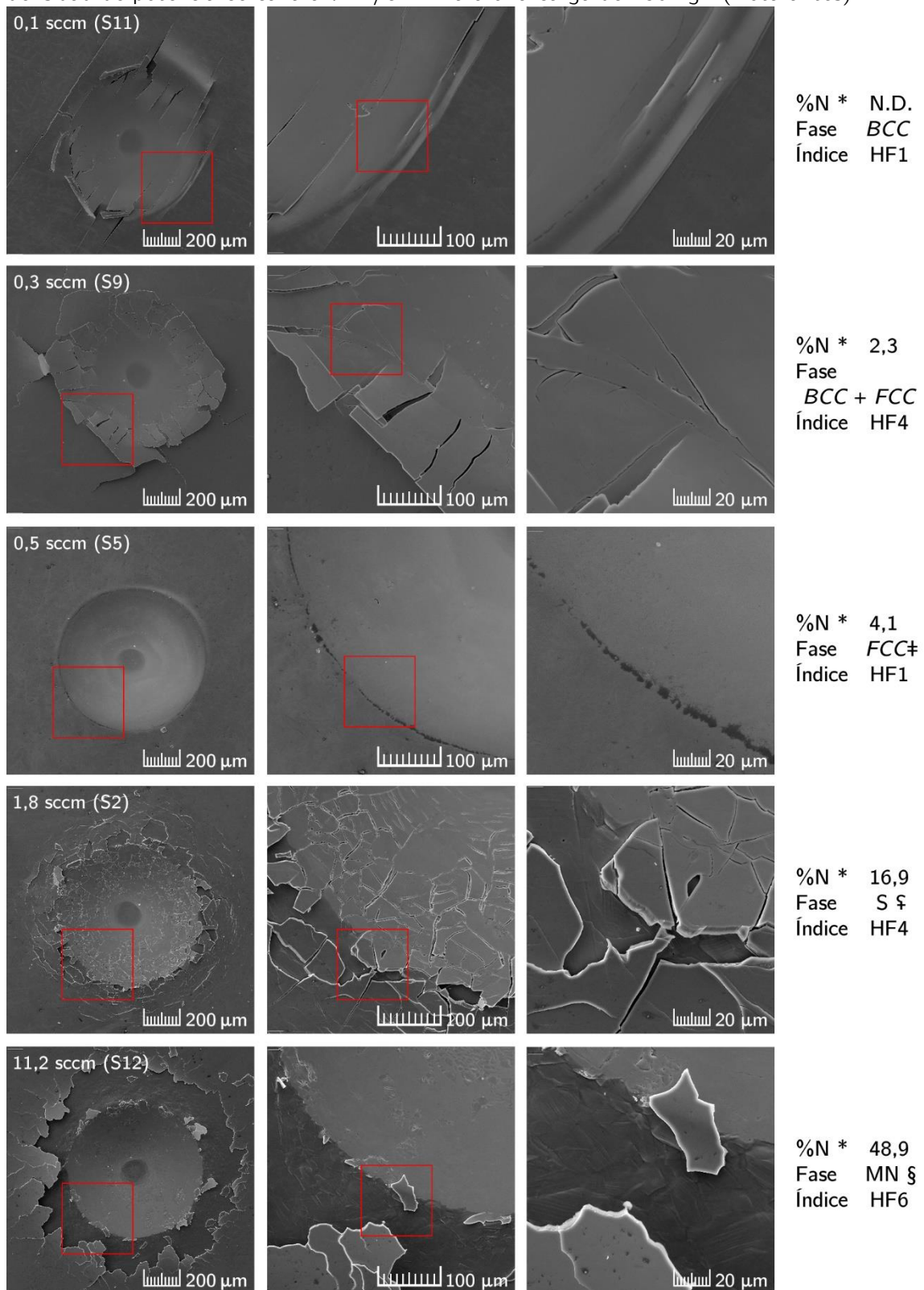
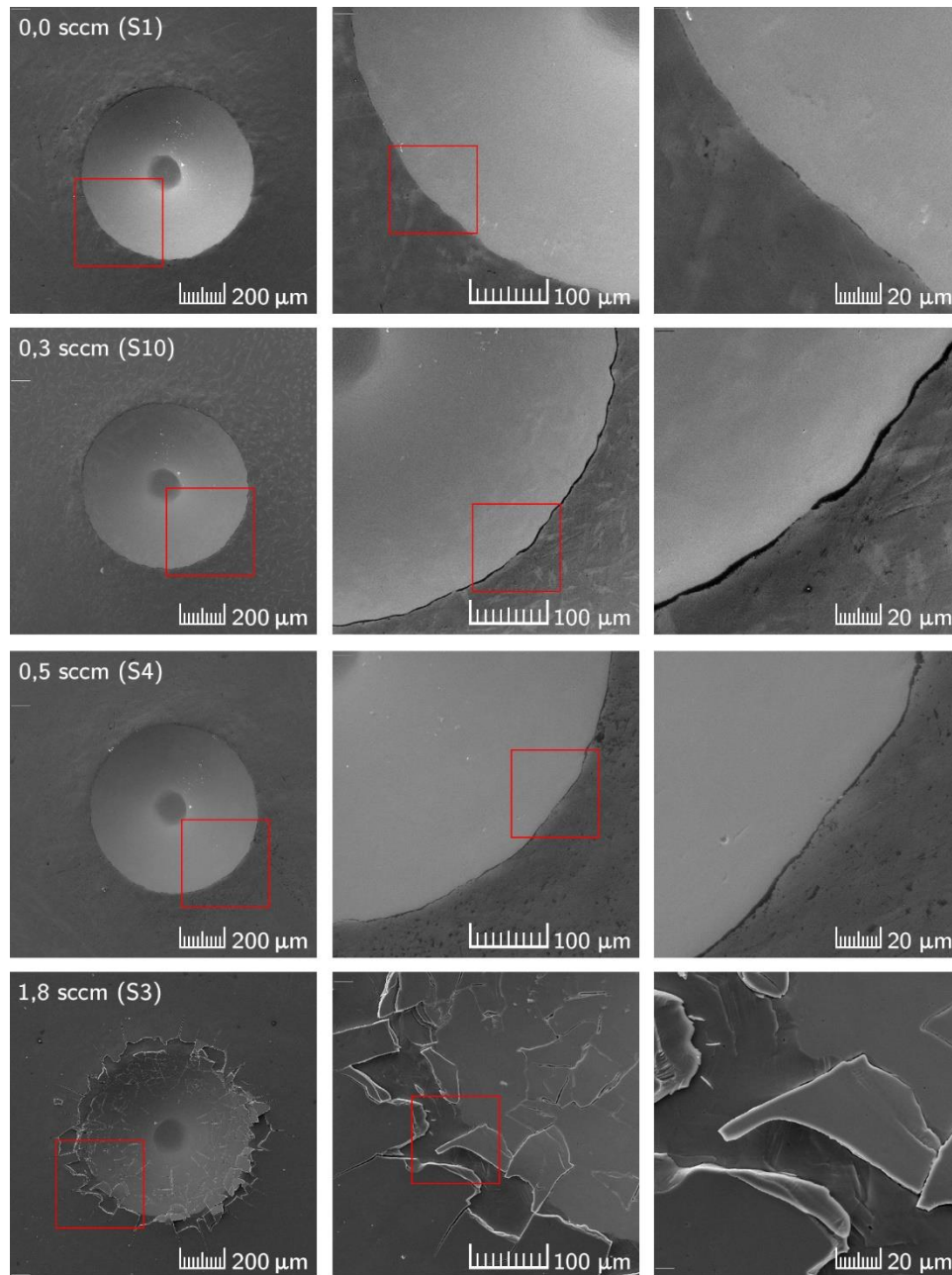


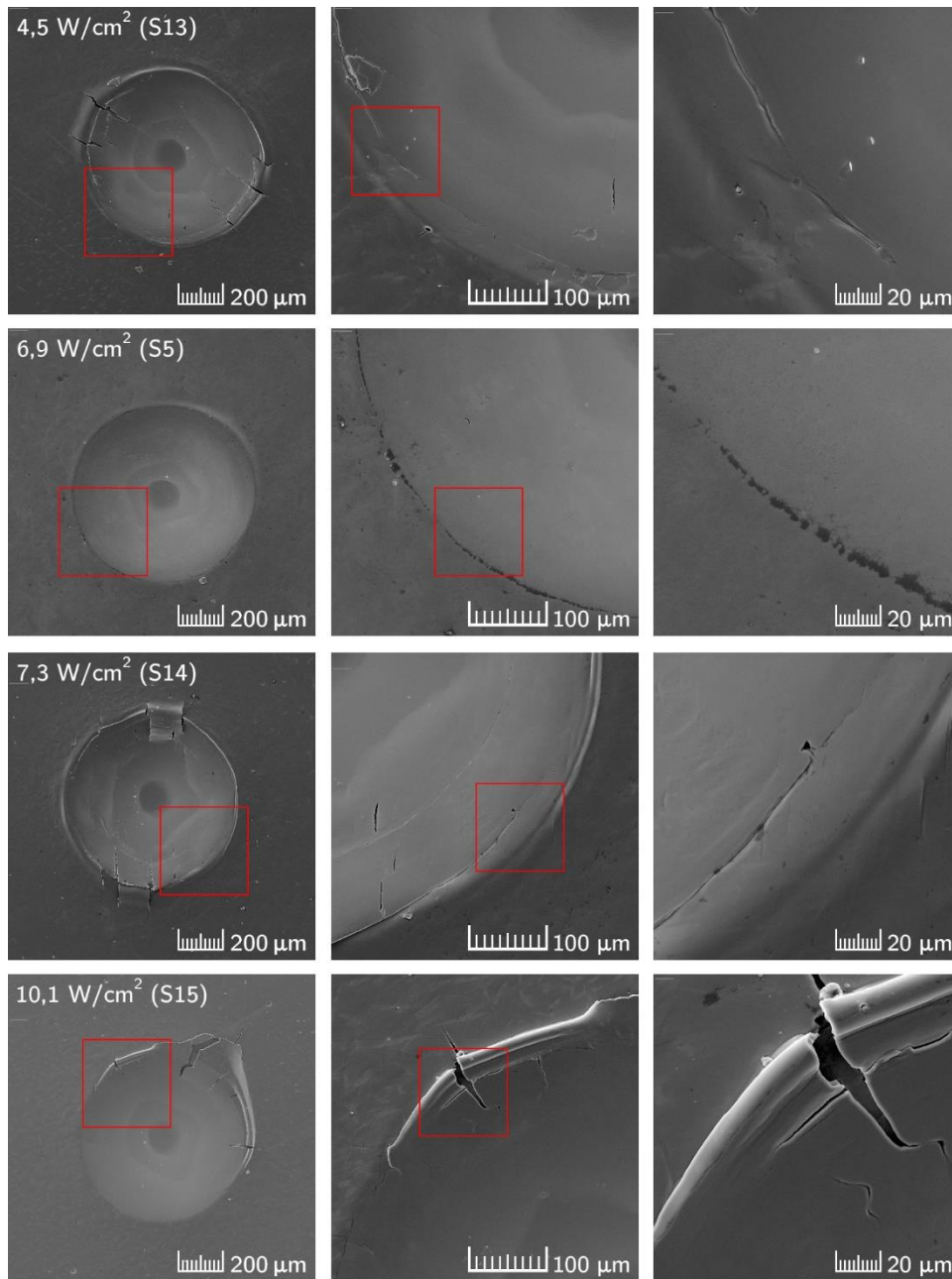
Figura 3-28: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el SEM) como función del flujo de nitrógeno, con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje *bias* a -250 V y a una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>. Para una carga de 150 kgf.



Flujo N <sub>2</sub> [sccm] (Serie)	Índice	Nitrógeno [%-at]	Fase
0,0 (S1)	HF1	No Detectable	Monofase Ferrita
0,3 (S10)	HF1	0,2	Dúplex (Austenita + ferrita)
0,5 (S4)	HF1	2,2	Austenita + trazas ferrita
1,8 (S3)	HF4	11,6	Austenita expandida



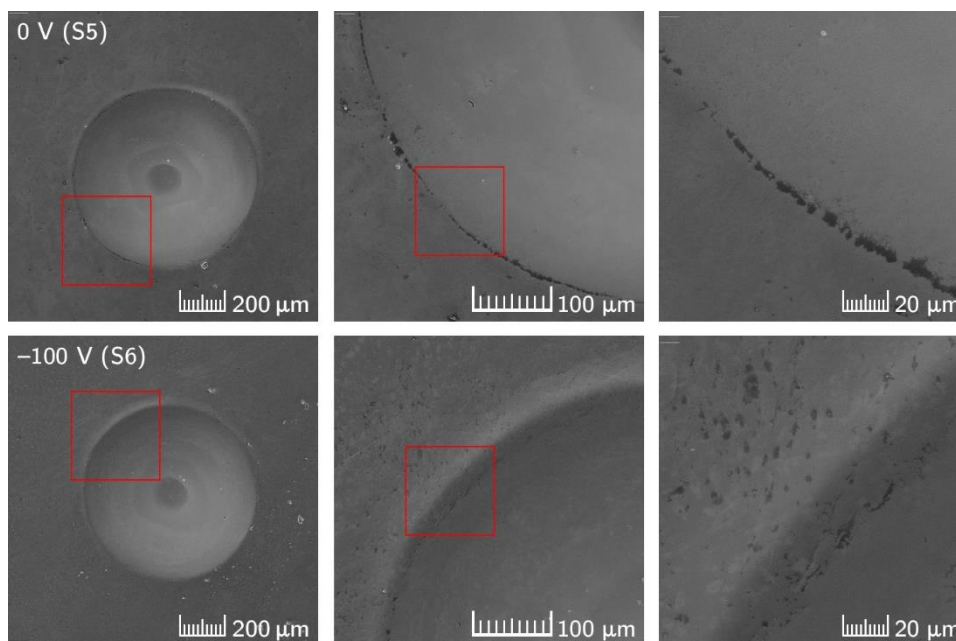
Figura 3-29: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el *SEM*) como función de la densidad de potencia aplicada, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y para un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm. Para una carga de 150 kgf.



Potencia [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ] (Serie)	Índice	Nitrógeno [%-at]	Fase
4,5 (S13)	HF1	4,4	Austenita + trazas ferrita
6,9 (S5)	HF1	4,1	Austenita + trazas ferrita
7,3 (S14)	HF1	3,4	Austenita + trazas ferrita
10,1 (S15)	HF1	2,8	Austenita + trazas ferrita



Figura 3-30: Apariencia superficial de macroindentaciones (observadas en el *SEM*) como función del voltaje *bias*, sin calentamiento externo, para un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm y a una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ . Para una carga de 150 kgf.



Voltaje <i>bias</i> [V] (Serie)	Índice	Nitrógeno [%-at]	Fase
0 (S5)	HF1	4,1	Austenita + trazas ferrita
-100 (S6)	HF1	3,9	Austenita + trazas ferrita

### 3.6.2 Ensayo de rayado (*ST*)

Empleando la norma ASTM C1624 – 05 [100] se establecieron dos cargas críticas, la primera carga crítica ( $C_{C1}$ ) es en la que se genera la primera grieta en la película y la segunda carga crítica ( $C_{C2}$ ) en la que inicia la falla por adherencia y el desprendimiento de la película. Los efectos de las dos cargas se observaron mediante *SEM* y la categorización de los patrones de grietas se realizó siguiendo la clasificación que presenta la norma.

En la Figura 3-31 se presentan micrográficas (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de rayado en las películas, para diferentes flujos de nitrógeno, para muestras obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y con una densidad de potencia aplicada cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .

En la imagen se distinguen dos comportamientos en función del flujo de nitrógeno, así, las muestras obtenidas con flujos de nitrógeno de 0,1, 0,5 y 1,8 sccm (S11, S5 y S2 respectivamente), no presentan grietas o delaminación de la película. Mientras que para las

muestras obtenidas con flujos de nitrógeno de 0,3 y 11,2 sccm (S9 y S12 respectivamente) se presenta agrietamiento y falla por adherencia de la película.

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno de 0,3 sccm (S9) se presenta agrietamiento generalizado, este inicia en la carga 4,1 N ( $C_{C1}$ ), el patrón de grietas producido al interior de la marca del ensayo es tipo Chevron, indicativo de falla en tensión. Y se producen grietas circulares del tipo contacto de Hertz y fallo en la adherencia de la película – sustrato, con desprendimiento y pérdida generalizada de la película desde la carga 18,4 N ( $C_{C2}$ ).

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno de 11,2 sccm (S12) se presenta agrietamiento generalizado e inicia en la carga 1,8 N ( $C_{C1}$ ). Y se presenta desprendimiento de la película desde la carga 2,1 N ( $C_{C2}$ ), el patrón producido puede denominarse como pérdida de material por formación y desprendimiento de pequeñas exfoliaciones (*wedging spallation*).

En la Figura 3-32 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de rayado en las películas, para diferentes flujos de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, para muestras obtenidas con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje *bias* a -250 V y con una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>.

En la imagen se distinguen dos comportamientos según el flujo de nitrógeno, así, las muestras obtenidas sin flujo de nitrógeno y con flujo de 0,3 sccm (S1 y S10 respectivamente), no presentan grietas ni delaminación de la película. Mientras que para las muestras obtenidas con flujos de nitrógeno de 0,5 y 1,8 sccm (S4 y S3 respectivamente) se encuentra agrietamiento y delaminación de la película.

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno de 0,5 sccm (S4) se presenta agrietamiento, fallo en la adhesión película – sustrato sin llegar al astillado o desmoronamiento de este y ondulaciones en la película desprendida, desde la carga 9,7 N ( $C_{C1}$ ). El patrón de grietas se vio alterado por el desprendimiento y ondulado de la película, por lo que no es posible asociarlo con los patrones de la norma.

Para las películas obtenidas con flujo de nitrógeno de 1,8 sccm (S3) se presenta agrietamiento, este inicia desde la carga 2,2 N ( $C_{C1}$ ). Y se producen pequeños desprendimientos de la película desde la carga 7,4 N ( $C_{C2}$ ), los patrones de grietas producidos son de tipo contacto de Hertz y Chevron.

En la Figura 3-33 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de rayado en las películas, para diferentes densidades de potencia aplicada, para muestras obtenidas sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm.

En la imagen se distinguen dos comportamientos relacionados con las densidades de potencia, así, las muestras obtenidas con densidad de potencia de 6,9 W/cm<sup>2</sup> (S5), no presentan grietas

ni delaminación de la película. Mientras que las muestras obtenidas con densidades de potencia de 4,5 y 7,3 W/cm<sup>2</sup> (S13 y S14 respectivamente) presentan agrietamiento y delaminación de la película.

Para las películas obtenidas con densidad de potencia de 4,5 W/cm<sup>2</sup> (S13) se presenta agrietamiento y fallo en la adherencia película – sustrato sin llegar al astillamiento o desmoronamiento de este e inicia en la carga 1,9 N (C<sub>C1</sub>), el patrón de grietas producido es tipo Chevron. Para cargas superiores a 15 N se produce adicionalmente fallo en la adherencia película – sustrato, sin desprendimiento significativo de material.

Para las películas obtenidas con densidad de potencia de 7,3 W/cm<sup>2</sup> (S14) se presenta agrietamiento, este inicia en la carga 7,8 N y el patrón de grietas producido es tipo Chevron.

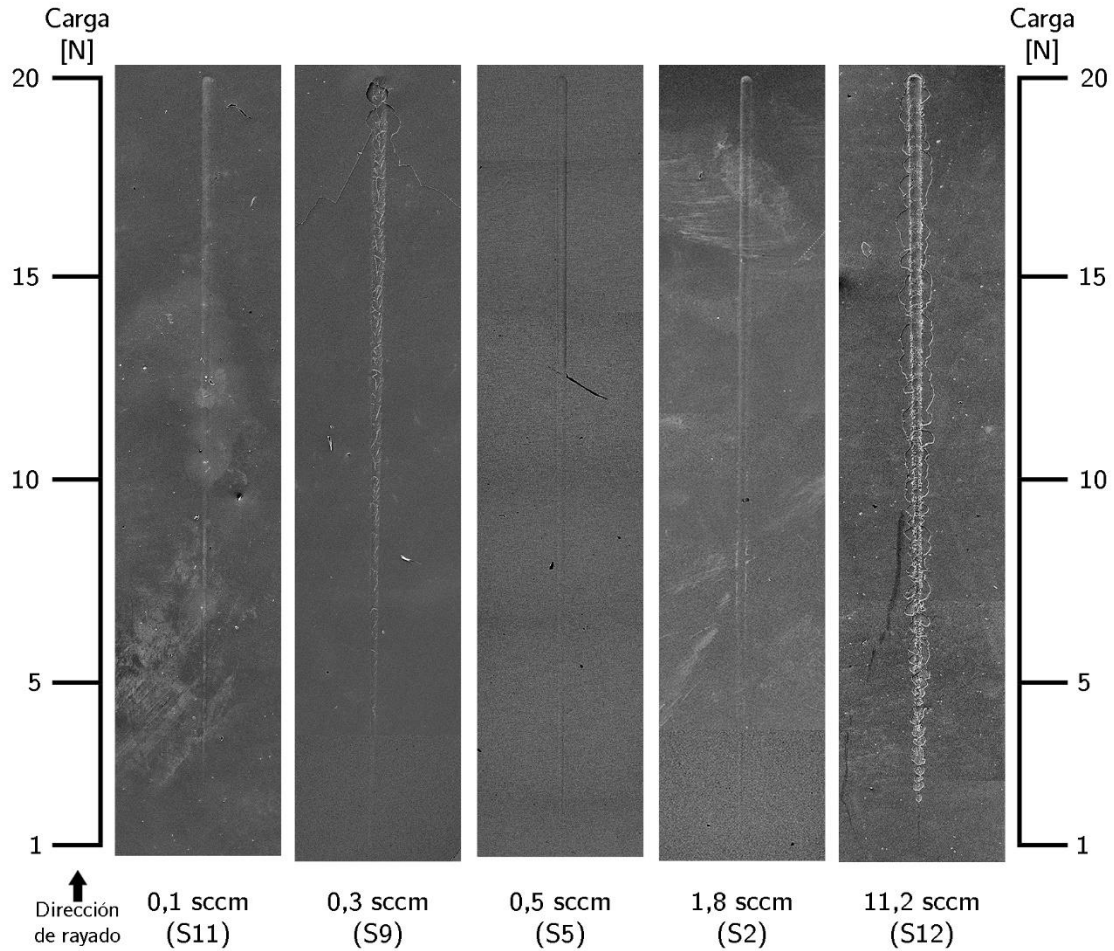
En la Figura 3-34 se presentan micrografías (obtenidas mediante *SEM*) de la huella dejada por el ensayo de rayado en las películas, para diferentes voltajes *bias* aplicados, para muestras obtenidas, sin calentamiento externo con un flujo de 0,5 sccm y una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>.

En la imagen se distinguen dos comportamientos relacionados con los voltajes *bias* utilizados en el proceso así, las muestras obtenidas con voltajes *bias* de cero (0) y -100 V (S5 y S6), no presentan grietas o desprendimiento de la película. Mientras que las muestras obtenidas con voltajes *bias* de -250 y -300 V (S7 y S8 respectivamente) presentan agrietamiento y delaminación de la película.

Para películas obtenidas con voltaje *bias* de -250 V (S7) se presenta agrietamiento desde la carga 1,7 N (C<sub>C1</sub>). Y fallo en la adhesión película – sustrato, desprendimiento y pérdida de esta en algunas zonas desde la carga 4 N (C<sub>C2</sub>). El patrón producido puede denominarse como desprendimiento global (*gross spallation*) en la mayor parte de la huella, en algunas pequeñas zonas se presenta desprendimiento de pequeñas exfoliaciones (*wedging spallation*). En otras zonas, se presentan ondulaciones en la película desprendida, finalmente se encuentran zonas con agrietamiento al interior de la huella del ensayo el patrón de grietas es de tipo Chevron. El patrón de grietas se vio alterado por el desprendimiento y ondulado de la película, por lo que no se evidencia huella en algunos tramos intermedios de recorrido del ensayo.

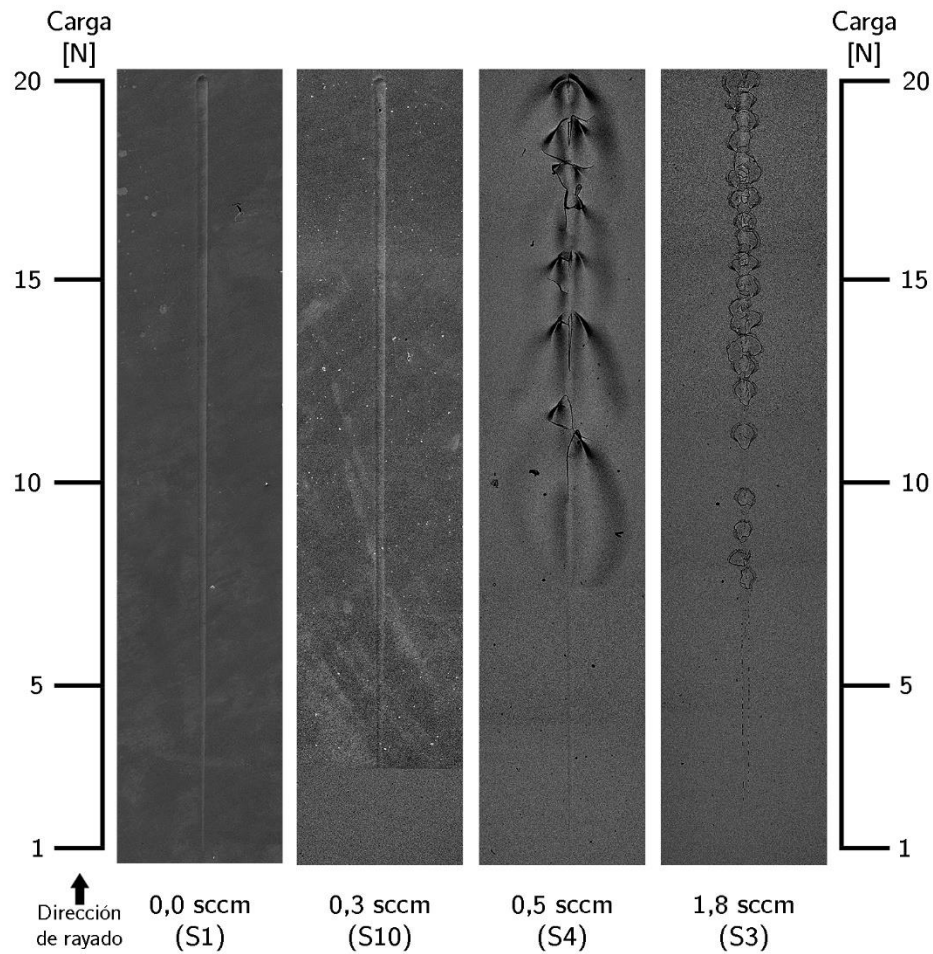
Para películas obtenidas con voltaje *bias* de -300 V (S8) se presenta agrietamiento y fallo en la adhesión película – sustrato, desprendimiento y pérdida de esta en algunas zonas, ambos inician en la carga 2,9 N, el desprendimiento corresponde con pequeñas exfoliaciones (*wedging spallation*). Adicionalmente se presentan zonas con agrietamiento al interior de la huella del ensayo de tipo Chevron.

Figura 3-31: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el *SEM*) como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y a una densidad de potencia cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$ .



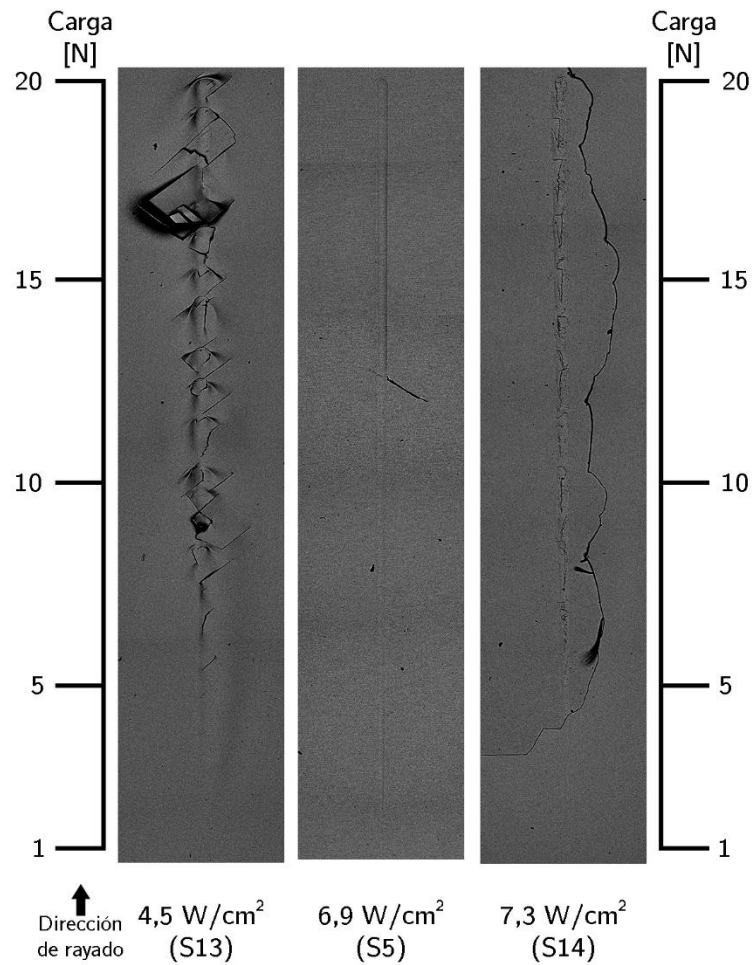
Flujo $\text{N}_2$ [sccm] (Serie)	Nitrógeno [%-at]	Fase
0,0 (S11)	No Detectable	Monofase Ferrita
0,3 (S9)	2,3	Dúplex (Austenita + ferrita)
0,5 (S5)	4,1	Austenita + trazas ferrita
1,8 (S2)	16,9	Austenita expandida
11,2 (S12)	48,9	Nitruro MN

Figura 3-32: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el SEM) como función del flujo de nitrógeno gaseoso suministrado al reactor, con calentamiento externo a 300 °C, aplicación de voltaje *bias* a -250 V y a una densidad de potencia aplicada cercana a 10 W/cm<sup>2</sup>.



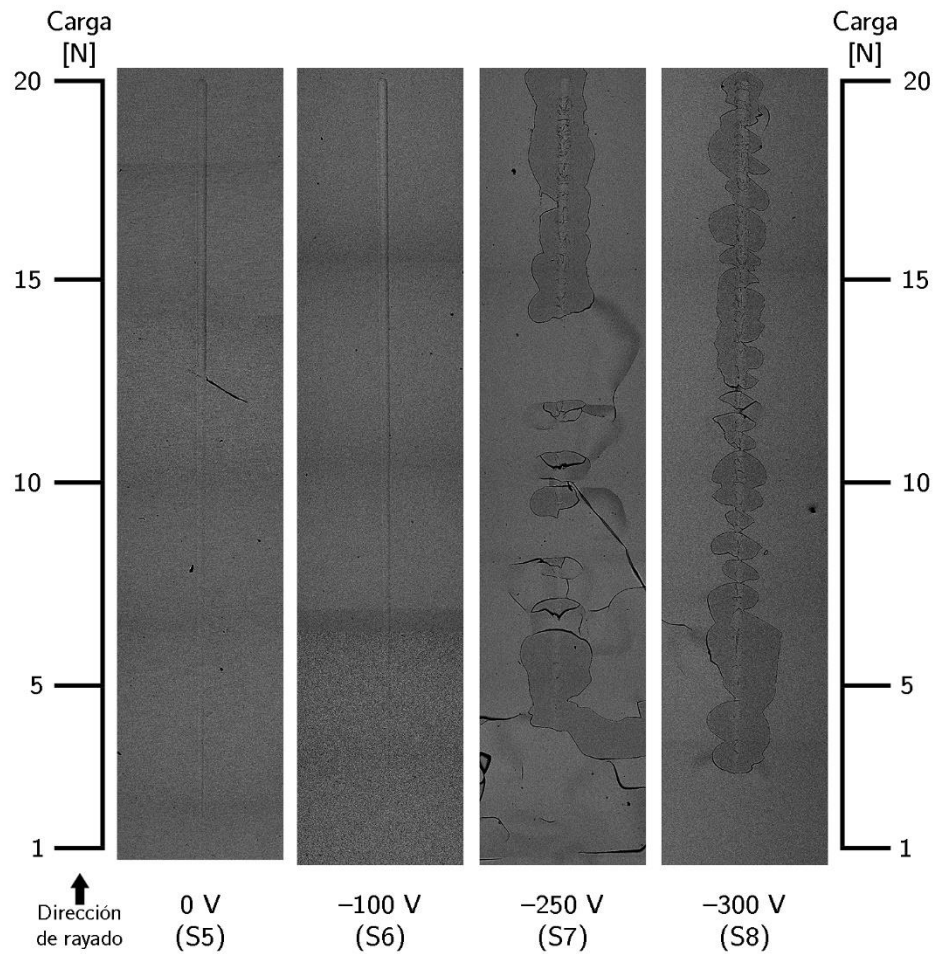
Flujo N <sub>2</sub> [sccm] (Serie)	Nitrógeno [%-at]	Fase
0,0 (S1)	No Detectable	Monofase Ferrita
0,3 (S10)	0,2	Dúplex (Austenita + ferrita)
0,5 (S4)	2,2	Austenita + trazas ferrita
1,8 (S3)	11,6	Austenita expandida

Figura 3-33: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el *SEM*) como función de la densidad de potencia aplicada, sin calentamiento externo ni aplicación de voltaje *bias* y para un flujo de nitrógeno de 0,5 sccm.



Potencia [W/cm <sup>2</sup> ] (Serie)	Nitrógeno [%-at]	Fase
4,5 (S13)	4,4	Austenita + trazas ferrita
6,9 (S5)	4,1	Austenita + trazas ferrita
7,3 (S14)	3,4	Austenita + trazas ferrita

Figura 3-34: Apariencia superficial de ensayos de rayado (observadas en el SEM) como función del voltaje *bias*, sin calentamiento externo, para un flujo de 0,53 sccm y a una densidad de potencia aplicada cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>.



Voltaje <i>bias</i> [V] (Serie)	Nitrógeno [%-at]	Fase
0 (S5)	4,1	Austenita + trazas ferrita
-100 (S6)	3,9	Austenita + trazas ferrita
-250 (S7)	2,7	Austenita + trazas ferrita
-300 (S8)	5	Austenita + trazas ferrita





## 4. Análisis de Resultados

### 4.1 Composición química

En el presente experimento, las diferencias en la composición química entre las películas obtenidas y el blanco son menores que la incertidumbre en sus mediciones, es decir, no hubo diferencias medibles entre la composición química del blanco y la película (Tabla 3-1 y Tabla 3-2 respectivamente). Terwagne *et al.* [71] reportaron idéntica composición química para el blanco de acero inoxidable y las películas obtenidas por pulverización catódica. Por otro lado, Bourjout *et al.* [73] reportaron pequeñas variaciones (máximo 6% del valor nominal de cada especie atómica) en dichas composiciones químicas entre el blanco y la película.

La similitud entre las composiciones químicas del blanco y la película se pueden explicar tanto por (i) la semejanza en los rendimientos de pulverización del Fe, Cr y Ni (1.0, 1.1 y 1.0 respectivamente, para iones de argón a 500 eV [73]), como por (ii) el efecto de amplificación del rendimiento de pulverización [71]. En un blanco sin uso, las diferencias en rendimiento de pulverización causan que la concentración de elementos en la región más superficial del blanco varíe y con el consumo de este en la descarga, se alcance un estado estacionario en el cual la tasa promedio de pulverización de átomos sea igual a la composición nominal del blanco [84], [85].

La concentración de nitrógeno en la película aumentó de forma sistemática al aumentar el flujo de nitrógeno (Tabla 3-3). Esto se puede interpretar como una consecuencia directa del aumento de la actividad del nitrógeno en el plasma a medida que aumenta la concentración de nitrógeno en el gas [106]. No obstante, a equivalente flujo de nitrógeno, la concentración de nitrógeno en la película depende de los parámetros de depósito (Figura 3-4 y Figura 3-5). Cuando la pulverización se realiza con calentamiento del sustrato y mayor densidad de potencia (Figura 3-5) se obtienen películas con menores concentraciones de nitrógeno que cuando no hay calentamiento del sustrato y menor densidad de potencia (Figura 3-4). Estas diferencias no pueden, entonces, ser atribuidas a variaciones de la actividad del nitrógeno en el plasma. Ambas condiciones de operación llevan a tasas de depósito muy cercanas (Figura 3-10 y Figura 3-11), de aquí que, las diferencias observadas en concentración de nitrógeno para películas obtenidas a igual flujo de nitrógeno gaseoso no pueden ser explicadas por la relación entre átomos metálicos pulverizados y moléculas de nitrógeno en el reactor. Por estas razones,

nosotros sugerimos que las diferencias en concentración de nitrógeno en películas obtenidas a igual flujo gaseoso de nitrógeno, se deben a variaciones en la energía de los adátomos, al comparar diferentes condiciones de operación del reactor, como se discute a continuación.

En una aleación metálica convencional, la actividad de una especie atómica varía al variar la temperatura (energía térmica), manteniendo constante la concentración de dicha especie. La hipótesis planteada es que, de forma equivalente en la película, la energía vibracional de los adátomos aumenta al incrementarse ya sea la temperatura del sustrato o la potencia aplicada al blanco. Así, las muestras reportadas en la Figura 3-4 y Figura 3-5, aunque obtenidas a igual flujo de nitrógeno gaseoso, las concentraciones de este elemento pueden estar asociadas a diferentes energías de los adátomos, conduciendo a concentraciones diferentes de nitrógeno, para similar actividad de este elemento en el plasma.

## 4.2 Tasa de depósito

Una de las características más importantes del proceso de pulverización catódica es la tasa de crecimiento de las películas, la cual se ve bastante afectada por cambios (incluso pequeños) en las variables de proceso. La configuración misma del reactor afecta también de forma significativa a la tasa de crecimiento, dificultando la comparación de resultados obtenidos en diferentes reactores. El grado de cristalinidad y la morfología en la película, así como las características de los cristalitos, han sido relacionadas con la tasa de crecimiento [1], [2], [107]. Estas características afectan significativamente las propiedades tribomecánicas de las películas.

Se observó que la tasa de depósito disminuyó con el aumento del flujo de nitrógeno, pasando de 22,4 Å/s para un flujo de 0,1 sccm hasta 8,9 Å/s para un flujo de 11,2 sccm (Figura 3-10 y Figura 3-11), aunque se observó una dispersión en este comportamiento general, lo que se analizará más adelante en este capítulo.

Para flujos de nitrógeno menores que aproximadamente 2 sccm, la curva de histéresis (Figura 2-6) muestra despreciable influencia de la formación de compuestos en el blanco, es decir la predominancia del modo de deposición metálica. Así dos factores principales se usan para explicar el comportamiento observado, (i) la disminución del camino libre medio en el plasma, al aumentar el flujo de gas hacia el reactor y (ii) el aumento de iones que impactan al blanco, por causa del aumento del flujo gaseoso hacia el reactor. Estos dos factores son antagónicos y conducen a dispersiones de la linealidad en la relación entre el flujo de nitrógeno gaseoso y la tasa de crecimiento de la película. La disminución del camino libre medio de los iones en el plasma, afecta su energía cinética (por medio del proceso de termalización del plasma), pues aumenta la probabilidad de la pérdida de cantidad de movimiento durante las colisiones al interior del plasma. El aumento de iones que impactan desde el plasma, *a priori* puede generar aumento en la tasa de depósito, pero estos al disponer de una menor cantidad de movimiento, el resultado final en la tasa de depósito es que dependerá exactamente del flujo de nitrógeno y de las demás condiciones de operación del reactor.

Para el flujo de 11,2 sccm, se debe tener en cuenta la formación de una capa de compuestos en el blanco (según la curva de histéresis de la Figura 2-6) o deposición en modo reactivo, la cual lleva a la significativa disminución de la tasa de pulverización con relación al modo de deposición metálica (siguiendo la explicación presentada en el apartado 1.5.4). Según lo presentado antes, en pulverización catódica cc, para la obtención de películas de tipo nitruro MN (Metal – Nitrógeno) es necesario trabajar en modo de deposición reactivo, lo que implica bajas tasas de crecimiento de película. Una alternativa para mejorar esta situación podría ser la utilización de una fuente de cc – pulsada o el proceso de pulverización catódica con pulsos de alta energía (*High-power impulse magnetron sputtering – HiPIMS* en inglés [108]).

En experimentos con un flujo constante de nitrógeno (0,5 sccm) y densidad de potencia variable (entre 4,5 y 10,1 W/cm<sup>2</sup> ver Figura 3-12) se observó una clara tendencia de aumento de la tasa de depósito al aumentar la densidad de potencia. Al incrementar la densidad de potencia sin variar el flujo de gas al interior de la cámara, aumenta la energía promedio (y la cantidad de movimiento) de las especies en el plasma, aumentando la tasa de pulverización.

En experimentos a constante flujo de nitrógeno (0,5 sccm) y variable voltaje *bias* (variando desde la no aplicación hasta – 300 V ver Figura 3-13) se observó que la tasa de depósito no se ve afectada por el voltaje *bias* si su valor absoluto es menor que 250 V y que esta disminuye al aumentar desde 250 hasta 300 V (voltajes negativos). Esto puede ser explicado como un efecto del proceso de re-pulverización (*resputtering* en inglés) inducido por el voltaje *bias*, proceso despreciable para valores de voltaje menores que un umbral, que está relacionado con la energía de enlace de los átomos de la película [87], [109].

En este experimento la incertidumbre en la tasa de depósito varió entre 5 y 20 % del valor nominal. Esta tasa se determinó como el cociente entre el espesor de la película y el tiempo de descarga. Así el error en el espesor de la película controla el error en la determinación de la tasa de depósito. El espesor de la película se determinó cubriendo un área cuadrada de la superficie del sustrato, generando así dos regiones una con película y otra libre de esta y se observaron diferencias significativas en el escalón entre dichas regiones en las cuatro caras del cuadrado, lo que aumenta la incertidumbre experimental en el espesor de las películas. Nosotros atribuimos esto a la combinación de dos factores, (i) la incertidumbre propia del esclerómetro para registrar adecuadamente los escalones entre las regiones con y sin película, (ii) una heterogeneidad en el espesor de las películas.

### 4.3 Estructura cristalina

Se observó que, al aumentar el flujo de nitrógeno, al interior de la cámara del reactor, se obtenían películas con estructuras: (i) ferrita (*BCC*), (ii) ferrita + austenita (*BCC+FCC*), (iii) austenita (*FCC*) con cerca de 5 %-atómico de nitrógeno y ligeramente superior parámetro de red que el material del blanco, (iv) austenita con disolución colosal de nitrógeno y significativamente mayor parámetro de red que el blanco o austenita expandida y (v) nitruro

(MN). La solución sólida de nitrógeno fue dependiente de las condiciones de operación del reactor, condiciones típicas de mayor movilidad de los adátomos, llevaron al crecimiento de películas con menores concentraciones de nitrógeno, pero sin variar la secuencia de estabilidad de fases ya mencionada. Cabe resaltar que no se detectó formación de fase amorfa [72]–[74], [101], ni de nitruros de Cr [2], [72] ni de hierro.

La formación de la fase ferrita en películas obtenidas con blancos similares a los aceros UNS S30400 y S31600 (también denominados aceros tipo 18-8) ha sido frecuentemente reportada [3], [22], [72], [110], desde el trabajo pionero de Dahlgren [10] en 1970, hasta trabajos más recientes [2], [70]. Esta fase se forma cuando la atmósfera gaseosa no contiene gases reactivos y el calentamiento del sustrato es bajo o moderado [70].

La interpretación sobre la estabilidad la fase ferrita en estas películas ha sido polémica [73], [102], [111], [112]. Varios autores denominan esta fase como metaestable, en comparación con la fase austenita que ellos consideran estable, debido a que tecnológicamente se conoce la prevalencia de la fase austenita en los aceros 18-8 convencionales, obtenidos por procesos de fusión y solidificación. Así, esta se ha asumido como la estructura estable de los aceros de esta familia a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente.

Recientemente Garzón y Recco [113] han propuesto que, en la jerarquía de estabilidad de equilibrio termoquímico usando la energía libre de Gibbs como referencia, la fase ferrita es más estable que la austenita en estos aceros a bajas temperaturas. Estos autores afirman que es apenas entendible la formación de películas con estructura ferrítica y que para inducir la estabilización de la fase austenita se requiere aumentar ya sea la energía de los adátomos o la concentración de los elementos de aleación que faciliten la estabilización de la fase austenita a bajas temperaturas (como Ni, C, N y Mn [114]). Se debe resaltar que este análisis no toma en cuenta el carácter nanométrico de las estructuras de las películas obtenidas por pulverización catódica, enfocándose únicamente en materiales volumétricos.

La preponderancia de la fase austenita en los aceros inoxidables volumétricos del tipo 18-8, a bajas temperaturas, se puede explicar con base en el proceso de fabricación de estos y la secuencia en las transformaciones de fase asociada a su producción. En estos aceros tipo 18-8 la fase austenita es formada a elevadas temperaturas. Durante el enfriamiento en estado sólido, esta fase no se transforma habitualmente en la fase ferrita por limitaciones cinéticas, es decir, por causa de la baja energía disponible para activar dicha transformación. De hecho, cuando estos aceros son intensamente deformados en frío, se forma martensita (similar a la fase ferrita, pero con transformación sin difusión).

La estabilidad de estructuras bifásicas de austenita + ferrita (también llamada dúplex) ha sido poco estudiada en películas de acero inoxidable [10], [70]. Estas estructuras se han obtenido ya sea adicionando o utilizando blancos enriquecidos en níquel (con relación a la aleación 18-8) [10], [115], [116] o con calentamiento moderado del sustrato [10], [70]. La obtención de

estas estructuras por medio de aleación moderada con nitrógeno es reportada por primera vez en este trabajo de maestría.

La formación de estructuras dúplex, se puede explicar por medio de la desestabilización parcial de la fase ferrita, a expensas de la austenita, ya sea por aumento de la energía de los adátomos o por la adición moderada de elementos que estabilicen la fase austenita. En este trabajo, se buscó la formación de dichas estructuras teniendo como referencia los aceros dúplex volumétricos, los cuales presentan propiedades mecánicas y anticorrosivas sobresalientes. No hay reporte de las propiedades de esta estructura a nivel nanométrico. Este aspecto se analizará en detalle en el siguiente apartado.

Para contenidos de nitrógeno cercanos a 5 %-at, se obtuvo la formación de la fase austenita, aunque anteriormente se mencionó que la estructura ferrita es más estable a baja temperatura que la austenita, en la aleación tipo 18-8 [113], esta afirmación es adecuada para aceros sin nitrógeno. El nitrógeno es un elemento con elevada capacidad para estabilizar la fase austenita (en un acero volumétrico, una adición de 30 %-masa de níquel se asocia con la misma capacidad, que la adición de 1 %-masa de nitrógeno [114]). Así al adicionar nitrógeno a las películas se estabiliza la fase austenita.

El parámetro de red observado para las películas con contenidos de nitrógeno cercanos al 5 %-at, es de aproximadamente 3,7 Å, el cual es superior al parámetro de red de la austenita del blanco 3,59 Å (una diferencia cercana al 3%). El mayor parámetro de red de las muestras aleadas con nitrógeno puede asociarse a la expansión del reticulado cristalino de la austenita como consecuencia de la presencia de nitrógeno intersticial, ya que el radio atómico del nitrógeno es mayor que el tamaño medio de los intersticios de la red austenita del hierro (acero).

Para contenidos de nitrógeno superiores a 10 %-at se obtuvieron, películas con fase austenita y significativamente mayor parámetro de red que la austenita del blanco (3,82 contra 3,59 Å). Estas películas han sido referidas en la literatura como austenita expandida (ver sección 1.4). Hay controversia sobre la estructura de esta fase [68], [117], [118]. Para poder observar diferencias entre la austenita expandida y la estructura cúbica convencional del acero austenítico (grupo espacial 225, simetría Fm-3m) se requieren experimentos con radiación sincrotrón, o con difracción de neutrones [117]. En este trabajo no se observó una película que presentara estructura bifásica, formada por austenita convencional y austenita expandida. Dahm y Dearnley [102] junto con Kappaganthu y Sun. [72], [101] obtuvieron, películas de acero inoxidable compuestas por austenita expandida mediante pulverización catódica. Ellos tampoco reportaron la formación de películas con estructura bifásica formada por austenita convencional y austenita expandida. La caracterización de las películas realizada mediante difracción de rayos X convencional presentadas previamente en este trabajo (sección 3.4.1) no permiten definir si las películas de austenita convencional (con simetría Fm-3m y parámetro de red cercano a 3,7 Å) corresponden a una fase diferente que las películas con austenita

expandida. Ambos tipos de películas presentan comportamientos mecánicos muy diferentes, como se estudiará en el siguiente apartado.

En este trabajo, se buscó la formación de la fase austenita expandida, debido a que, en aceros inoxidable austeníticos nitrurados con plasma a baja temperatura, esta fase presenta elevada resistencia mecánica y resistencia a la corrosión. Y las películas obtenidas con austenita expandida presentaron disolución colosal de nitrógeno (hasta 17 %-at de nitrógeno), sin formación de nitruros. La formación de nitruros de cromo ha sido reportada en este tipo de películas [77]. En este trabajo se atribuye la formación de películas de austenita expandida libres de nitruros a una combinación de dos factores, (i) baja movilidad atómica para la formación de estructuras ricas en cromo (nitruros de cromo) y (ii) elevada barrera energética para formar nitruros con la misma composición promedio del blanco, es decir, nitruros MN, donde M representa las especies metálicas en el blanco. Esto permite la sobresaturación de nitrógeno en la fase austenita. Dicha sobresaturación de nitrógeno conduce al aumento del parámetro de red, pues el nitrógeno se disuelve en sitios los intersticiales de dicha fase, provocando el incremento en las distancias de separación entre los átomos sustitucionales (Fe, Ni, Cr, entre otros.), lo que redundaría en un aumento del parámetro de red con relación al material sin nitrógeno. Es de hecho este, el motivo por el cual esta fase con disolución colosal de nitrógeno es denominada austenita expandida por varios autores.

En este trabajo, las películas de austenita expandida presentan cristalitas muy finas (cerca de 5 nm), indicando el bajo grado de cristalinidad de estas, pero sin llegar a ser amorfas. Se atribuye este pequeño tamaño de cristalito a la elevada energía de formación de esta austenita expandida, por consecuencia de la sobresaturación de nitrógeno. Para películas de austenita expandida producidas en condiciones de menor movilidad para los adátomos se puede esperar la amorfización parcial o total de estas. De hecho, Kappaganthu y Sun [72], [101] reportan la amorfización de películas con disolución colosal de nitrógeno.

Se puede considerar que la no formación de fase amorfa en este experimento se debe a la elevada energía de los adátomos, la cual no depende solamente del calentamiento externo del sustrato y además de la energía de los iones que interactúan con la superficie de la película en crecimiento. Es decir, se atribuye que en este experimento la energía de los iones que interactúan con la superficie (magnitud no medida) es elevada en comparación con resultados en la literatura. Cabe resaltar que esta es una comparación cualitativa, que se refiere a cantidades no medibles (la energía y la movilidad de los adátomos).

La hipótesis que se plantea es que, en la configuración de este experimento, la energía y movilidad de los adátomos es suficiente como para permitir el reordenamiento de corto alcance de estos, permitiendo la formación de estructuras cristalinas. Cuando la movilidad de estos adátomos es muy limitada, en el proceso de condensación, ellos son termalizados en periodos de tiempo muy cortos, menores a los necesarios para que ocurra el ordenamiento de corto alcance, inhibiendo la formación de la fase cristalina, no por consideraciones energéticas, sino

por restricciones cinéticas. Cuanto mayor sea el tiempo necesario para que se de este reordenamiento de corto alcance, mayor será la tendencia a la condensación sin cristalización, es decir, mayor será la tendencia a la formación de la fase amorfa.

Según la discusión anterior, la fase austenita expandida se puede asumir como una fase metaestable, con relación a una estructura que contenga nitruros. La baja movilidad atómica inhibe la formación de nitruros de cromo (que se han observado cuando el sustrato es calentado a elevadas temperaturas [77]). En este experimento la desestabilización de la austenita expandida se logró adicionando aún mayores concentraciones de nitrógeno, lo que llevó a la formación de películas monofásicas de nitruro. Es decir, a nitruros con la misma composición de especies metálicas que el blanco. En estas películas, la proporción de especies metálicas a nitrógeno es casi que una proporción equiatómica, por lo que se representa como MN (donde M se refiere a las especies metálicas). Esta fase MN al ser un compuesto, es poco estable cuando la proporción de átomos de nitrógeno está lejos de la proporción de átomos metálicos, por lo cual solo se forma a muy elevados flujos de nitrógeno gaseoso en la cámara. Típicamente las estructuras que contienen nitruros están conformadas por dichos nitruros y una fase matriz, empobrecida en nitrógeno, pues la proporción de nitrógeno en el nitruro debe ser muy elevada. No obstante, en la formación de estas estructuras bifásicas de nitruro más fase matriz se requiere intensa movilidad de los átomos, la cual es limitada en el crecimiento de películas por pulverización catódica cuando se limita el calentamiento del sustrato. El intenso calentamiento del sustrato brinda condiciones que propician la movilidad de los átomos de Cr, Ni, entre otros, lo cual posibilita la formación de nitruros. Fue esta la razón por la cual en este trabajo se limitó el calentamiento del sustrato a 300 °C.

El tamaño de cristalito de las películas constituidas por nitruros MN es mucho mayor que los cristalitos en la austenita expandida (29,8 contra 4,7 nm). Esto se puede atribuir a la baja estabilidad de los cristales de austenita expandida y a la mayor estabilidad de los cristales de nitruro MN, haciendo que la cristalización de dicha fase MN sea más intensa que en la austenita expandida. Las propiedades mecánicas de estas dos fases son muy diferentes, lo que se discutirá en el siguiente apartado.

Al ser las películas de nitruros formadas por compuestos, y las películas pobres en nitrógeno formadas por metales, existe la posibilidad (inédita) de formar uniones metal-compuesto usando un solo blanco.

## 4.4 Propiedades mecánicas

### 4.4.1 Dureza

La dureza de las películas determinada por ensayo de nanoindentación (realizada con una profundidad menor al 10 % del espesor de la película a caracterizar [95]), varió entre 8,3 y 13,3 GPa, la cual es cerca de tres veces mayor que la dureza del material del blanco (3 GPa).

Dahm y Dearnley [6] reportaron durezas para películas similares (obtenidas por pulverización catódica) que variaron entre 14 y 20 GPa aproximadamente. Las durezas reportadas por ellos son sistemáticamente mayores a las presentadas en este trabajo (sección 3.5.1), esto puede estar asociado a diferencias en la calibración del equipo de medida y en el procedimiento de análisis. En las mediciones realizadas en este trabajo, la calibración se realizó con una muestra de sílice fundida suministrada por el fabricante del equipo, con módulo de elasticidad de 72 GPa y dureza de 8 GPa certificadas.

La dureza del nitruro de titanio (TiN), obtenido por pulverización catódica varía típicamente entre 10 y 23 GPa [119] y la dureza del nitruro de cromo (CrN), obtenido por la misma técnica varía ente 21 y 27 GPa [120]. Esto permite establecer que las películas de acero inoxidable, no son tan duras como las películas de nitruros metálicos de transición. Así es de suponer que su resistencia al desgaste abrasivo no sea tan elevada como en las películas de nitruros metálicos. Sin embargo, en las potenciales aplicaciones para las películas de acero inoxidable (optoelectrónica, materiales biomédicos, ornamentación, bisutería, arquitectura, equipos para la industria petroquímica y de alimentos) es más importante que las películas no se fracturen ante cargas de contacto, ni presenten falla por adhesión al sustrato, sobre la resistencia al desgaste abrasivo. Más adelante en esta sección, será discutida la excelente resistencia a la formación de grietas bajo cargas de contacto y la elevada adherencia exhibida por algunas de las muestras obtenidas.

Las películas obtenidas libres de nitrógeno son casi tres veces más duras que el material del blanco, aun cuando comparten la misma composición química. Esto puede atribuirse a la nanoestructuración generada por el proceso de condensación desde la fase vapor, propia de la pulverización catódica. Estas películas (libres de nitrógeno) nanoestructuradas están formadas por cristalitos con tamaño medio cercano a 30 nm, lo que implica un aumento significativo de la proporción de límites de grano en relación al material volumétrico. A través del endurecimiento de Hall Petch (*Hall–Petch strengthening* en inglés), la disminución del tamaño de cristalito dificulta el movimiento de las dislocaciones en los planos de deslizamiento, conduciendo a un endurecimiento del material [121].

La menor dureza de las películas de acero inoxidable obtenidas, respecto a películas de nitruros metálicos de transición típicos (TiN y CrN) puede atribuirse al carácter de los enlaces



atómicos, el cual es principalmente metálico en las películas de acero, mientras que en los nitruros de transición se presenta una mezcla de enlaces iónico y metálico-covalente en la que la preponderancia del enlace covalente sobre el metálico aumenta la dureza y esta variación está relacionada con el porcentaje de nitrógeno en la película [122]–[124]. Este comportamiento también está asociado a los mecanismos de deformación plástica por movimiento de dislocaciones en los planos compactos, presentes en los metales de forma más consistente, que en los nitruros.

Los resultados mostraron (ver Tabla 3-5) un endurecimiento de las películas con fase austenita como consecuencia de la adición de nitrógeno. Este endurecimiento inducido por aleación con nitrógeno se ha reportado ampliamente en la nitruración a plasma de aceros similares (cerca a 16 GPa) [65] y es asociado con un endurecimiento por solución sólida intersticial del nitrógeno, esta solución sólida ha sido asociada al aumento de tensiones internas, la deformación del reticulado cristalino y la restricción del movimiento de las dislocaciones.

La muestra obtenida en deposición en modo reactivo (con envenenamiento de blanco) y que fue caracterizada como nitruro MN presentó la menor dureza (8,3 GPa). Este bajo valor de dureza es disonante con los valores de dureza típicos de los nitruros metálicos de transición (entre 10 y 24 para TiN y CrN) y en la literatura no hay reporte para las propiedades mecánicas de esta fase. En este trabajo se observó que la resistencia al agrietamiento por indentación para esta fase es muy baja. Así, la dureza medida puede estar subestimada, como consecuencia de la formación de grietas no visibles durante la indentación.

Las mediciones de módulo de elasticidad (E) realizadas en las películas con fase austenítica oscilaron entre 198 y 203 GPa, estos valores son muy cercanos a los reportados para el acero UNS S31603 volumétrico (entre 190 y 210 GPa). Las películas con fase ferrítica mostraron un módulo de elasticidad de 234 GPa, el cual es cercano al reportado para los aceros inoxidables ferríticos (entre 200 y 220 GPa). El módulo de elasticidad es una propiedad que se ve influenciada principalmente por los enlaces atómicos más que por la microestructura. Así la nanoestructuración de estas películas lleva a pequeñas diferencias en el módulo de elasticidad entre las películas obtenidas y materiales volumétricos similares.

Finalmente, las muestras con fase MN presentaron módulos de elasticidad de 147 GPa, que es menor que el valor típico encontrado para películas de nitruro de cromo obtenidas por pulverización catódica, el cual varía entre 190 y 217 GPa [125], [126]. No se dispone de hipótesis adecuadas para explicar este bajo valor en el módulo de elasticidad de la fase MN. Cabe resaltar que este trabajo es el primero que determina las propiedades mecánicas de esa fase.

Los ensayos de micro y macroindentación mostraron que algunas películas sufren únicamente deformación plástica, sin importar que tan severa fue la condición de ensayo (ver Figura 3-26 a Figura 3-30), mientras que otras presentan una mezcla entre comportamiento dúctil

(estudiado a partir de deformación plástica por indentación) y frágil (caracterizado por la formación de grietas en la indentación).

Es de resaltar el comportamiento excepcionalmente dúctil de algunas muestras, que al ser sometidas a ensayo de macroindentación con una carga de 150 kgf, se deformaron en el orden de los mm (teniendo un espesor en el orden de los  $\mu\text{m}$ ) sin generar grietas. Este comportamiento de elevada ductilidad se presentó para muestras con (i) fase ferrita, (ii) estructura dúplex (austenita + ferrita) obtenidas con calentamiento externo de sustrato y voltaje *bias* y (iii) fase austenita con bajo contenido de nitrógeno (menores a 5 %-at) que fueron obtenidas con y sin calentamiento externo del sustrato o voltaje *bias*.

En las películas con fase austenita, el carácter frágil ante la indentación aumento al incrementarse la concentración de nitrógeno. Esto puede ser atribuido al endurecimiento por solución solida intersticial con nitrógeno. El mismo mecanismo que restringe el movimiento de dislocaciones y aumenta la dureza, conduce a la disminución de la posibilidad de producirse deformación plástica, que trae consigo la caída de la ductilidad.

Dos muestras fueron obtenidas con fase ferrita, una sin calentamiento externo del sustrato ni voltaje *bias* y otra con calentamiento externo del sustrato (a 300 °C) y voltaje *bias* (-250 V). El carácter más dúctil entre las películas se presentó en aquellas obtenidas con calentamiento (ver Figura 3-27 y Figura 3-28), al comparar los tamaños de cristalito se puede observar que en la película obtenida con calentamiento dicho tamaño es cerca del doble que para la película obtenida sin calentamiento (30,7 y 16,4 nm respectivamente). Al aumentar la temperatura del sustrato aumenta la energía térmica de los adátomos, permitiendo el crecimiento de estructuras con menor concentración de defectos cristalinos y mayor carácter dúctil.

Se obtuvieron dos muestras con proporciones próximas entre austenita y ferrita (estructura dúplex), presentándose un comportamiento similar al anteriormente descrito, las muestras obtenidas con calentamiento externo del sustrato y voltaje *bias* presentaron un mayor carácter dúctil y mayor tamaño de cristalito comparado a la muestra sin calentamiento (21 y 7 nm aproximadamente). La baja ductilidad de la muestra con estructura dúplex obtenida sin calentamiento ni voltaje *bias* debe ser resaltada. Y para ahondar en los fundamentos de la caída en la ductilidad de estas películas, se deberían estudiar las microestructuras deformadas por un ensayo de tensión empleando un microscopio electrónico de transmisión, lo que se encuentra fuera del alcance de este trabajo. Se resalta que no hay reportes en la literatura sobre las propiedades mecánicas de películas de acero inoxidable dúplex obtenidas empleando pulverización catódica.

El nitruro MN presento el carácter más frágil de todo el conjunto de muestras, como se mencionó antes, esta película se diferencia de las demás al estar asociada a un compuesto estequiométrico, a diferencia de las otras que son aleaciones metálicas. La fragilidad observada

en estas películas formadas por nitruro MN se puede asociar con la fragilidad característica de los nitruros metálicos de transición (por ejemplo, TiN y CrN).

Un conjunto de películas con fase predominantemente austenítica fue obtenido sin calentamiento externo del sustrato, variando la densidad de potencia aplicada al blanco (4,5, 6,9, 7,3 y 10,1 W/cm<sup>2</sup>), obteniéndose muestras con contenidos de nitrógeno entre 2,8 y 4,4 %-at. todas ellas presentaron un comportamiento esencialmente dúctil ante ensayos de indentación. No obstante, se observó el carácter más dúctil en aquellas producidas con potencias alrededor de 6,9 W/cm<sup>2</sup>. Esto se puede atribuir a un mayor grado de movilidad de los adátomos alcanzado como un adecuado balance entre (i) el aumento de la energía de los iones al incrementar la densidad de potencia, lo que aumenta la movilidad de los adátomos por transferencia de energía entre los estos y el vapor en el plasma y (ii) la disminución del tiempo medio de permanencia de los adátomos en la región superficial de la película (la tasa de crecimiento de la película aumenta proporcionalmente con la potencia aplicada al blanco), es decir, al aumentar la tasa de depósito de la película disminuye el tiempo de termalización de los átomos.

Otro conjunto de películas con fase predominantemente austenítica fue obtenido sin calentamiento externo del sustrato, variando el voltaje de polarización *bias* entre cero (sin aplicación de voltaje) y -300 V, obteniéndose muestras con contenidos de nitrógeno entre 2,7 y 5 %-at. Se observó fragilización de las películas obtenidas a voltajes *bias* muy negativos (-250 y -300 V). En la literatura se ha reportado para TiN y CrN que la aplicación de voltajes *bias* muy negativos lleva a elevadas tensiones residuales (no medidas en este trabajo) y a agrietamiento y delaminación en servicio o durante ensayos de desgaste [105], [127]. Así en este trabajo, se atribuye el carácter frágil de las películas obtenidas con voltajes *bias* al exceso de tensiones residuales.

## 4.5 Adherencia

En el ensayo de rayado, realizado con indentador cónico con punta de diamante comúnmente conocido como Rockwell C (RC), se observaron fallas por deformación plástica, fallas por agrietamiento frágil (fractura tipo Chevron que define la carga crítica  $C_{C1}$ ) y falla por cohesión (que define la carga crítica  $C_{C2}$ ). Se observó un espectro de comportamientos (ver Figura 3-31 a Figura 3-34) en el cual algunas películas presentaron una catastrófica combinación entre falta de adherencia película – sustrato y excesiva fragilidad, mientras que otras exhibieron un carácter muy dúctil y elevada adherencia al sustrato.

Las películas compuestas de fase ferrita no presentaron carga crítica ni  $C_{C1}$  ni  $C_{C2}$ , tanto las películas que mostraron un carácter dúctil en ensayo de macroindentación (obtenidas con calentamiento externo del sustrato y voltaje *bias*), como aquellas que presentaron un carácter intermedio dúctil – frágil (obtenidas sin calentamiento externo ni voltaje *bias*). Esto configura una elevada adherencia intrínseca (película – sustrato) para las películas con fase ferrita.

Las películas con proporciones cercanas entre austenita y ferrita (dúplex) replicaron en el ensayo de rayado (Figura 3-31 y Figura 3-32) el comportamiento mostrado en las pruebas de macroindentación (Figura 3-27 y Figura 3-28). En el ensayo de rayado la película obtenida sin calentamiento externo del sustrato, ni voltaje *bias*, presentó agrietamiento tipo Chevron al interior de la huella y extensa delaminación. Por el contrario, la película obtenida con calentamiento externo y voltaje *bias* no presentó agrietamiento ni en la huella ni en los alrededores, tampoco presentó pérdida material ni falta de cohesión. A partir de lo anterior para las películas obtenidas sin calentamiento, ni voltaje *bias*, se puede apuntar a una catastrófica combinación de carácter frágil y muy baja adherencia al sustrato. No es posible asociar entonces, un grado de adherencia intrínseca para las películas con estructuras dúplex. Sin embargo, las condiciones de operación del reactor deben ser tenidas en cuenta al momento de caracterizar el comportamiento en adherencia de películas con estructura dúplex.

En las películas obtenidas sin calentamiento externo del sustrato, ni voltaje *bias*, se observó una dependencia entre la adición de nitrógeno y la resistencia al rayado. Las películas sin adición de nitrógeno (fase ferrita), presentaron elevada resistencia al agrietamiento y a la falla por cohesión, las muestras dúplex (austenita + ferrita y 2,3 %-at de nitrógeno), mostraron delaminación generalizada. Por otro lado, las películas con fase austenita y bajo contenido de nitrógeno (4,1 %-at), presentaron elevada resistencia al rayado. A su vez, las muestras con fase austenita expandida (16,9 %-at de nitrógeno), exhibieron dos comportamientos, algunas muestras estuvieron libres de agrietamiento y falta de cohesión, mientras que otras presentaron falla por falta de cohesión. Finalmente, las muestras de nitruro MN (48,9 %-at de nitrógeno), mostraron muy baja resistencia al agrietamiento y moderada falta de cohesión.

En parte, la disminución de la resistencia al rayado en las películas al alejar con nitrógeno, se puede explicar por la pérdida de ductilidad en estos materiales asociada a la adición de nitrógeno. Sin embargo, las películas con estructura dúplex se alejan de este comportamiento general, la resistencia al rayado aumento con el incremento del contenido de nitrógeno, al pasar de muestras dúplex (2,3 %-at de nitrógeno) a muestras con fase austenita y bajo contenido de nitrógeno (4,1 %-at de nitrógeno), esto puede ser interpretado como una caída atípica en la resistencia al rayado en muestras dúplex. Las películas obtenidas sin calentamiento externo presentan una tendencia general a un carácter frágil, el cual se ve atenuado en parte por la ductilidad intrínseca de las fases ferrita y la austenita (cuando se encuentra aleada con bajo contenido de nitrógeno). Pero la estructura dúplex impone una restricción muy importante a la propagación de la deformación plástica en las interfases. Así la ausencia de calentamiento externo, unido a la estructura dúplex, conducen a un bajo desempeño en ensayos de adherencia por rayado.

La baja resistencia al rayado de la fase MN puede asociarse directamente a su baja ductilidad, generando la propagación de grietas para cargas de rayado bajas (2 N). esto presenta un desafío tecnológico para el uso de películas de esta fase. La fase MN tiene potenciales

aplicaciones en componentes multicapas que requieran capas alternadas de fases metálicas y dieléctricas, se debe resaltar que dichas multicapas podrían ser obtenidas en una configuración de un solo blanco, variando el contenido de nitrógeno. La ruta más efectiva para mejorar la resistencia al rayado de la fase MN sería propiciar un carácter más dúctil, esto podría lograrse eventualmente así, (i) calentando de forma externa los sustratos, aunque calentamiento a 500 °C induce precipitación de nitruros de cromo [101], por lo que deberían realizarse pruebas con temperaturas de calentamiento entre 100 y 300 °C aproximadamente, (ii) controlando el flujo de nitrógeno en la atmósfera para variar el grado de estequiometría de la fase (realizando pruebas en condiciones sub estequiométricas, estequiométricas y sobre-estequiométricas) y (iii) cambiando el tipo de fuente de potencia realizando pruebas con fuentes de corriente continua, radiofrecuencia y pulsada, también se podrían realizar ensayos empleando procesos de pulverización catódica con pulsos de alta energía (*High-power impulse magnetron sputtering – HiPIMS* en inglés [108]).

En las películas obtenidas con calentamiento externo del sustrato y voltaje *bias* se observó continuo detrimento en la adherencia por ensayo de rayado, con el aumento de la concentración de nitrógeno. Las películas con fase ferrita (sin nitrógeno) y dúplex (0,2 %-at de nitrógeno) presentaron elevada resistencia al rayado, mientras la muestra de austenita con bajo contenido de nitrógeno (2,2 %-at) y la película con austenita expandida (11,6 %-at de nitrógeno) presentaron deterioro en la resistencia al rayado.

La muestra austenítica con bajo contenido de nitrógeno presentó falla por falta de cohesión (sin pérdida de material), pero elevada ductilidad. Se puede apuntar a un bajo nivel de adherencia intrínseco en estas películas. En las películas obtenidas sin calentamiento ni voltaje *bias*, muestras con la misma estructura exhibieron elevados valores de adherencia, por lo que no se puede atribuir la baja adherencia intrínseca a la fase austenita es sí. En este caso (con calentamiento y voltaje *bias* de -250 V) el intenso voltaje *bias* puede ser la razón principal para explicar la baja adherencia observada. El uso de elevados voltajes *bias* se ha relacionado con problemas de cohesión en las películas [105]. La apariencia de la falla en estas películas con fallas de cohesión presenta signos de un fenómeno de fricción llamado atascamiento-deslizamiento (o *stick-slip* en inglés), en el cual periódicamente la fricción aumenta hasta un valor límite entre periodos de deslizamiento. Esta podría ser la causa de la ondulación de la película como consecuencia de la falla por cohesión junto con la deformación plástica.

Las películas de austenita expandida muestran que además de la falta de adherencia intrínseca ya mencionada la fractura frágil incide en el detrimento de la resistencia al rayado. Este bajo nivel de ductilidad fue atribuido a fragilización inducida por nitrógeno, a partir de los resultados obtenidos en ensayos de indentación.

Se obtuvieron también, películas sin calentamiento externo del sustrato, ni voltaje *bias*, con diferentes densidades de potencia aplicada al blanco (4,5, 6,9, 7,3 y 10,1 W/cm<sup>2</sup>) y contenido de nitrógeno promedio de 3,7 %-at. La película obtenida con potencia de 6,9 W/cm<sup>2</sup> presentó

la mayor resistencia al rayado del conjunto de muestras. Las diferencias observadas en el ensayo de rayado pueden ser atribuidas esencialmente a diferencias en el carácter dúctil-frágil de las películas. La mayor ductilidad en las muestras obtenidas correspondió a la muestra obtenida a  $6,9 \text{ W/cm}^2$ , previamente en este capítulo se atribuyó este carácter al adecuado balance entre la energía de los iones (que aumenta con el incremento en la potencia) y el tiempo medio para la termalización de los átomos absorbidos en la película (la cual disminuye al aumentar la tasa de deposición, es decir al aumentar la potencia).

Otro grupo de películas se obtuvieron sin calentamiento externo del sustrato y con diferentes voltajes *bias* aplicados al sustrato (0, -100, -250 y -300 V) y contenido de nitrógeno promedio de 3,9 %-at. las muestras sin voltaje *bias* o con -100 V presentaron mejor desempeño en el ensayo de rayado, mientras que las muestras con voltajes *bias* más intensos (-250 y -300 V) exhibieron delaminación y fractura frágil. Esto se puede asociar al carácter frágil ya observado en los ensayos de indentación, en la literatura se ha reportado para TiN y CrN que la aplicación de voltajes *bias* muy negativos lleva a elevadas tensiones residuales (no medidas en este trabajo) y a agrietamiento y delaminación [105], [127].

## 5. Conclusiones y recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Empleando la técnica de pulverización catódica y a partir de un blanco de acero inoxidable comercial UNS S31603, en atmósfera con diferentes proporciones de Ar + N<sub>2</sub>, fue posible obtener películas de elevada homogeneidad y apropiada adherencia a sustratos de acero inoxidable austenítico. Estas películas presentaron variadas estructuras, propiedades mecánicas y adherencias al sustrato, con la variación individual de uno de los siguientes parámetros de operación al reactor: (i) flujo de nitrógeno gaseoso suministrado, (ii) densidad de potencia aplicada al blanco, (iii) voltaje de polarización o *bias* aplicado al sustrato. Con relación al proceso de obtención de las películas, la estructura de estas, sus propiedades mecánicas (evaluadas por ensayos de indentación) y la adherencia película – sustrato, se pueden establecer las siguientes conclusiones.

#### 1. Conclusiones respecto a la obtención de las películas

1.1. El montaje experimental utilizado permitió obtener películas cristalinas de acero inoxidable con espesor cercano a 3 μm, sin formación de nitruros de cromo, ni desprendimiento espontáneo, que replicaron la composición química del blanco (en muestras obtenidas sin flujo de nitrógeno) o replicaron la fracción de especies metálicas en el blanco (en muestras obtenidas con flujo de nitrógeno), las cuales presentaron apariencia lustrosa, similar a la de un acero inoxidable convencional con pulido metalográfico tipo espejo.

#### 2. Conclusiones respecto a las fases formadas y la absorción de nitrógeno.

2.1. En las películas producidas en modo de operación metálico (para flujos de nitrógeno menores a 2,8 sccm), al aumentar el flujo de nitrógeno, aumentó proporcionalmente el nitrógeno absorbido en solución sólida en la película.

2.2. La relación entre la cantidad de nitrógeno absorbido en la película y el flujo de N<sub>2</sub> en la atmósfera mostró una fuerte dependencia a la condición de operación del reactor. Luego de comparar una condición de operación típica de menor movilidad de adátomos (sin calentamiento externo del sustrato, con potencia aplicada al blanco cercana a 7 W/cm<sup>2</sup>

y sin voltaje *bias* aplicado al sustrato) con una condición de operación típica de mayor movilidad de adátomos (con calentamiento externo del sustrato, con potencia aplicada al blanco cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$  y un voltaje *bias* de  $-250 \text{ V}$ ), para un flujo de nitrógeno igual (en el reactor), la absorción de nitrógeno en la película fue significativamente mayor para la condición asociada a una menor movilidad de adátomos.

- 2.3. La cantidad de nitrógeno absorbido en la película afectó significativamente la proporción de las fases formadas en la película, al aumentar el flujo de nitrógeno desde cero (0) hasta  $11,2 \text{ sccm}$ , se obtuvieron películas con estructura (i) ferrítica (películas sin nitrógeno), (ii) dúplex (austenita + ferrita), (iii) austenita con moderado contenido de nitrógeno (alrededor de  $5 \text{ \%at}$ ), (iv) austenita expandida (con contenidos de nitrógeno entre  $10$  y  $20 \text{ \%at}$ ) y (v) nitruro MN (donde M representa las especies metálicas en igual proporción que en el material de blanco) con contenido de nitrógeno cercano al  $50 \text{ \%at}$ .
- 2.4. Variaciones individuales en la potencia aplicada al blanco (entre  $4,5$  y  $11 \text{ W/cm}^2$ ) o el voltaje *bias* aplicado al sustrato (entre cero y  $-300 \text{ V}$ ), no indujeron variaciones significativas, en la proporción de fases, ni la cantidad de nitrógeno absorbido.

### 3. Conclusiones respecto al comportamiento mecánico de las películas.

- 3.1. Se obtuvieron películas con dureza promedio cercana a  $10 \text{ GPa}$ , la cual es cerca de cuatro veces mayor a la dureza del material del blanco, con módulo de elasticidad promedio cercano a  $200 \text{ GPa}$ , similar al módulo de elasticidad del blanco. La elevada dureza de las películas se asoció a su carácter nanométrico (con tamaño de cristalito promedio cercano a  $12 \text{ nm}$ ). La configuración de un carácter dúctil o frágil dependió considerablemente de la variación de las condiciones de operación del reactor.
- 3.2. En las muestras aleadas con nitrógeno y con estructura monofásica, ya sea austenítica o MN, se observó la pérdida de ductilidad inducida por nitrógeno, pasando de muestras con ductilidad excepcional (austenita con moderado contenido de nitrógeno, alrededor de  $5 \text{ \%at}$ ) a muestras con marcado comportamiento frágil (nitruro MN).
- 3.3. Las muestras libres de nitrógeno presentaron ductilidades moderadas o excepcionales, dependiendo de las condiciones de operación del reactor.
- 3.4. Las muestras dúplex (austenita + ferrita), presentaron ya sea marcada fragilidad o elevada ductilidad, dependiendo de las condiciones de operación del reactor.
- 3.5. De manera general, la condición de operación del reactor que produce mayor movilidad de los adátomos (calentamiento externo del sustrato a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , potencia aplicada al blanco cercana a  $10 \text{ W/cm}^2$  y voltaje *bias* de  $-250 \text{ V}$ ) produjo películas con mayores niveles de ductilidad que las muestras obtenidas en la condición de operación que genera menor



movilidad de los adátomos (sin calentamiento externo del sustrato, potencia aplicada al blanco cercana a  $7 \text{ W/cm}^2$  y sin voltaje *bias* aplicado al sustrato). La mayor ductilidad en las muestras obtenidas en la condición de operación típica de mayor movilidad de los adátomos se atribuyó a un mayor grado de ordenamiento cristalino de estas (comparadas con las obtenidas en condiciones de menor movilidad de adátomos), permitida por mayor movilidad atómica que tiene como resultado el reordenamiento de las estructuras en crecimiento.

3.6. Variaciones individuales en la potencia aplicada al blanco (entre  $4,5$  y  $11 \text{ W/cm}^2$ ) o el voltaje *bias* aplicado al sustrato (entre cero y  $-300 \text{ V}$ ) indujeron significativas variaciones en el carácter dúctil o frágil de las películas, determinándose una densidad de potencia óptima en la que se obtienen películas dúctiles alrededor de  $7 \text{ W/cm}^2$  y un voltaje *bias* óptimo entre cero ( $0$ ) y  $-100 \text{ V}$ .

#### 4. Conclusiones respecto a la adherencia película – sustrato.

4.1. Las películas que presentaron un comportamiento frágil bajo ensayo de indentación Vickers presentaron baja adherencia en ensayos de macroindentación y de rayado, ambos realizados con indentador Rockwell C. Esto se atribuyó a la formación de grietas frágiles y al aumento en la probabilidad de fallo por cohesión, cuando hay grietas preexistentes.

4.2. Algunas películas que presentaron carácter dúctil en ensayos de indentación, exhibieron baja adherencia en rayado, lo que se atribuyó a falla por cohesión película – sustrato. Estas películas presentaron el fenómeno atascamiento-deslizamiento (o *stick and slip* en inglés), dada la combinación de falla por cohesión y deformación predominantemente dúctil. Estas muestras fueron obtenidas en la condición de operación del reactor que involucra intenso voltaje *bias*. Así se atribuyó la baja adherencia de estas películas a elevados niveles de tensiones residuales inducidos por la aplicación de intenso voltaje *bias* ( $-250$ ).

4.3. Los mayores niveles de adherencia se observaron en películas obtenidas sin nitrógeno, o con moderados contenidos de este, presentándose una dependencia en la que, a mayor contenido de nitrógeno, es menor el voltaje *bias* permisible sin inducir falta de cohesión intrínseca.

## 5.2 Recomendaciones

Producir películas adicionales a diferentes proporciones de nitrógeno en la atmósfera buscando establecer con mayor certeza los límites de solubilidad en los diferentes regímenes de estabilidad de fase, ferrita, ferrita + austenita, austenita expandida, austenita + nitruro MN y nitruro MN.

Estudiar el efecto de variaciones en la temperatura del sustrato (con los demás parámetros de operación fijos) en el carácter dúctil – frágil de las películas y su adherencia al sustrato.

Estudiar eventuales parámetros de producción (variado el flujo de nitrógeno, la composición del blanco, el tipo de fuente, entre otros) que permitan elevar el carácter dúctil de las muestras compuestas por austenita expandida.

Estudiar el efecto de adiciones de plata y cobre en la capacidad antibacterial de las películas obtenidas.

Estudiar el efecto de alternar capas de ferrita y austenita en las propiedades mecánicas de películas multicapa.

Realizar ensayos adicionales de desgaste y corrosión como *ball cratering*, desgaste erosivo en medios corrosivos, espectroscopia de impedancia electroquímica y corrosión potenciodinámica, para establecer las condiciones óptimas de producción, buscando películas protectoras ante desgaste y entornos corrosivos.

Estudiar las tensiones internas de las películas producidas para establecer posibles relaciones entre el estado residual de esfuerzos, los parámetros de operación del reactor y el comportamiento de las películas ante ensayos de indentación y rayado.

Estudiar la dureza compuesta (película – sustrato) a partir de ensayos de microindentación Knoop para establecer las contribuciones del conjunto película-sustrato-interfaz en la resistencia a la aplicación de una carga de contacto (indentación).

# A. Anexo: Productos y publicaciones

## Ponencia en congreso

### Title:

New insight into structural and mechanical properties of stainless steel coatings produced by magnetron sputtering.

### 1. Introduction:

Dahlgren grown UNS S30403 (304) stainless steel (SS) films by triode sputtering; they obtained films with hardness values around 600 HV0.2 and mixed BCC plus FCC (Body-centered cubic and Face-centered cubic, respectively) structures. Zhang and Bell produced stainless steel cases with colossal dissolution of nitrogen (so called expanded austenite) by nitriding thermochemical treatment. In that kind of nitriding, steel temperature should be set near 673 K, aiming at both maximizing case growth rate and inhibiting chromium nitride precipitation.

This contribution addresses the production and later structural and mechanical characterization of 316 SS-films,  $\sim 2 \mu\text{m}$  thick, grown by dc magnetron sputtering onto 316 SS-substrates.

### 2. Experimental:

Sputter deposition experiments under gas mixtures containing argon and nitrogen were carried out. Ar gas flux was fixed at 1.2 sccm while  $\text{N}_2$  flux was varied from non- $\text{N}_2$  flux up to 11.2 sccm. Working pressure was near 0.4 Pa. Two set of samples were obtained, one set illustrative of low adatom energy (power density  $7 \text{ Wcm}^{-2}$ , non-external bias voltage and non-external heating) and the other one representative of high adatom mobility (power density  $10 \text{ Wcm}^{-2}$ , -250 V bias voltage and external heating at 573 K). Samples obtained were examined by X-ray diffraction (XRD), analytical scanning electron microscopy and micro- and nano-indentation.

### 3. Results and Discussions

Films with nitrogen contents ranging between  $\sim 0$  and 45 N at-% were obtained; the higher the  $\text{N}_2$  flux the higher the nitrogen content in samples. Nitrogen-free films displayed BCC

structure while nitrogen alloyed films displayed FCC structure. Experiments carried out under N<sub>2</sub>-rich gas atmospheres and substrate heating at 573 K lead to FCC structures composed by FCC-steel solid solution and FCC-chromium nitride. XRD-assessed crystallite sizes ranged between ~ 5 and 30 nm, the higher either the temperature or power density the coarser the crystallites obtained. Hardness values varied between ~ 8 and 15 GPa. A non-monotonic relationship between nitrogen content and hardness was observed. Films with lower nitrogen contents displayed superior adhesion to the substrates, whereas films with higher nitrogen contents displayed impaired adhesion to the substrates. Figure 1 shows SEM micrographs of residual indentation imprints for three samples tested under Knoop hardness test with 2.0 kgf load. Lessened film to substrate adhesion at high nitrogen contents was attributed to film's ductility dip as nitrogen content was increased.

**Presentado en:**

XXXVI Brazilian Congress on Vacuum Applications in Industry and Science, realizado entre el 05 y 09 de septiembre de 2015 en Victoria – Brasil

## Ponencia en congreso

### Título:

Efecto de la adición de nitrógeno en las propiedades mecánicas de películas de acero inoxidable obtenidas por pulverización catódica dc

### Resumen:

Un acero inoxidable austenítico fue modificado revistiéndolo con películas finas del mismo material, con el propósito de mejorar su capacidad de soportar cargas de contacto. Para esto, se realizaron experimentos de pulverización catódica magnetrón en atmósferas gaseosas compuestas de Ar y N<sub>2</sub>, con proporciones crecientes de N<sub>2</sub> de hasta 90 %-volumen. La presión total en la cámara se fijó aproximadamente en 0.4 Pa. Una parte de las muestras se procesó sin calentamiento externo, mientras que otra parte fue calentada a 573 K. El propósito de la investigación fue evaluar el efecto que tienen variaciones en la composición de la atmósfera gaseosa en la capacidad de soportar carga de las muestras revestidas. Se obtuvieron muestras con contenidos de nitrógeno crecientes, desde muestras sin aleación de nitrógeno, hasta muestras con 45 %-atómico de N. Las muestras sin nitrógeno presentaron estructura BCC, las muestras con alrededor de 5 %-atómico de N presentaron estructura dúplex BCC+FCC y las muestras con mayores contenidos de nitrógeno presentaron estructura FCC. El tamaño de los nanocristales en las películas varió entre 5 y 30 nm y la dureza varió entre aproximadamente 8 y 15 GPa. La sinergia entre el endurecimiento por refinamiento de la subestructura y por solución sólida indujo significativa mejora en la capacidad de soportar carga, siempre que el contenido de nitrógeno fuese menor que alrededor de 10 %-atómico. En el caso de muestras con contenidos de nitrógeno mayores que alrededor de 20 %-atómico, por el contrario, la capacidad de soportar carga sufrió grave detrimento.

### Presentado en:

VIII Congreso Internacional de Materiales, realizado entre el 28 y 30 de octubre de 2015 en Paipa – Boyacá

## Artículo

**Title:**

The effects of constrained atomic partitioning among FCC and BCC phases on nitrogen absorption in films that are reactively magnetron-sputtered from an 316L target.

**Abstract:**

In this study, we report on phase fractions and nitrogen distribution among structure components of stainless steel films that are sputter-deposited from an 316L target under Ar + N<sub>2</sub> atmospheres. As N<sub>2</sub> flow rate was increased were obtained samples with the following structures: BCC (N-lean), BCC plus FCC (between 2.0 and 6.0 N at.%), and fully FCC (11.5 N at.% and higher N-contents). Experiments under two different sets of deposition conditions were carried out, where the actual relationship between phase fractions and N<sub>2</sub> flow rate showed differences among the two experimental sets of samples. N-content in the FCC phase in duplex structures varied between 3 and 9 at.%. An equilibrium with constrained atomic partitioning of substitutional species and full atomic partitioning of nitrogen was proposed, with the aim of depicting the structures observed.

**Published in:**

Materials Letters, Volume 206, 1 November 2017, Pages 34-38.

## Artículo

**Title:**

The effect of nitrogen flow rate on the loadbearing capacity from nano- to macro-hardness of austenitic stainless steels magnetron sputtering-coated with stainless steel films.

**Abstract:**

UNS S31603 stainless steel (SS) substrates were covered by reactive magnetron-sputtering with protective SS coatings of the same steel specification. A mechanical characterization study (through nano-, micro- and macro-hardness tests) of samples obtained under two different sputtering conditions and varying the N<sub>2</sub> gas flow rate was carried out. This contribution aimed at appraising the effects of varying the nitrogen flow rate on hardness, elastic modulus, and susceptibility to indentation-induced crack formation of the coated SSs. Nitrogen-free samples displayed body-centered cubic (BCC) films with 9.0-9.4 GPa hardness and 203-206 GPa elastic modulus; while their susceptibility to indentation-induced cracking varied between superior and moderated among the two sets of sputtering conditions studied. Samples alloyed with 4-6 N at-% displayed a predominantly face-centered cubic (FCC) structure, 9.4 GPa hardness, 196-218 GPa elastic modulus, and superior resistance to crack formation. Samples with 11.5-22.0 N at-% were fully composed of the FCC structure, displayed 12.4-15.2 GPa hardness, 188-193 GPa elastic modulus, and moderated resistance to indentation-induced crack formation. Samples with 47.0 N at-% displayed FCC compound nitride structure, for which hardness and elastic modulus were 8.1 GPa and 139 GPa, respectively. These samples displayed hampered resistance to crack formation.

**Estado:**

Aceptado para publicación en Materials Research.

## Artículo

**Title:**

Nitrogen solubility in stainless steel films reactively magnetron sputtered from a 316L target.

**Abstract:**

This contribution reports on the solubility of nitrogen in diverse phase stability domains in stainless steel films obtained by magnetron sputtering dc from a UNS S31603 target, with Ar and N<sub>2</sub> as sputtering gases. The relationship between the N<sub>2</sub>-gas flow rate and average nitrogen absorption was very sensitive to changes in the sputtering conditions. As the N<sub>2</sub> flow rate was increased, samples were obtained with the following structures: fully BCC $\alpha$ , BCC $\alpha$  plus FCC $\gamma$ , fully FCC $\gamma$ , FCC $\gamma$  plus FCC<sub>nitride</sub> and, finally, FCC<sub>nitride</sub>. The solubility of nitrogen in the FCC phase with duplex BCC $\alpha$  plus FCC $\gamma$  structures varied between around 3 N and 9 N at-%. The solubility limit of nitrogen in fully FCC $\gamma$  structures was around 40 N at-%. The maximum nitrogen absorption was near 50 N at-%. The structures observed, as well as the partitioning of nitrogen among the diverse structure components, were straightforwardly correlated to the adatom energy and nitriding potential, with a thermodynamic analysis of lattice stability as a basis.

**Estado:**

En segunda revisión por los pares de la publicación Calphad.



## 6. Bibliografía

- [1] F. I. Alresheedi y J. E. Krzanowski, "The Effects of Ti Additions and Deposition Parameters on the Structural and Mechanical Properties of Stainless Steel-Nitride Thin Films", *Coatings*, vol. 9, núm. 5, p. 329, 2019.
- [2] F. I. Alresheedi y J. E. Krzanowski, "Structure and morphology of stainless steel coatings sputter-deposited in a nitrogen/argon atmosphere", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 314, pp. 105–112, 2017.
- [3] N. Merakeb, A. Messai, y A. I. Ayesh, "Investigation of phase transformation for ferrite-austenite structure in stainless steel thin films", *Thin Solid Films*, vol. 606, pp. 120–126, may 2016.
- [4] C. Pan, L. Liu, Y. Li, y F. Wang, "Pitting corrosion of 304ss nanocrystalline thin film", *Corros. Sci.*, vol. 73, pp. 32–43, ago. 2013.
- [5] T. Li, L. Liu, B. Zhang, Y. Li, y F. Wang, "Crevice corrosion behavior of nanocrystalline stainless steel fabricated by magnetron sputtering in chloride containing solution", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, núm. 7, pp. C354–C361, abr. 2015.
- [6] K. L. Dahm y P. A. Dearnley, "On the nature, properties and wear response of s-phase (nitrogen-alloyed stainless steel) coatings on AISI 316L", *Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl.*, vol. 214, núm. 4, pp. 181–198, 2000.
- [7] P. A. Dearnley y G. Aldrich-Smith, "Corrosion-wear mechanisms of hard coated austenitic 316L stainless steels", *Wear*, vol. 256, núm. 5, pp. 491–499, 2004.
- [8] G. Aldrich-Smith, D. G. Teer, y P. A. Dearnley, "Corrosion-wear response of sputtered CrN and S-phase coated austenitic stainless steel", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 116–119, pp. 1161–1165, sep. 1999.
- [9] T. Li, L. Liu, B. Zhang, Y. Li, y F. Wang, "An investigation on the continuous and uniform thin membrane passive film formed on sputtered nanocrystalline stainless steel", *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 71–83, mar. 2016.
- [10] S. D. Dahlgren, "Equilibrium phases in 304L stainless steel obtained by sputter-deposition", *Metall. Trans.*, vol. 1, núm. 11, pp. 3095–3099, 1970.
- [11] M. Varasteh, K. Parvin, C. Boekema, y K. Porush, "Mössbauer spectroscopy and magnetic properties of copper-304 stainless steel multilayer films", *J. Appl. Phys.*, vol. 87, núm. 9, pp. 6842–6844, may 2000.
- [12] J. P. Eymery, N. Merakeb, P. Goudeau, A. Fnidiki, y B. Bouzabata, "A Mössbauer comparative study of the local environment in metastable 304 stainless steel films depending on the preparation mode", *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 256, núm. 1–3, pp.

- 227–236, ene. 2003.
- [13] X. Zhang, A. Misra, H. Wang, A. L. Lima, M. F. Hundley, y R. G. Hoagland, “Effects of deposition parameters on residual stresses, hardness and electrical resistivity of nanoscale twinned 330 stainless steel thin films”, *J. Appl. Phys.*, vol. 97, núm. 9, p. 094302, may 2005.
- [14] E. Carretero, R. Alonso, y C. Pelayo, “Optical and electrical properties of stainless steel oxynitride thin films deposited in an in-line sputtering system”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 379, pp. 249–258, ago. 2016.
- [15] K. H. Lo, C. H. Shek, y J. K. L. Lai, “Recent developments in stainless steels”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 65, núm. 4–6, pp. 39–104, may 2009.
- [16] C. G. Figueiredo Pina, K. L. Dahm, J. Fisher, y P. A. Dearnley, “The damage tolerance of S-phase coated biomedical grade stainless steel”, *Wear*, vol. 263, núm. 7-12 SPEC. ISS., pp. 1081–1086, sep. 2007.
- [17] R. C. Juang, Y. C. Yeh, B. H. Chang, W. C. Chen, y T. W. Chung, “Preparation of solar selective absorbing coatings by magnetron sputtering from a single stainless steel target”, *Thin Solid Films*, vol. 518, núm. 19, pp. 5501–5504, jul. 2010.
- [18] X. Ma, Q. Wei, N. Liu, y X. Wang, “Preparation and optical properties of Cu/SS-TiON(HMVF)/SS-TiON(LMVF)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> novel solar selective absorbing film”, *Mater. Sci. Eng. Powder Metall.*, vol. 22, núm. 1, pp. 86–93, 2017.
- [19] X. H. Gao, Z. M. Guo, Q. F. Geng, P. J. Ma, y G. Liu, “Microstructure and Optical Properties of SS/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Spectrally Selective Solar Absorber Coating”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, núm. 1, pp. 161–167, ene. 2017.
- [20] S. Fryska y J. Baranowska, “Microstructure of reactive magnetron sputtered S-phase coatings with a diffusion sub-layer”, *Vacuum*, vol. 142, pp. 72–80, ago. 2017.
- [21] T. Suszko *et al.*, “Amorphous FeCrNi/a-C:H coatings with self-organized nanotubular structure”, *Scr. Mater.*, vol. 136, pp. 24–28, jul. 2017.
- [22] U. M. R. Seelam y C. Suryanarayana, “Metallography of Sputter-Deposited SS304+Al Coatings”, *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 2, núm. 5, pp. 287–298, 2013.
- [23] J. Baranowska, S. Fryska, y T. Suszko, “The influence of temperature and nitrogen pressure on S-phase coatings deposition by reactive magnetron sputtering”, *Vacuum*, vol. 90, núm. 1, pp. 160–164, 2013.
- [24] Atlas Steels, *The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels*, núm. August. Atlas Steels Technical Department, 2013.
- [25] M. Metikoš-Huković, R. Babić, Z. Grubač, Ž. Petrović, y N. Lajči, “High corrosion resistance of austenitic stainless steel alloyed with nitrogen in an acid solution”, *Corros. Sci.*, vol. 53, núm. 6, pp. 2176–2183, jun. 2011.
- [26] H. Li, Z. Jiang, Y. Yang, Y. Cao, y Z. Zhang, “Pitting corrosion and crevice corrosion behaviors of high nitrogen austenitic stainless steels”, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, vol. 16, núm. 5, pp. 517–524, oct. 2009.
- [27] Y. X. Qiao, Y. G. Zheng, W. Ke, y P. C. Okafor, “Electrochemical behaviour of high nitrogen stainless steel in acidic solutions”, *Corros. Sci.*, vol. 51, núm. 5, pp. 979–986, may 2009.

- [28] H. Wang y J. A. Turner, "Anodic behavior of high nitrogen-bearing steels in PEMFC environments", *J. Power Sources*, vol. 180, núm. 2, pp. 791–796, jun. 2008.
- [29] D. López, N. Alonso Falleiros, y A. Paulo Tschiptschin, "Effect of nitrogen on the corrosion-erosion synergism in an austenitic stainless steel", *Tribol. Int.*, vol. 44, núm. 5, pp. 610–616, 2011.
- [30] A. P. Tschiptschin, C. M. Garzón, y D. M. Lopez, "Chapter 15 Scratch resistance of high nitrogen austenitic stainless steels", en *Tribology and Interface Engineering Series*, vol. 51, núm. 3, Elsevier, 2006, pp. 280–293.
- [31] Naveena, V. D. Vijayanand, V. Ganesan, K. Laha, y M. D. Mathew, "Evaluation of the effect of nitrogen on creep properties of 316LN stainless steel from impression creep tests", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 552, pp. 112–118, 2012.
- [32] M. Sumita, T. Hanawa, y S. H. Teoh, "Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials - Review", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 24, núm. 6-8 SPEC. ISS., pp. 753–760, 2004.
- [33] Z. Diao, H. Luo, R. Wang, y J. Xiang, "Constitutive Analysis of Stress-Strain Curves of a High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 14, núm. 5 SUPPL. 1, pp. 335–338, sep. 2007.
- [34] M. O. Speidel, "Properties and applications of high nitrogen steels", en *HNS 88 – High Nitrogen Steels*, 1989, pp. 92–96.
- [35] V. G. Gavriliuk y H. Berns, *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1999.
- [36] H. K. Feichtinger y X. Zheng, "Powder metallurgy of high nitrogen steels", *Powder Metall. Int.*, vol. 22, núm. 6, pp. 7–10, 12, 1990.
- [37] B. E. Paton, B. I. Medovar, y V. Y. Saenko, "The Place of Electroslag Technology in Production of Super-High-Nitrogen Steels", *Probl. Spetsialvoy Elektrometallurgii*, vol. 3, núm. 3, pp. 4–13, 1990.
- [38] K. U. Mudali y B. Raj, "Historical evolution of HNS alloys", en *High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications*, K. U. Mudali y B. Raj, Eds. ASM International, 2004, pp. 1–9.
- [39] ASTM International, "A240/A240M-18 Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications". ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 12, 2018.
- [40] J. W. Simmons, "Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 207, núm. 2, pp. 159–169, mar. 1996.
- [41] H. Li, Z. Jiang, M. Shen, y X. You, "High Nitrogen Austenitic Stainless Steels Manufactured by Nitrogen Gas Alloying and Adding Nitrided Ferroalloys", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 14, núm. 3, pp. 64–69, may 2007.
- [42] G. Balachandran, "Developments in the Manufacture of High Nitrogen Stainless Steels", en *High Nitrogen Steels and Stainless Steels: Manufacturing, Properties and Applications*, K. U. Mudali y B. Raj, Eds. ASM International, 2004, pp. 40–93.
- [43] D. L. Williamson, J. A. Davis, y P. J. Wilbur, "Effect of austenitic stainless steel composition on low-energy, high-flux, nitrogen ion beam processing", *Surf. Coatings*

- Technol.*, vol. 103–104, pp. 178–184, 1998.
- [44] M. R. Ridolfi y O. Tassa, "Formation of nitrogen bubbles during the solidification of 16-18% Cr high nitrogen austenitic stainless steels", *Intermetallics*, vol. 11, núm. 11-12 SPEC. ISS, pp. 1335–1338, 2003.
- [45] A. Toro y A. P. Tschiptschin, "Chemical characterization of a high nitrogen stainless steel by optimized electron probe microanalysis", *Scr. Mater.*, vol. 63, núm. 8, pp. 803–806, oct. 2010.
- [46] Z. Yuan, Q. Dai, X. Cheng, K. Chen, y W. Xu, "Impact properties of high-nitrogen austenitic stainless steels", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 475, núm. 1–2, pp. 202–206, feb. 2008.
- [47] F. Shi, L. J. Wang, W. F. Cui, y C. M. Liu, "Precipitation behavior of M<sub>2</sub>N in a high-nitrogen austenitic stainless steel during isothermal aging", *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 20, núm. 2, pp. 95–101, abr. 2007.
- [48] Z. Z. Yuan, Q. X. Dai, X. N. Cheng, y K. M. Chen, "Microstructural thermostability of high nitrogen austenitic stainless steel", *Mater. Charact.*, vol. 58, núm. 1, pp. 87–91, ene. 2007.
- [49] F. Shi, L. Wang, W. Cui, y C. Liu, "Precipitation Kinetics of Cr<sub>2</sub>N in High Nitrogen Austenitic Stainless Steel", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 15, núm. 6, pp. 72–77, nov. 2008.
- [50] V. G. Gavriljuk y H. Berns, "Structure", en *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999, pp. 1–75.
- [51] B. D. Shanina, V. G. Gavriljuk, H. Berns, y F. Schmalt, "Concept of a new high-strength austenitic stainless steel", *Steel Res.*, vol. 73, núm. 3, pp. 105–113, 2002.
- [52] T. H. Lee, C. S. Oh, S. J. Kim, y S. Takaki, "Deformation twinning in high-nitrogen austenitic stainless steel", *Acta Mater.*, vol. 55, núm. 11, pp. 3649–3662, jun. 2007.
- [53] Z. Z. Yuan, Q. X. Dai, X. N. Cheng, K. M. Chen, L. Pan, y a. D. Wang, "In situ SEM tensile test of high-nitrogen austenitic stainless steels", *Mater. Charact.*, vol. 56, núm. 1, pp. 79–83, ene. 2006.
- [54] V. G. Gavriljuk y H. Berns, "Key properties", en *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1999, pp. 135–201.
- [55] H. J. C. Speidel y M. O. Speidel, "Nickel and Chromium High Nitrogen Alloys", en *HNS 2003 - High nitrogen steels*, M. Speidel, C. Kowanda, y M. Diener, Eds. Zürich: Vdf Hochschulverlag an der ETH Zürich, 2003, pp. 101–112.
- [56] H. Li, Z. Jiang, Z. Zhang, B. Xu, y F. Liu, "Mechanical Properties of Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 14, núm. 5 SUPPL. 1, pp. 330–334, sep. 2007.
- [57] W. Wang, S. Wang, K. Yang, y Y. Shan, "Temperature dependence of tensile behavior of a high nitrogen Fe-Cr-Mn-Mo stainless steel", *Mater. Des.*, vol. 30, núm. 5, pp. 1822–1824, may 2009.
- [58] W. Hume-Rothery, "The Interstitial Elements and Boron", en *The Structures of Alloys of Iron: an Elementary Introduction*, 1st Editio., H. M. Finnieston, D. W. Hopkins, y W. S. Owen, Eds. Pergamon, 1966, pp. 135–166.

- [59] J. Feugeas *et al.*, "Estabilidad y microdureza de la austenita expandida en acero DIN WNr 1.4882 nitrurado iónicamente", en *Libro de resúmenes*, Jornadas S., Bariloche: Centro Atómico, 2003, pp. 589–591.
- [60] C. Blawert *et al.*, "Nitrogen and carbon expanded austenite produced by P13", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 136, núm. 1–3, pp. 181–187, 2001.
- [61] H. O. Pierson, "Interstitial Carbides, Structure and Composition", en *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, William Andrew Publishing, 1996, pp. 17–54.
- [62] H. O. Pierson, "Interstitial Nitrides: Structure and Composition", en *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, William Andrew Publishing, 1996, pp. 163–180.
- [63] J. G. Kim *et al.*, "Superior Strength and Multiple Strengthening Mechanisms in Nanocrystalline TWIP Steel", *Sci. Rep.*, vol. 8, núm. 1, p. 11200, dic. 2018.
- [64] H. O. Pierson, "Processing of Refractory Carbides and Nitrides (Powder, Bulk, and Fibers)", en *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, William Andrew Publishing, 1996, pp. 248–275.
- [65] R. R. Caetano, A. R. F. Jr, y C. E. Pinedo, "Formation of Expanded Austenite on Plasma Nitriding a Austenitic Stainless Steel Aisi 316 Grade Astm F138", vol. 63, núm. 1, pp. 143–146, 2010.
- [66] Y. Ueda, N. Kanayama, K. Ichii, T. Oishi, y H. Miyake, "Effect of nitrogen on the plasma (ion)-carburized layer of high nitrogen austenitic stainless steel", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 200, núm. 1–4, pp. 521–524, oct. 2005.
- [67] K. Ichii, K. Fujimura, y T. Takase, "Structure of the Ion-Nitrided Layer of 18–8 Stainless Steel", *Technol. Reports Kansai Univ.*, vol. 27, pp. 135–144, 1986.
- [68] M. . Fewell, D. R. . Mitchell, J. . Priest, K. . Short, y G. . Collins, "The nature of expanded austenite", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 131, núm. 1–3, pp. 300–306, sep. 2000.
- [69] S. Inoue, T. Saeki, H. Uchida, K. Koterazawa, y M. Iwasa, "Effects of ion flux on the properties of dc magnetron-sputtered stainless steel films", *Vacuum*, vol. 66, núm. 3–4, pp. 257–261, ago. 2002.
- [70] X. Zhang, A. Misra, R. K. Schulze, C. J. Wetteland, H. Wang, y M. Nastasi, "Critical factors that determine face-centered cubic to body-centered cubic phase transformation in sputter-deposited austenitic stainless steel films", *J. Mater. Res.*, vol. 19, núm. 6, pp. 1696–1702, jun. 2004.
- [71] G. Terwagne, H. Hody, y J. Colaux, "Structural and quantitative analysis of stainless steel coatings deposited by DC-magnetron sputtering in a reactive atmosphere", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 174–175, núm. 03, pp. 383–388, sep. 2003.
- [72] S. R. Kappaganthu y Y. Sun, "Influence of sputter deposition conditions on phase evolution in nitrogen-doped stainless steel films", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 198, núm. 1-3 SPEC. ISS., pp. 59–63, ago. 2005.
- [73] A. Bourjot, M. Foos, y C. Frantz, "Basic properties of sputtered 310 stainless steel-nitrogen coatings", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 43–44, núm. PART 1, pp. 533–542, dic. 1990.
- [74] J. von Stebut, A. Darbeida, A. Saker, A. Billard, y R. Rezakhanlou, "Optimization of

- the contact mechanical strength of magnetron-sputtered nitrogen-doped AISI 316L physically vapour deposited coatings”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 57, núm. 1, pp. 31–42, abr. 1993.
- [75] K. L. Dahm, A. J. Betts, y P. A. Dearnley, “Chemical structure and corrosion behaviour of S phase coatings”, *Surf. Eng.*, vol. 26, núm. 4, pp. 271–276, may 2010.
- [76] Y. Sun y S. R. Kappaganthu, “Effect of nitrogen doping on sliding wear behaviour of stainless steel coatings”, *Tribol. Lett.*, vol. 17, núm. 4, pp. 845–850, nov. 2004.
- [77] S. R. Kappaganthu y Y. Sun, “Formation of an MN-type cubic nitride phase in reactively sputtered stainless steel-nitrogen films”, *J. Cryst. Growth*, vol. 267, núm. 1–2, pp. 385–393, 2004.
- [78] R. Rezakhanlou, A. Billard, M. Foos, C. Frantz, y J. Von Stebut, “Influence of the intrinsic coating properties on the contact mechanical strength of perfectly adhering carbon-doped AISI 310 PVD films”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 43–44, núm. PART 2, pp. 907–919, dic. 1990.
- [79] X. Zhang *et al.*, “Nanoscale-twirling-induced strengthening in austenitic stainless steel thin films”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, núm. 7, pp. 1096–1098, feb. 2004.
- [80] M. Talea, B. Boubeker, F. Cleymand, C. Coupeau, J. Grilhe, y P. Goudeau, “Atomic force microscopy observations of debonding in 304 L stainless steel thin films”, *Mater. Lett.*, vol. 41, núm. 4, pp. 181–185, nov. 1999.
- [81] J. Colin, F. Cleymand, C. Coupeau, y J. Grilhe, “Worm-like delamination patterns of thin stainless steel films on polycarbonate substrates”, *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 80, núm. 11, pp. 2559–2565, nov. 2000.
- [82] J. P. Eymery y B. Boubeker, “Adhesion and debonding of bcc 304 L steel films”, *Mater. Lett.*, vol. 19, núm. 3–4, pp. 137–142, abr. 1994.
- [83] M. Ohring, “Thin-Film Evaporation Processes”, en *Materials Science of Thin Films: deposition and structure*, Academic Press, 2002, pp. 95–144.
- [84] J. M. Albella Martín, “Depósito mediante pulverización catódica ('Sputtering')”, en *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, J. M. Albella Martín, Ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 147–168.
- [85] M. Ohring, “Discharges, Plasmas, and Ion–Surface Interactions”, en *Materials Science of Thin Films: deposition and structure*, Academic Press, 2002, pp. 145–202.
- [86] D. M. Mattox, “Physical Sputtering and Sputter Deposition (Sputtering)”, en *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, William Andrew Publishing, 2010, pp. 237–286.
- [87] M. Ohring, “Plasma and Ion Beam Processing of Thin Films”, en *Materials Science of Thin Films: deposition and structure*, Academic Press, 2002, pp. 203–275.
- [88] J. A. Thornton, “High Rate Thick Film Growth”, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, vol. 7, núm. 1, pp. 239–260, ago. 1977.
- [89] M. Ohring, “Film Structure”, en *Materials Science of Thin Films: deposition and structure*, Academic Press, 2002, pp. 495–558.
- [90] J. M. Albella Martín, “Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas”, en

- Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, J. M. Albella Martín, Ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 101–124.
- [91] J. S. Scholtz, J. Stryhalski, J. C. Sagás, A. A. C. Recco, M. Mezaroba, y L. C. Fontana, "Pulsed bias effect on roughness of TiO<sub>2</sub>:Nb films deposited by grid assisted magnetron sputtering", *Appl. Adhes. Sci.*, vol. 3, núm. 1, pp. 1–6, 2015.
- [92] M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films: deposition and structure*, Second. San Diego, CA: Academic Press, 2002.
- [93] J. M. Albella Martín, Ed., *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [94] J. Goldstein *et al.*, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*, 3rd ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [95] A. C. Fischer-Cripps, "Contact Mechanics", en *Nanoindentation*, Springer, New York, NY, 2011, pp. 1–19.
- [96] Y. Kim, E. D. Case, y S. Gaynor, "The effect of surface-limited microcracks on the effective Young's modulus of ceramics - Part III Experiments", *J. Mater. Sci.*, vol. 28, núm. 7, pp. 1910–1918, 1993.
- [97] F. Yang y J. C. M. Li, *Micro and nano mechanical testing of materials and devices*. New York: Springer, 2008.
- [98] N. Vidakis, A. Antoniadis, y N. Bilalis, "The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds", *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 143–144, núm. 1, pp. 481–485, dic. 2003.
- [99] VDI - Fachbereich Produktionstechnik und Fertigungsverfahren, "VDI 3198 Coating (CVD, PVD) of cold forging tools". Berlin, p. 8, 1992.
- [100] ASTM International, "C1624-05(2015) Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing". ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 29, 2015.
- [101] S. R. Kappaganthu y Y. Sun, "Studies of structure and morphology of sputter-deposited stainless steel-nitrogen films", *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, vol. 81, núm. 4, pp. 737–744, feb. 2005.
- [102] K. L. Dahm y P. A. Dearnley, "S-phase coatings produced by unbalanced magnetron sputtering", *Proc. 1995 9th Int. Conf. Surf. Modif. Technol.*, vol. 12, núm. 1, pp. 437–454, 1996.
- [103] J. I. Langford y A. J. C. Wilson, "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 11, núm. 2, pp. 102–113, 1978.
- [104] R. Matsubara, M. Sakai, K. Kudo, N. Yoshimoto, I. Hirose, y M. Nakamura, "Crystal order in pentacene thin films grown on SiO<sub>2</sub> and its influence on electronic band structure", *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, vol. 12, núm. 1, pp. 195–201, ene. 2011.
- [105] S. Y. Chun, "Bias voltage effect on the properties of TiN films by reactive magnetron sputtering", *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, núm. 4, pp. 1134–1139, 2010.

- [106] A. Bandopadhyay, A. Banerjee, y T. Debroy, "Nitrogen activity determination in plasmas", *Metall. Trans. B*, vol. 23, núm. 2, pp. 207–214, 1992.
- [107] K. L. Chopra, *Thin Film Phenomena*. New York: McGraw-Hill, 1969.
- [108] D. Cavaleiro, S. Carvalho, A. Cavaleiro, y F. Fernandes, "TiSiN(Ag) films deposited by HiPIMS working in DOMS mode: Effect of Ag content on structure, mechanical properties and thermal stability", *Appl. Surf. Sci.*, vol. 478, núm. October 2018, pp. 426–434, 2019.
- [109] G. P. Zhigal'skii y B. K. Jones, *The physical properties of thin metal films*. CRC Press/Taylor & Francis Group, 2003.
- [110] C. Borri, S. Caporali, F. Borgioli, y E. Galvanetto, "Nitrogen Rich Stainless Steel Coatings Obtained by RF Sputtering Process", 2019, núm. Ciwc, p. 6157.
- [111] J. M. Schneider, C. Rebholz, A. A. Voevodin, A. Leyland, y A. Matthews, "Deposition and characterization of nitrogen containing stainless steel coatings prepared by reactive magnetron sputtering", *Vacuum*, vol. 47, núm. 9, pp. 1077–1080, sep. 1996.
- [112] M. J. Godbole, A. J. Pedraza, J. W. Park, y G. Geesey, "The crystal structures of stainless steel films sputter-deposited on austenitic stainless steel substrates", *Scr. Metall. Mater.*, vol. 28, núm. 10, pp. 1201–1206, may 1993.
- [113] C. M. Garzón y A. A. C. Recco, "Numerical simulation on phase stability between austenite and ferrite in steel films sputter-deposited from austenitic stainless steel targets", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 353, núm. August, pp. 84–92, 2018.
- [114] ASM Handbook Committee, *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys*. ASM International, 1990.
- [115] M. J. Godbole, A. J. Pedraza, L. F. Allard, y G. Geesey, "Characterization of sputter-deposited 316L stainless steel films", *J. Mater. Sci.*, vol. 27, núm. 20, pp. 5585–5590, oct. 1992.
- [116] O. H. Kwon, S. H. Ahn, J. G. Kim, y J. G. Han, "An optimized condition for corrosion protection of type 316L films prepared by unbalanced magnetron sputtering in 3.5% NaCl solution", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 21, núm. 1, pp. 41–44, 2002.
- [117] M. P. Fewell y J. M. Priest, "High-order diffractometry of expanded austenite using synchrotron radiation", *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, núm. 9, pp. 1802–1815, 2008.
- [118] B. Brink, K. Ståhl, T. L. Christiansen, y M. A. J. Somers, "Thermal expansion and phase transformations of nitrogen-expanded austenite studied with in situ synchrotron X-ray diffraction", *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 47, núm. 3, pp. 819–826, 2014.
- [119] D. D. Kumar, N. Kumar, S. Kalaiselvam, R. Thangappan, y R. Jayavel, "Film thickness effect and substrate dependent tribo-mechanical characteristics of titanium nitride films", *Surfaces and Interfaces*, vol. 12, núm. May, pp. 78–85, 2018.
- [120] A. Ruden-Muñoz, E. Restrepo-Parra, y F. Sequeda, "Recubrimientos de CrN depositados por pulverización catódica con magnetron: Propiedades mecánicas y tribológicas", *DYNA*, vol. 82, núm. 191, pp. 147–155, 2015.
- [121] D. G. Morris, "Strengthening mechanisms in nanocrystalline metals", en *Nanostructured Metals and Alloys: Processing, Microstructure, Mechanical Properties and Applications*,



- Woodhead Publishing, 2011, pp. 299–328.
- [122] J. M. Albella Martín, “Aplicaciones mecánicas de los recubrimientos”, en *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*, J. M. Albella Martín, Ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003, pp. 543–569.
- [123] M. Magnuson *et al.*, “Bonding mechanism in the nitrides Ti<sub>2</sub>AlN and TiN: An experimental and theoretical investigation”, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, núm. 19, p. 195127, nov. 2007.
- [124] S. Yu, Q. Zeng, A. R. Oganov, G. Frapper, y L. Zhang, “Phase stability, chemical bonding and mechanical properties of titanium nitrides: A first-principles study”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, núm. 17, pp. 11763–11769, 2015.
- [125] H. Y. Chen, C. J. Tsai, y F. H. Lu, “The Young's modulus of chromium nitride films”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 184, núm. 1, pp. 69–73, jun. 2004.
- [126] J. M. Lackner, W. Waldhauser, L. Major, y M. Kot, “Tribology and micromechanics of chromium nitride based multilayer coatings on soft and hard substrates”, *Coatings*, vol. 4, núm. 1, pp. 121–138, feb. 2014.
- [127] X. Chen, Y. Xi, J. Meng, X. Pang, y H. Yang, “Effects of substrate bias voltage on mechanical properties and tribological behaviors of RF sputtered multilayer TiN/CrAlN films”, *J. Alloys Compd.*, vol. 665, pp. 210–217, 2016.